



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Ottimizzazione di trattamenti superficiali e del processo di laser scribing per film di ZnO

M.L. Addonizio, C. Diletto, M. Della Noce

OTTIMIZZAZIONE DI TRATTAMENTI SUPERFICIALI E DEL PROCESSO DI LASER SCRIBING PER
FILM DI ZNO

M. L. Addonizio, C. Diletto, M. Della Noce
ENEA-UTTP

Settembre 2010

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie avanzate per componenti fotovoltaici innovativi

Responsabile Tema: Paola Delli Veneri, ENEA

Sommario

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introduzione | 3 |
| 2. Ottimizzazione dei trattamenti di Plasma Etching per il superamento delle problematiche legate alla qualità dell'interfaccia ZnO/ p layer | 5 |
| 3. Laser scribing dello ZnO | 9 |
| 4. Appendice - Integrazione monolitica di celle a film sottile: Ottimizzazione banco laser scribing | 14 |

1. Introduzione

Nella tecnologia delle celle solari a film sottile a base di silicio amorfo e/o microcristallino, la necessità di ridurre il tempo ed i costi di deposizione, ha aumentato l'importanza delle strategie di light-trapping che consentono di aumentare la quantità di luce assorbita nel dispositivo con conseguente aumento della corrente di corto circuito. La strategia standard per il confinamento ottico della luce che entra nel dispositivo è sempre stata quella di utilizzare un ossido trasparente e conduttivo (TCO) con una rugosità controllata, depositato su substrato piano attraverso tecniche come la MOCVD che in opportune condizioni di deposizione produce un materiale naturalmente testurizzato.

Pertanto, la scelta appropriata del tipo di ossido metallico, l'ottimizzazione e la stabilità delle sue proprietà ottiche, elettriche, morfologiche e chimiche, lo studio e l'ottimizzazione del processo di produzione di tale materiale diventano fattori strategici per il buon funzionamento di un dispositivo fotovoltaico a film sottile, essendo le prestazioni di quest'ultimo notevolmente influenzate dalla buona qualità del TCO depositato e dalle possibili interazioni chimiche tra TCO e processi di fabbricazione del silicio microcristallino.

Nel corso degli ultimi anni l'uso di ossido di zinco è stato sperimentato quale alternativa all' SnO_2 , rispetto al quale si è rivelato altamente stabile. Inoltre, questo materiale presenta le seguenti caratteristiche peculiari: i) alta stabilità nell'esposizione a plasma di idrogeno nelle successive deposizioni di $\mu\text{-Si:H}$ ed alta stabilità in processi ad alta temperatura, ii) funzione di barriera nei processi di diffusione dei metalli dal substrato, iii) minori costi, iv) inerte rispetto ai layers in crescita.

Un apparato di deposizione chimica da fase vapore (low pressure-metallorganic chemical vapor deposition (LP-MOCVD)) presente nel CR di Portici è stato utilizzato per depositare strati di ZnO:B su substrato di area fino a $30 \times 30 \text{ cm}^2$, partendo da dietilzinco ed acqua come reagenti e diborano come gas drogante. Questa tecnica di deposizione consente di ottenere un materiale naturalmente testurizzato, è idonea a deposizioni su larga area, richiede basse temperature di processo (generalmente inferiori a $200 \text{ }^\circ\text{C}$), ha elevate velocità di crescita ($10\text{-}30 \text{ \AA /sec}$), è un processo "soft" e quindi idoneo alla deposizione di ZnO anche quando esso rappresenta l'ultimo strato depositato del dispositivo. Lo ZnO ottenuto ha alta trasparenza ($T > 82 \%$) e buone proprietà elettriche (Sheet Resistance di circa $6 \text{ } \Omega/\text{sq}$. corrispondente ad una resistività di $1 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}$).

L'attività svolta nella seconda annualità dell'accordo di programma MSE-ENEA ha riguardato lo studio e lo sviluppo di processi di trattamento della superficie del TCO per il superamento delle problematiche legate alla qualità dell'interfaccia tra strato p di silicio amorfo e/o microcristallino e strato di ZnO . L'attività, avente lo scopo di sviluppare moduli prototipali con ZnO come elettrodo frontale è stata svolta attraverso le seguenti fasi:

- Ottimizzazione del processo di plasma etching per il trattamento della superficie dello ZnO al fine di migliorare la qualità dell'interfaccia ZnO/p .
- Laser scribing dello ZnO e caratterizzazione dei tagli.

2. Ottimizzazione dei trattamenti di Plasma Etching per il superamento delle problematiche legate alla qualità dell'interfaccia ZnO/ p layer

Nella realizzazione di celle a base di silicio amorfo e/o microcristallino (a-Si, $\mu\text{-Si}$), un aspetto importante da considerare è la natura dell'interfaccia tra lo ZnO e lo strato p di silicio per assicurare l'ottenimento di celle ad alta efficienza. Infatti l'ossido di zinco, come riportato in numerosi lavori, dà luogo ad un potenziale di barriera quando utilizzato come elettrodo frontale in celle a base di silicio amorfo che determina bassi valori della tensione di circuito aperto (V_{oc}) e del Fill Factor (FF). La causa di questo elevato potenziale di contatto tra lo strato di ZnO e lo strato di silicio drogato p non è ancora ben chiaro; alcuni lo associano all'interazione con l'idrogeno del plasma durante la deposizione dello strato p-a-Si:H, altri alla presenza di acqua non reagita e/o di altre specie chimiche come gruppi $-\text{OH}$, CO_2 , H_2 sulla superficie dei cristalli dell'ossido.

Indipendentemente da quale sia la tecnica di deposizione utilizzata per realizzare film sottili di ossido di zinco, le proprietà di questi ultimi possono essere considerevolmente migliorate ricorrendo a diversi approcci. Alcuni hanno utilizzato strati barriera tra lo ZnO e lo strato p, altri trattamenti di annealing termico o di plasma etching. L'annealing termico è un metodo che permette di modificare le proprietà sia elettriche che strutturali dei film di ZnO, inducendo cambiamenti considerevoli a seguito di desorbimento di ossigeno e/o altre specie, adsorbiti durante e dopo il processo, ai bordi del grano.

Il plasma etching, considerato uno dei metodi più efficaci per modificare le proprietà chimiche e morfologiche delle superfici, nella presente sperimentazione è stato utilizzato per il trattamento delle superfici di film sottili di ossido di zinco. Il plasma etching presenta una serie di vantaggi rispetto ad altre tecniche: uniformità sull'intera area trattata, modifiche superficiali attraverso rimozione chimica o fisica del materiale senza influenzare il bulk, miglioramento dell'adesione, rimozione di contaminanti. Utilizzando specifici gas è infatti possibile migliorare le proprietà superficiali dello ZnO attraverso la rimozione di atomi contaminanti come gruppi $-\text{OH}$ o acqua non reagita, in genere presenti sulla superficie di questi ossidi quando preparati tramite MOCVD. Allo stesso tempo il plasma etching è in grado di modificare anche la morfologia superficiale e, di conseguenza, la rugosità di questo TCO.

I trattamenti di plasma etching sono stati effettuati con un apparato RIE (Reactive Ion Etching), realizzato nei nostri laboratori, operante in radio frequenza. La potenza RF (13,56 MHz) viene applicata ad un elettrodo metallico circolare in camera da vuoto attraverso un matching network. Direttamente sull'elettrodo viene fissato il substrato che viene esposto ad un plasma, prodotto usando un gas, il quale rimuove materiale dalla superficie dell'ossido.

Per la produzione del plasma sono state usate due differenti tipologie di gas: Argon come gas inerte, ossigeno ed anidride carbonica come gas reattivi per valutare il ruolo che il tipo di gas riveste nel meccanismo di rimozione e di conseguenza sulla risultante morfologia superficiale. Sono state effettuate una serie di prove per ottimizzare i parametri del plasma, ossia: pressione, flusso di gas, potenza e durata dell'etching. Si è verificato che effettuando

trattamenti a bassa pressione, del gas utilizzato come specie attiva nel plasma, si ottengono più elevate velocità di rimozione. Si è verificato, inoltre, che la potenza e la durata dell'etching sono i parametri che maggiormente influenzano il processo di rimozione ed hanno lo stesso effetto sulle modifiche superficiali.

La caratterizzazione della morfologia è stata effettuata tramite SEM mentre la rugosità superficiale e le proprietà di scattering (fattore di Haze) sono state studiate mediante AFM e mediante spettrofotometria UV-VIS-NIR rispettivamente.

La Fig. 1 riporta a confronto la morfologia di un film di ZnO "as grown" ed uno sottoposto ad attacco in plasma di Argon. Nell'as grown è visibile la tipica testurizzazione dell'ossido di zinco cresciuto per LP-CVD, che consiste di grani di forma piramidale, che emergono fuori dalla superficie con facce cristallograficamente ben definite e grani di dimensioni medie intorno a 0.2 μm . Tra i grani larghi sono presenti molti grani piccoli che rendono la superficie molto difettata. Il campione sottoposto a trattamento in plasma mostra uno smussamento dei grani sulla superficie e la rimozione dei grani piccoli, tali fenomeni procedono con l'aumentare del tempo di trattamento fino alla scomparsa della struttura del grano con conseguente riduzione della rugosità. Con i differenti tipi di gas si ha lo stesso cambiamento della morfologia superficiale con la differenza che con gas ossidanti come O_2 e CO_2 la velocità di rimozione è più lenta come evidenziato dalle misure sia di rugosità che di scattering ottico.

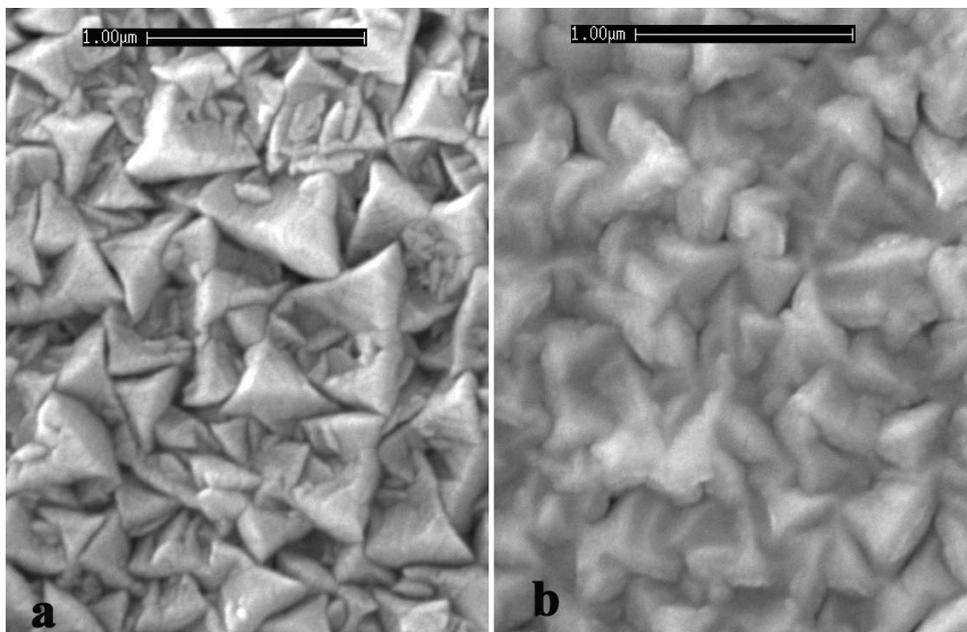


Figura 1: Immagini SEM della superficie di film di ZnO:B depositati per MOCVD: a) film come depositato e b) film sottoposto ad attacco in plasma di argon.

L'attività sperimentale ha quindi previsto la realizzazione di celle solari a film sottile di silicio utilizzando ossido di zinco sottoposto a plasma etching, in

qualità di elettrodo frontale, al fine di valutare l'influenza dei trattamenti superficiali sulle proprietà elettriche del dispositivo fotovoltaico. Film di ossido di zinco sottoposti a trattamenti di plasma etching in differenti ambienti gassosi sono stati utilizzati come elettrodi frontali di celle solari a base di silicio amorfo.

Sulle celle solari a base di silicio amorfo in configurazione pin (area attiva: 1cm^2) sono stati effettuati test di caratterizzazione IV con simulatore solare (Spectrolab X25) in condizioni AM 1.5G.

La Fig 2 mostra a confronto la caratteristica IV di due dispositivi realizzati su ZnO senza e con trattamento in plasma. I parametri elettrici (V_{oc} , J_{sc} , FF e resistenza serie) del dispositivo realizzato su ZnO senza trattamento sono estremamente bassi, l'efficienza risultante è del 6.3 %. Diversamente, i dispositivi realizzati su ZnO trattato con plasma mostrano un significativo miglioramento di tutti i parametri fotovoltaici ottenendo un'efficienza del 9.1%.

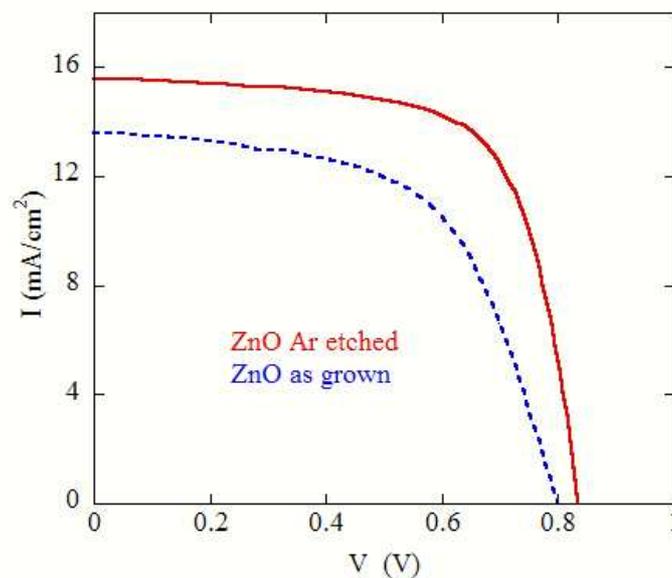


Fig. 2: Caratteristica IV di dispositivi a base di silicio amorfo realizzati su substrati di ZnO senza e con etching della superficie in Ar.

La fig. 3 mostra a confronto le curve IV di dispositivi realizzati su ZnO trattati con differenti tipi di gas di etching (O_2 , CO_2 e Ar) ottenendo quindi differenti morfologie superficiali. Le celle realizzate su substrati con etching in O_2 e CO_2 mostrano FF e J_{sc} più bassi rispetto ai substrati di pari rugosità trattati in Ar. L'utilizzo di gas differenti per il trattamento determinava diverse proprietà superficiali e, di conseguenza, si sono ottenute differenti performance del dispositivo fotovoltaico finale in termini di parametri fotovoltaici.

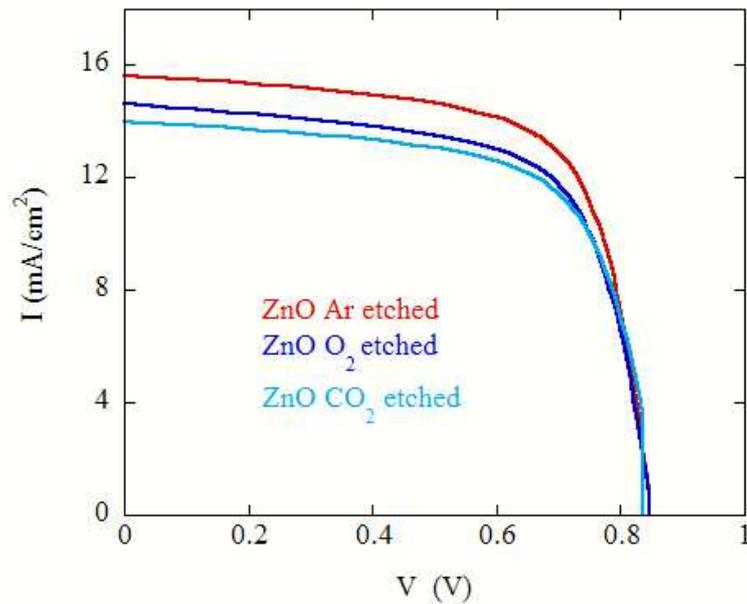


Fig. 3: Caratteristica IV di dispositivi a base di silicio amorfo realizzati su substrati di ZnO sottoposti ad etching in plasma di gas differenti.

L'attività sperimentale svolta sui trattamenti di plasma etching ha individuato nell'argon la migliore sorgente gassosa per questi trattamenti. In particolare, il plasma in Ar avendo una velocità di rimozione più elevata produce una riduzione maggiore della rugosità all'aumentare del tempo di etching, inoltre, i campioni esposti al plasma in Ar mostrano un cambiamento della superficie consistente in uno smussamento anisotropo dei grani superficiali che si rivela come la miglior superficie da usare come elettrodo frontale avendo una più ridotta barriera di contatto.

Infine i risultati ottenuti mostrano che il miglioramento dei parametri fotovoltaici dipende prevalentemente dall'efficacia dello smussamento della superficie dello ZnO attraverso il processo di plasma etching e solo in piccola misura dalla natura chimica dell'interazione plasma /ZnO e del tipo di gas di etching.

3. Laser scribing dello ZnO

L'elemento base con cui si realizza un campo fotovoltaico è rappresentato dal modulo. Il processo di fabbricazione di moduli fotovoltaici integrati a film sottile a base di silicio amorfo e/o microcristallino, prevede la realizzazione di diverse celle, su uno stesso substrato, interconnesse in serie tra di loro per aumentare le caratteristiche elettriche del modulo stesso. L'interconnessione in serie di ogni cella con quella adiacente avviene attraverso il contatto tra l'elettrodo frontale della prima cella con l'elettrodo posteriore della cella successiva. L'intero processo di fabbricazione di moduli fotovoltaici integrati a base di silicio prevede tre processi di laser scribing: taglio laser del TCO, taglio laser della struttura p-i-n e taglio laser del contatto posteriore (vedi appendice). Le differenti proprietà termo-ottiche che caratterizzano ogni singolo strato richiedono condizioni di processo differenti per ognuno di essi e, poiché gli strati depositati sono molto sottili, il grado di selettività di ogni taglio deve essere molto elevato.

Nella presente sperimentazione è stato condotto uno studio riguardante il processo di laser scribing dell'elettrodo trasparente e conduttivo (ossido di zinco drogato boro, ZnO:B) al fine di ottimizzare le condizioni del processo di taglio. Il laser utilizzato è della Coherent mod. Vector 3000 del tipo Nd:YVO₄ (Neodimio:Vanadato), operante in TEM₀₀, con lunghezza d'onda pari a 1064 nm. Il taglio viene eseguito effettuando una incisione, di opportuna larghezza, sul film da tagliare mediante un fascio laser fortemente focalizzato. Si utilizzano laser pulsati che producono uno spot circolare per singolo colpo, la cui sovrapposizione origina l'incisione voluta. Il campione viene fatto scorrere sotto la testa laser grazie ad un sistema di tavole motorizzate xy il cui movimento è controllato tramite un pc. Il taglio viene eseguito in configurazione back, entrando con il fascio laser dalla parte del vetro invece che frontalmente, evitando così sia l'azione meccanica della pressione di radiazione, che potrebbe dar luogo a fenomeni di "swelling", sia per contenere l'accumulo indesiderato di materiale evaporato.

Il meccanismo di scribing del TCO caratterizzato da un basso valore di coefficiente di assorbimento, è basato sull'assorbimento di elettroni liberi causato dagli atomi del drogante. Questo assorbimento dà luogo ad un aumento di temperatura che permette un'ulteriore generazione di elettroni (generazione termica) e, quindi, un aumento dell'assorbimento stesso provocando, in definitiva, la rimozione termica del materiale.

Le condizioni operative del laser scribing utili per la formazione dei fori (di seguito denominati spot), devono essere ricercate tenendo conto dei differenti parametri da ottimizzare:

- distanza tra il piano focale della lente ed il piano della superficie dello strato da tagliare (defocus distance f o altezza del fuoco)
- densità di potenza
- velocità di avanzamento del campione
- intensità di corrente relativa al laser
- frequenza di ripetizione (repetition rate).

Tale ottimizzazione, tuttavia, non risulta semplice poiché i parametri sopra citati dipendono fortemente dalle caratteristiche termiche del materiale su cui si intende effettuare il taglio; inoltre, risulta particolarmente importante

ricercare quelle condizioni di scribing che consentono di ottenere un valore di densità di potenza (definita come rapporto tra la potenza del fascio laser e l'area della sezione trasversale del fascio) adeguato per i tagli richiesti. La determinazione della densità di potenza e, corrispondentemente della fluenza (definita come rapporto tra l'energia trasportata dal fascio e l'area della sezione trasversale del fascio), è stata effettuata prendendo in considerazione il valore del diametro effettivo dello spot originato durante il taglio indipendentemente da quelle che sono le proprietà ottiche e termiche del materiale processato.

Nella tipologia di sistema laser utilizzata, la distribuzione spaziale della densità di potenza (detta anche irradianza) è di tipo gaussiano: questo implica che la stessa densità di potenza sia maggiormente concentrata intorno all'asse del fascio consentendo di raggiungere, a parità di potenza del fascio, valori di picco di irradianza estremamente elevati. Il calcolo della potenza di picco e, quindi, della densità di potenza e della fluenza, è stato effettuato sfruttando le espressioni analitiche di seguito riportate:

$$\text{Potenza di picco} \quad P_P = \frac{P_M}{R_P A_P}$$

$$\text{Irradianza massima} \quad I_{Max} = \frac{P_P}{\pi \left(\frac{w}{2} \right)^2}$$

$$\text{Fluenza massima} \quad F_{Max} = I_{Max} A_P$$

in cui l'ampiezza dell'impulso A_P è un dato caratteristico della strumentazione in uso (pari a 6 ns), la potenza media P_M e la repetition rate R_P sono valori stabiliti in fase di taglio ed, infine, w rappresenta il raggio dello spot realizzato durante il taglio. La relazione tra la potenza media in uscita dalla testa laser e l'intensità di corrente è riportata in figura 4.

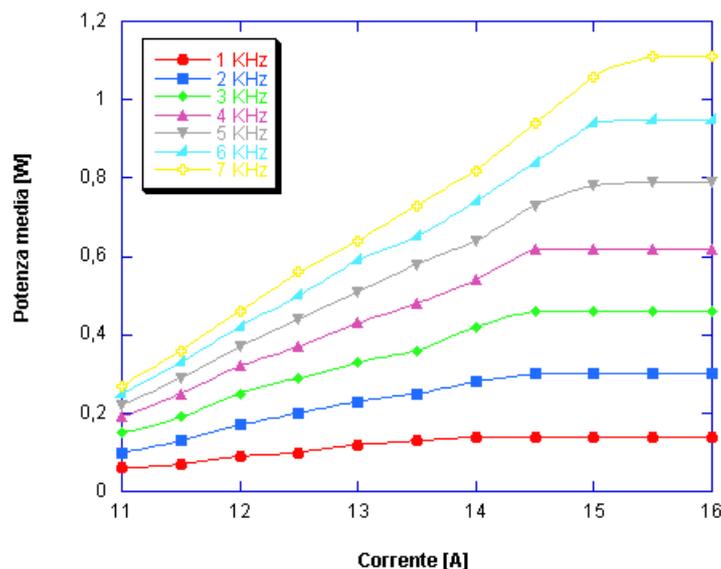


Fig. 4: Potenza media in uscita in funzione dell'intensità di corrente per valori parametrici della repetition rate.

È noto che la velocità di avanzamento del campione e la frequenza di ripetizione sono tra loro correlate: conoscendo la dimensione di ogni singolo spot, le due variabili sopra citate possono essere settate in modo tale da poter ottenere un taglio continuo. In pratica, è possibile sfruttare la relazione di seguito riportata per avere una sovrapposizione degli spot (overlap) che sia adeguata per la qualità di taglio ricercata:

Dimensione dello spot > velocità di avanzamento/repetition rate

La velocità di avanzamento (o di taglio) rappresenta la massima velocità che consente di ottenere un lembo tagliato di buona qualità. In generale questa velocità è pochi punti percentuali più bassa della massima velocità di taglio, cioè della velocità in corrispondenza della quale non si ha il completo distacco dei due lembi. La velocità di taglio è comunque funzione dello spessore da tagliare e diminuisce all'aumentare di quest'ultimo. È noto, inoltre, che all'aumentare della potenza aumenta la velocità di taglio e lo spessore massimo che può essere tagliato. L'incremento di velocità che si riesce ad ottenere è pressoché lineare con la potenza del fascio. Tuttavia, nel taglio laser, la grandezza su cui si deve agire per ottenere dei netti miglioramenti di processo non è tanto la potenza del fascio quanto la densità di potenza. Quest'ultima grandezza, per un fascio focalizzato, dipende dalla potenza della sorgente, dalla qualità del fascio e dalla lunghezza focale della lente. Per avere una elevata irradianza è quindi necessario avere una sorgente di elevata potenza ma non solo: la sorgente deve generare un fascio di elevata qualità ed è necessario che si utilizzi una lente focale corta compatibilmente con lo spessore da tagliare. Infine, l'altezza del fuoco, intesa come quota in cui viene posizionato il fuoco del fascio rispetto alla superficie da tagliare, varia a seconda del meccanismo di taglio. Tuttavia, una volta fissata, è necessario che rimanga costante e, quindi, la distanza tra pezzo e testa di taglio deve rimanere invariata.

Alla luce di quanto esposto sono stati eseguiti una serie di tagli laser sull'ossido di zinco drogato boro variando, in maniera opportuna, i diversi parametri di processo. Tagli eseguiti aumentando l'intensità di corrente si presentano differenti sia in termini di larghezza che di profondità del taglio, è possibile notare un graduale aumento di queste grandezze all'aumentare di I, come riportato nella seguente tabella.

| Intensità corrente I (A) | Frequenza ripetizione Rr (Hz) | Velocità avanzamento V (mm/s) | Altezza fuoco f (mm) | Larghezza taglio (µm) | Profondità taglio (µm) |
|-------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 10,75 | 5000 | 80 | 0,80 | NO CUT | NO CUT |
| 11,00 | 5000 | 80 | 0,80 | NO CUT | NO CUT |
| 11,50 | 5000 | 80 | 0,80 | 24 | 1,9 |
| 12,00 | 5000 | 80 | 0,80 | 35 | 2,0 |
| 12,50 | 5000 | 80 | 0,80 | 42 | 2,0 |
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,80 | 43 | 2,0 |
| 13,25 | 5000 | 80 | 0,80 | 43 | 2,1 |
| 13,50 | 5000 | 80 | 0,80 | 52 | 2,2 |

Tabella I: Valori adottati per i tagli laser eseguiti al variare dell'intensità di corrente.

L'analisi effettuata tramite microscopio ottico ha evidenziato la presenza di tagli caratterizzati da bordi paralleli ed una zona termicamente alterata piuttosto ridotta; anche il fenomeno di "swelling" risulta assente. Per intensità di corrente pari a 13.00 A è stata valutata una densità di potenza massima pari a $2.24 \cdot 10^9$ W/cm² ed una fluenza massima pari a 13.44 J/cm². Tuttavia, queste condizioni di taglio non risultano adeguate per rimuovere completamente il film. Prove eseguite a valori ancora più elevati di intensità di corrente (maggiore di 14.00 A) portano a tagli molto più irregolari in cui la profondità di penetrazione del fascio risulta maggiore dello spessore del film (pari, in tal caso, a 2.3 µm) con conseguente danneggiamento del substrato di vetro.

| Intensità corrente I (A) | Frequenza ripetizione Rr (Hz) | Velocità avanzamento V (mm/s) | Altezza fuoco f (mm) | Larghezza taglio (µm) | Profondità taglio (µm) |
|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 13,00 | 1000 | 80 | 0,80 | 35 | 0,95 |
| 13,00 | 2000 | 80 | 0,80 | 35 | 2,20 |
| 13,00 | 3000 | 80 | 0,80 | 35 | 2,20 |
| 13,00 | 4000 | 80 | 0,80 | 37 | 2,30 |
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,80 | 37 | 2,30 |
| 13,00 | 6000 | 80 | 0,80 | 45 | 2,35 |
| 13,00 | 7000 | 80 | 0,80 | 47 | 2,35 |

Tabella II: Valori adottati per i tagli laser eseguiti al variare della frequenza di ripetizione.

L'influenza della frequenza di ripetizione sulla qualità del taglio è riportata in tabella II. Si nota, anche in tal caso, un graduale aumento sia della larghezza che della profondità del taglio all'aumentare della repetition rate ed ancora, un aumento della percentuale di overlap all'aumentare di questo parametro (fig. 5).

Basse frequenze di ripetizione conducono, infatti, a tagli in cui gli spot risultano completamente separati; la sovrapposizione di questi ultimi risulta pari al 70% nel caso in cui si utilizzi una repetition rate di 7000 Hz.



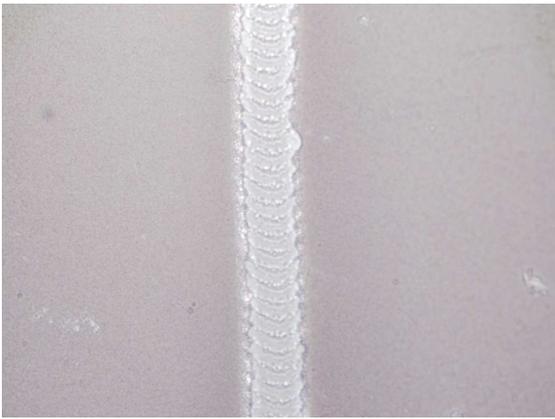
Fig. 5: Aumento graduale della sovrapposizione degli spot all'aumentare della frequenza di ripetizione (1000 Hz, 4000 Hz, 7000 Hz). I tagli sono stati eseguiti utilizzando una intensità di corrente pari a 13.00 A, una velocità di avanzamento pari a 80 mm/s e un'altezza del fuoco pari a 0.80 mm.

Altro parametro preso in considerazione è rappresentato dall'altezza del fuoco. In particolare, le prove eseguite hanno messo in evidenza che tra tutte le variabili di processo considerate, la defocus distance rappresenta certamente quello più critico: sono infatti sufficienti anche piccolissime variazioni (dell'ordine di qualche millimetro) di tale grandezza per ottenere tagli completamente differenti a parità di tutte le altre condizioni. Si è visto, ad esempio, che valori elevati dell'altezza del fuoco (>0.88 mm) possono dar luogo ad un danneggiamento del substrato di vetro anche utilizzando bassi valori sia di repetition rate che di intensità di corrente. Al contrario, i tagli eseguiti utilizzando bassi valori di defocus distance (<0.72 mm) non danno origine ad alcuna rimozione del materiale anche se risulta possibile osservare "linee di frattura" sulla superficie del TCO. Tale fenomeno viene imputato a meccanismi di stress indotti dai gradienti termici e, quindi, al di sotto di determinati valori di f e di densità di potenza, il materiale non risulta rimosso. In tabella III sono riportati i parametri relativi ai tagli eseguiti sullo ZnO:B al variare dell'altezza del fuoco e mantenendo tutti gli altri valori costanti. È possibile notare una graduale riduzione sia della larghezza che della profondità di taglio all'aumentare di f . Il taglio ottenuto con un'altezza di fuoco pari a 0.86 mm risulta caratterizzato da una profondità di $2.3\ \mu\text{m}$ (pari allo spessore del film) ed una larghezza di $36\ \mu\text{m}$. La densità di potenza massima utilizzata è pari a $3.34 \cdot 10^9\ \text{W}/\text{cm}^2$ ed una fluenza massima pari a $20\ \text{J}/\text{cm}^2$. Inoltre, attorno alla regione da cui il materiale è stato rimosso, non si è apprezzato alcun rigonfiamento (swelling) ed il vetro sottostante non è risultato essere danneggiato.

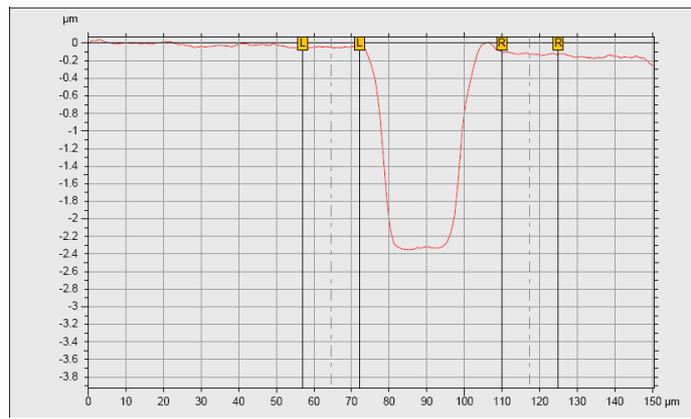
| Intensità corrente I(A) | Frequenza ripetizione Rr (Hz) | Velocità avanzamento V (mm/s) | Altezza fuoco f (mm) | Larghezza taglio (μm) | Profondità taglio (μm) |
|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,88 | 40 | 2,4 |
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,86 | 36 | 2,2 |
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,84 | 34 | 2,1 |
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,82 | 35 | 2,1 |
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,80 | 35 | 2,0 |
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,78 | 34 | 2,0 |
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,76 | 34 | 2,0 |
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,74 | 32 | 2,0 |
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,72 | 30 | 1,95 |
| 13,00 | 5000 | 80 | 0,70 | No Cut | No Cut |

Tabella III: Valori adottati per i tagli laser eseguiti variando l'altezza del fuoco.

Nelle figure 6a e 6b sono riportati, rispettivamente, la morfologia del taglio ottenuto ad una defocus distance pari a 0.86 mm ed il profilo dello scavo determinato al profilometro.



a)



b)

Fig. 6: Morfologia di un taglio laser ottimizzato dello ZnO:B (a) e relativo profilo (b). Le condizioni di taglio usate sono: intensità di corrente di 13.00 A, frequenza di ripetizione di 5000 Hz, velocità di avanzamento di 80 mm/s e defocus distance di 0.86 mm.

Il taglio ottenuto in queste condizioni di back-scribing presenta un isolamento elettrico di circa 30 M Ω e può essere considerato selettivo.

Si ritiene che ulteriore sperimentazione sia necessaria per ottenere tagli di ampiezza inferiore in modo da massimizzare l'area attiva e, quindi, la resa dei moduli.

4. APPENDICE

Integrazione monolitica di celle a film sottile: Ottimizzazione banco laser scribing

L'obiettivo previsto nell'accordo di programma MSE in oggetto riguarda l'ammodernamento di un apparato di laser scribing per la realizzazione di moduli fotovoltaici a film sottile. L'apparato in questione è in dotazione al centro di Portici da circa 20 anni, con il quale sono stati realizzati in precedenza moduli sperimentali di eccellenza. L'intervento di ammodernamento previsto è consistito nella sostituzione di alcune parti obsolete il cui funzionamento pregiudicava in modo inaccettabile le prestazioni dell'apparato stesso. In particolare sono state sostituite la coppia di tavole motorizzate, la sorgente laser nel verde ed il portacampioni. Per meglio comprendere le specificità dell'intervento e le specifiche delle parti acquisite, segue una descrizione sia del processo di laser scribing per film sottili che dell'apparato di laser scribing. Saranno infine descritte le varie parti acquisite secondo le specifiche.

Vi sono attualmente 4 principali tecnologie fotovoltaiche a film sottile basate su: silicio, CIS, CIGS e CdTe. Per ciascuna di queste tecnologie il laser patterning è un processo critico ma necessario per produrre un'integrazione monolitica di celle in pannelli a larga area, con superfici di dimensioni anche maggiori di 1 m^2 . Considerando infatti che l'intensità della radiazione solare è di circa 1 kW/m^2 , una cella di 1 m^2 con efficienza del 10%, può produrre una potenza di 100W in energia elettrica e con un tipico voltaggio in uscita dell'ordine di 1V (a-Si:H) corrisponde una corrente dell'ordine di 100 A ed oltre. Tale corrente non è supportabile dallo strato di ossido trasparente conduttivo tipicamente utilizzato come uno degli elettrodi in quanto troppo sottile e quindi troppo resistivo. La soluzione convenzionale consiste nel suddividere l'intera area attiva in più aree di eguale dimensione, individuando cioè celle ad area più piccola da connettere in serie, come mostrato in fig. A.1, riducendo quindi la corrente ed aumentando la tensione dell'intero dispositivo a parità di potenza.

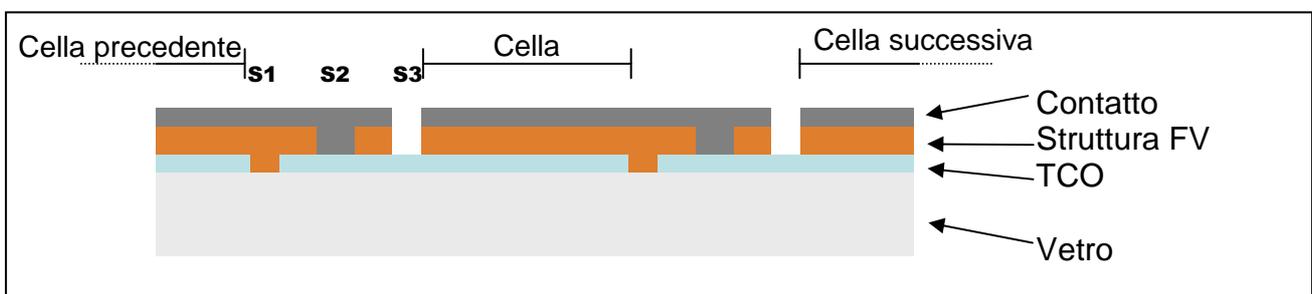


Fig. A.1 Interconnessione in serie

L'interconnessione standard per le celle a film sottile consiste in un patterning a 3 passi, dove per patterning si intende un processo di creazione di un solco in uno o più strati ben definiti. La prima incisione (scribe S1) serve a dividere lo strato conduttivo depositato sul vetro, tipicamente spesso circa 500 nm, in regioni elettricamente isolate. La seconda incisione (S2), operata sullo

strato semiconduttore successivamente depositato con spessore tipico di qualche micron, crea la via di interconnessione attraverso la quale lo strato finale conduttivo (elettrodo top) contatta l'elettrodo sottostante. La terza incisione (S3) sull'elettrodo top serve ad isolare le celle e quindi a completare la fabbricazione in una struttura interconnessa in serie. Come mostrato in fig. 1, tra celle adiacenti viene a crearsi una zona inattiva e quindi è obiettivo primario ridurre al massimo tale area in modo da minimizzare la conseguente perdita di prestazione del dispositivo fotovoltaico. Il patterning viene ripetuto tipicamente ogni centimetro circa, dove la larghezza dei solchi è dell'ordine di qualche decina di micron e la zona inattiva è tipicamente di qualche centinaio di micron. E' ovvio che la rimozione di materiale attraverso lo scribing deve essere altamente selettiva per non danneggiare gli strati adiacenti, cosa che comporta una certa criticità visti gli spessori sottili dei vari film che concorrono alla struttura complessiva.

L'interconnessione ottimale deve presentare una bassa resistenza serie ed un'alta resistenza di shunt al fine di non compromettere l'efficienza di conversione del dispositivo finale. Ad esempio, residui di materiale semiconduttore lasciati nello scribing S2 o un danneggiamento del TCO possono creare resistenze serie inaccettabili, così come cortocircuiti diffusi possono verificarsi grazie alla presenza di micro ponti elettrici occasionali creati durante gli scribe di isolamento S1 e S3, con conseguente diminuzione della resistenza di shunt del dispositivo fotovoltaico. Poiché la distanza tra i solchi S1 e S3 è tipicamente di qualche centinaio di micron e la larghezza di una cella è intorno a 10 mm, risulta necessario realizzare i solchi con precisione e risoluzione.

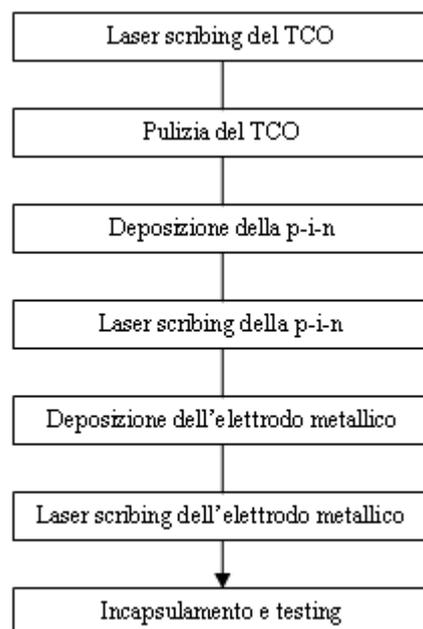


Fig. A.2: Schema a blocchi del processo di fabbricazione di moduli fotovoltaici integrati.

Laser Scribing

La tecnologia che attualmente offre la migliore soluzione alle specifiche richieste per la creazione di solchi ottimali è quella basata sul laser scribing (o ablazione via laser), sicuramente più affidabile, in termini di qualità e velocità di esecuzione, rispetto alle tecnologie basate su processi meccanici. Il processo consiste nell'utilizzo di una sorgente laser che emette impulsi di breve durata ad una certa frequenza di ripetizione, il cui fascio viene concentrato sul campione che viene fatto scorrere ad una velocità legata alla frequenza di ripetizione stessa. L'impulso laser viene assorbito selettivamente dal materiale da incidere grazie alla specifica lunghezza d'onda alla quale oscilla la radiazione laser e l'energia viene rapidamente convertita in energia termica e meccanica comportando la formazione di plasma ed espulsione di materiale, in termini di elettroni, ioni, atomi neutri e molecole che si espandono nel volume circostante. Il materiale viene espulso tramite vari processi: può ad esempio sublimare o può staccarsi grazie alla formazione di stress meccanico impulsivo (spallation) o addirittura per esplosione (Coulomb explosion), nel caso di materiali elettricamente resistivi, dovuto all'improvvisa repulsione elettrostatica di ioni positivi superficiali. Tutta l'energia dell'impulso viene assorbita in un volume determinato dalle dimensioni del fascio (spot size) e dalla profondità di penetrazione della radiazione: generalmente, maggiore è la lunghezza d'onda e maggiore è la profondità di penetrazione. Si crea quindi un buco nel materiale per ogni singolo impulso, la sovrapposizione dei quali determina la struttura del solco coordinando opportunamente il tasso di ripetizione degli impulsi e la velocità di scorrimento del campione. Il processo di ablazione via laser, se non ottimizzato, può però indurre una serie di difetti nei solchi quali scabrosità ai bordi, distaccamento del film, micro fratture ed altri tipi di danni termici superficiali che possono degradare significativamente l'efficienza di conversione di una cella. L'ottimizzazione consiste nel trovare la migliore combinazione dei vari parametri, come l'energia e la durata del singolo impulso, spot size e divergenza del fascio laser, frequenza di ripetizione impulsi e velocità di scorrimento, geometria del sistema di movimentazione del campione.

La scelta della lunghezza d'onda della sorgente laser è dettata principalmente dal tipo di materiale da incidere, o meglio dal suo spettro di assorbimento. Viene ad esempio tipicamente utilizzata una sorgente a Nd:YAG, oscillante a 1064nm, per incidere lo strato TCO (trasparente nel visibile). I laser a Nd:YAG e sue varianti sono tra le sorgenti a stato solido più diffuse ed affidabili. L'incisione degli strati semiconduttori e dei contatti metallici, tipicamente in argento o alluminio, è efficientemente realizzata mediante sorgenti nel visibile, come ad esempio quelle basate sulla seconda armonica del Nd:YAG, oscillante cioè a 532nm corrispondente alla metà della lunghezza d'onda 1064nm. Vi sono anche altre tecnologie emergenti, basate su laser ad impulsi ultracorti (5fs – 50ps) nel vicino UV che operano incisioni basate su processi non termici, quali l'esplosione di Coulomb o cambiamenti ultrarapidi di fase solido-plasma. La possibilità di operare in regime non termico comporta notevoli vantaggi sui difetti indotti dalla propagazione del calore a seguito dell'assorbimento di un impulso laser, a fronte però di un costo maggiore derivato dalla particolarità della sorgente laser.

Banco di laser scribing: caratteristiche

Nella figura seguente è illustrato lo schema semplificato dell'apparato di laser scribing in dotazione al centro Enea di Portici, dove sono indicati in grigio i componenti interessati all'upgrade dell'apparato stesso. Esso è composto da una doppia stazione di scribe, ciascuna individuata dalla relativa sorgente laser.

La coppia di tavole motorizzate XY è fissata su di un tavolo in granito, abbastanza pesante in modo da contenere accettabilmente le possibili vibrazioni meccaniche durante la fase di scribing. Su di esse è montato un portacampioni che può alloggiare substrati di area massima pari a 30 X 30 cm².

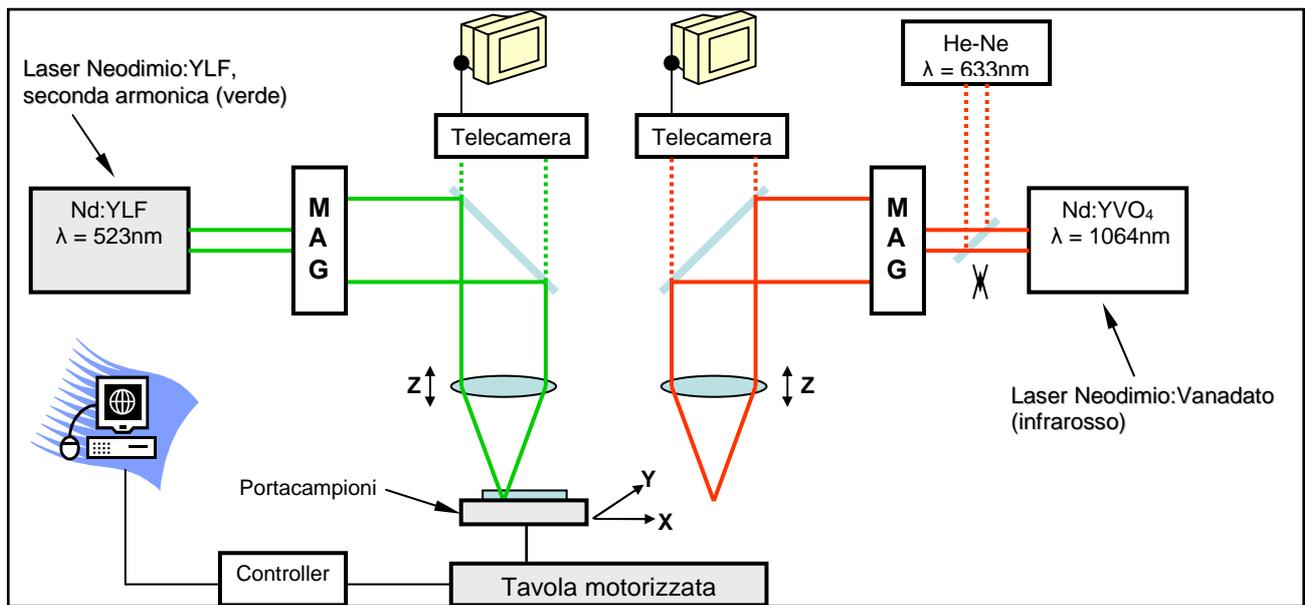


Fig. 2 Schema dell'apparato di laser scribing

Le escursioni massime di movimentazione sono di 60cm e 40cm nelle direzioni X ed Y rispettivamente, dove la maggiore escursione nella direzione X serve a collocare alternativamente il campione sotto la postazione di scribing richiesta. La coppia è interfacciata ad un PC tramite il rispettivo driver controller ed è gestibile tramite software dedicato che permette anche di creare traiettorie curve, oltre che ad impostare velocità di scorrimento, posizione etc.

Le sorgenti laser per lo scribing e le relative ottiche di focaggio sono alloggiare su di una struttura metallica, solidale ed allineata con il tavolo di lavoro. Un'ulteriore fascio laser ad He-Ne, oscillante a 633nm (rosso), serve come puntamento: esso è infatti allineato con il fascio infrarosso (invisibile) ma mutuamente esclusivo grazie ad uno specchio mobile. Il fascio in uscita alla sorgente, dal diametro di circa mezzo millimetro, viene prima magnificato da un beam expander (MAG) di un fattore 10x e 6x rispettivamente per l'infrarosso e per il verde, e poi inviato in un ottica di focaggio per ottenere il diametro richiesto del fascio in prossimità del campione da incidere. Ciascuna ottica di focaggio è alloggiata su di una coppia di slitte micrometriche, in direzione XY, in modo da poter agevolmente allineare il fascio centrandolo nell'obiettivo. Un'ulteriore slitta micrometrica, con

accuratezza di posizione di 5μ , muove l'obiettivo in direzione Z in modo da collocare il punto focale nella posizione richiesta rispetto alla superficie del campione da incidere. L'accuratezza della posizione Z è cruciale in quanto il fascio laser, fortemente foceggiato con un fattore di oltre 100x rispetto all'ingresso nella relativa ottica, presenta un'elevata divergenza e quindi lo spot size aumenta rapidamente lungo la direzione di propagazione rispetto al suo minimo w_0 (waist). Per meglio comprendere questo aspetto si consideri che il diametro del fascio viene convenientemente individuato come quello per il quale l'intensità del fascio vale $1/e^2$ rispetto al massimo: tipicamente le sorgenti laser oscillano sul cosiddetto modo trasverso TEM_{00} per il quale il profilo spaziale di intensità è una superficie gaussiana del tipo $\exp(-x^2-y^2)$. Lungo la direzione di propagazione la gaussiana si allarga ed asintoticamente il diametro segue un aumento lineare in funzione di z per il quale è quindi possibile definire convenientemente la divergenza θ_0 del fascio stesso: $\tan(\theta_0)=\lambda/\pi w_0$, dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione laser nel vuoto ed una divergenza tipica è dell'ordine di qualche mrad. Un ulteriore parametro utile è rappresentato dalla lunghezza di Rayleigh Z_R per la quale lo spot size aumenta di un fattore $\sqrt{2}$ rispetto al waist ed è data da $Z_R=\pi w_0^2/\lambda$. L'allargamento del fascio lungo la direzione di propagazione comporta una diminuzione di intensità a parità di potenza; ciò può comportare che il fascio risulti inefficace nell'incisione se il waist si trovasse sufficientemente distante dal campione e quindi è necessaria una regolazione fine della sua posizione. Questo aspetto impone inoltre che il piano sul quale è alloggiato il campione da incidere, ovvero quello determinato dagli assi di movimento XY della coppia di tavole motorizzate, debba essere perpendicolare alla direzione Z del fascio laser. Considerando la dimensione massima di un campione, ovvero un quadrato di lato 30cm, la differenza di quota in direzione Z per gli estremi di un lato (tilt) non deve superare qualche decina di micron viste le caratteristiche delle sorgenti e delle ottiche in uso. Un preciso riferimento della quota, anche se relativo, è fornito dalla visualizzazione con una telecamera a circuito chiuso allineata con ciascun fascio laser: si può controllare la perpendicolarità del piano dalla messa a fuoco visiva nei 4 angoli, sempre agendo sul posizionamento mediante slitta micrometrica. Tale visione permette anche di posizionare il campione per scribes successivi, ovvero per allinearli correttamente in modo da eseguire incisioni parallele per i vari passi del patterning, dove l'allineamento è possibile potendo ruotare di piccoli gradi il portacampioni attorno all'asse Z. Il campione viene alloggiato al contrario sul portacampioni in modo che il fascio laser attraversi prima il substrato di vetro (back scribing); in tal modo si può convenientemente contenere la ricaduta di materiale sulla superficie da incidere. Generalmente, il fuoco del fascio deve collocarsi poco sopra la superficie del film da incidere in modo da non danneggiare lo strato sottostante e questa condizione si ottimizza in fase sperimentale.

Upgrade: sorgente laser verde

Prima dell'ammodernamento, l'apparato di laser scribing era equipaggiato con una sorgente laser pulsata (Q-switched) mod. 421QD/YLF Atlas, oscillante alla seconda armonica del Nd:YLF, ovvero a 523nm. Il waist w_0 del fascio TEM_{00} , locato all'uscita della sorgente, era $w_0=0.6$ mm (@ $1/e^2$) con divergenza

pari a 2.4mrad. Gli impulsi, di durata di circa 15ns e di energia massima di circa 120μJ, potevano essere emessi ad una frequenza di ripetizione variabile fino anche a qualche decina di kHz. L'energia per impulso E veniva regolata impostando la potenza media in uscita P_m e calcolabile come $E=P_m/f_R$, dove f_R è la frequenza di ripetizione impulsi. La potenza di picco P di ciascun impulso è legata anche alla durata τ di questo: $P=E/\tau =P_m/\tau f_R$. La sorgente presentava problemi di instabilità spaziale (aleatorietà in direzione di propagazione) e temporale (mancanza di impulsi in un treno di impulsi) ed inoltre la frequenza di ripetizione non era più impostabile a seguito della rottura del relativo controllo. La sorgente è stata quindi sostituita con una di nuova generazione oscillante a 532nm (2^a armonica del Nd:YAG).

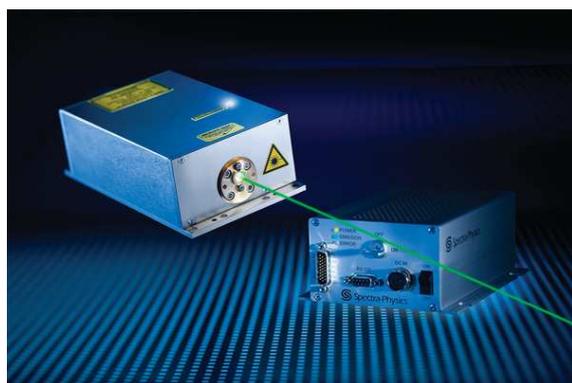


Fig. A.3: Sorgente laser Explorer 532-2Y, Spectra Physics

Si tratta del mod. Explorer 532-2Y Spectra-Physics con le seguenti principali caratteristiche:

Waist ($w_0 @1/e^2$) = 200μ

Divergenza = 3.5mrad

Energia massima per impulso $E > 200\mu J$ (@ 10kHz)

Durata impulso $\tau < 15ns$ (@ 10kHz)

Frequenza ripetizione $f_R = 1-20kHz$

La sorgente è interfacciata ad un PC con il relativo software di gestione e controllo. Rispetto alla sorgente precedente presenta inoltre una maggiore stabilità dichiarata in energia di singoli impulsi ed una dinamica superiore in termini di potenza media d'uscita, cosa che permette una più agevole ottimizzazione dei parametri per un'incisione di qualità. La sorgente nell'infrarosso è stata già sostituita recentemente; attualmente l'apparato è equipaggiato con una sorgente pulsata a Nd:YVO4 (Neodimio:Vanadato) oscillante a 1064nm, mod. Vector 1064-3000-30 Coherent.

Upgrade: tavole motorizzate

La coppia di tavole è stata sostituita con una nuova, di eguale escursione massima (40 X 60 cm), sempre della stessa marca (Newport). Si è reso necessario acquisire anche il relativo controllore, da interfacciare al PC via ethernet, in quanto quello in dotazione non era in grado di supportare i nuovi protocolli di comunicazione.



Fig. A.4: Tavole motorizzate

I modelli acquisiti, per le direzioni X ed Y sono rispettivamente IMS600CC e IMS400CC, Newport. Ciascuna tavola (linear stage) è dotata di una piastra sulla quale montare con precisione una seconda tavola perpendicolare, in modo da individuare un piano di scorrimento XY. Il movimento è attuato su ciascuna tavola da un motore in continua e può permettere una velocità massima di scorrimento v_S di 200mm/s, contro i 50mm/s caratteristici delle vecchie tavole. Una maggiore velocità di scorrimento permette di trovare la condizione di taglio ottimale per un più ampio range di valori di frequenza di ripetizione impulsi: la sovrapposizione geometrica dei singoli "buchi" che formano il solco non cambia se il rapporto tra v_S e f_R resta costante, ma può cambiare la qualità del solco in funzione di rilassamenti termici del materiale o delle caratteristiche dei singoli impulsi laser in generale. La risoluzione nel posizionamento è di 1.25 μ mentre l'accuratezza su di un escursione di 300mm è di soli 7 μ . Le tavole sostituite presentavano un'accuratezza di oltre 50 μ , probabilmente degradata in seguito ad usura ed inoltre producevano anomale oscillazioni laterali durante il movimento, di ampiezza aleatoria ed a volte maggiore di 50 μ , che inducevano ad una maggiore distanza da imporre tra solchi paralleli per evitare un'eventuale sovrapposizione. E' importante sottolineare che l'accuratezza è importante soprattutto quando si creano dei solchi a forma di curva chiusa (quadrato); tale necessità nasce da esigenze sperimentali per caratterizzare le strutture fotovoltaiche prima di procedere alla fase di realizzazione di un modulo.

Upgrade: portacampioni

Il portacampioni è stato sostituito principalmente per 2 motivi: il primo riguarda un inaccettabile "tilt" in Z, quantificabile come circa 200 μ su 300mm, sia sui lati in direzione X che Y. Tale tilt risultava critico soprattutto per lo scribing nell'infrarosso, viste le caratteristiche del relativo fascio, e non permetteva l'incisione su di una distanza di 300mm in quanto lungo il percorso il fascio si ritrovava in condizioni di defoccheggiamento rispetto alla superficie del campione. Il tilt non era recuperabile vista la struttura del portacampioni: esso consisteva di un telaio fisso con una cornice di dimensioni 35X35cm² circa, sulla quale si fissava il campione e probabilmente la struttura si è deformata nel tempo. Il secondo motivo riguarda la possibilità di alloggiamento di un tipico substrato 10X10cm², utilizzato per realizzare mini moduli

fotovoltaici, per la quale non era assicurata la ripetibilità del posizionamento. Il nuovo portacampioni è stato realizzato in modo da compensare il tilt in Z grazie ad una serie di viti a molla con scorrimento fine ed inoltre presenta la possibilità di ruotare in modo fine attorno all'asse Z al fine di trovare il giusto parallelismo di incisioni adiacenti, cosa però presente anche nel vecchio portacampioni. La struttura presenta in alto una cornice rettificata sulla quale viene alloggiato in maniera ripetibile un'altra cornice contenente il campione da incidere, in modo da caricare agevolmente il campione fuori dalla struttura. Sono infine state realizzate due cornici per alloggiare campioni di dimensioni $30 \times 30 \text{ cm}^2$ e $10 \times 10 \text{ cm}^2$, in modo da poter sopperire anche al problema della ripetibilità di posizionamento per i campioni 10×10 .