



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Allestimento di una linea sperimentale per la realizzazione di celle  
fotovoltaiche polimeriche in atmosfera controllata

*P. Morvillo, E. Giovannini, E. Bobeico*

ALLESTIMENTO DI UNA LINEA SPERIMENTALE PER LA REALIZZAZIONE DI CELLE  
FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE IN ATMOSFERA CONTROLLATA

P. Morvillo, E. Giovannini, E. Bobeico  
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

Responsabile Tema: Paola Delli Veneri, ENEA

# Indice

1. Introduzione	4
2. Laboratorio Celle fotovoltaiche Polimeriche	6
3. Cappa Chimica	8
4. Sistema Glove Box con Evaporatore Termico e Spinner	10
5. Conclusioni	19

# 1 Introduzione

Nell'ambito dell'accordo di programma ENEA-MSE (Tema di ricerca 5.2.5.3 "Sviluppo di tecnologie avanzate per componenti fotovoltaici innovativi.") è previsto una linea di attività che riguarda la realizzazione di un laboratorio per lo sviluppo di celle fotovoltaiche organiche (aventi come materiale attivo polimeri semiconduttori) in atmosfera controllata (contenuto di ossigeno ed umidità inferiori ad 1 ppm).

La scoperta di vari polimeri coniugati e di molecole organiche con proprietà di semiconduttori di tipo "n" o "p" e il proliferare di progetti di ricerca volti alla applicazione degli stessi in ambito opto-elettronico ha suscitato l'interesse della comunità scientifica internazionale per una possibile estensione dell'applicazione dei suddetti materiali organici (polimeri e/o piccole molecole organiche) al settore fotovoltaico.

Numerosi lavori pubblicati in letteratura suggeriscono che i semiconduttori organici possiedono le potenzialità per il raggiungimento a medio-lungo termine di una riduzione dei costi dei dispositivi fotovoltaici potendo, in principio, essere depositati a bassa temperatura e bassissimo costo, su larga area anche su substrati flessibili.

Attualmente, efficienze di conversione superiori al 5% sono state dimostrate utilizzando come polimero il poli(3-esiltiofene) (P3HT) accoppiato ad un derivato del fullerene (PCBM) come accettore di elettroni. Per poter utilizzare queste celle in applicazioni commerciali, occorre migliorare ulteriormente l'efficienza di conversione; inoltre, altri aspetti, come la processabilità su larga area e il tempo di vita di tali dispositivi devono essere migliorati.

Per migliorare l'efficienza di questi dispositivi, si rende necessario sviluppare nuovi materiali che abbiano livelli energetici più favorevoli. E' stato dimostrato che abbassando la gap del polimero entro certi limiti, è possibile aumentare l'assorbimento della radiazione solare e quindi, potenzialmente, anche le prestazioni dei dispositivi.

Recentemente presso il C.R. ENEA di Portici è stata avviata una attività sperimentale inerente il fotovoltaico polimerico; è stato messo a punto un processo per la realizzazione di celle fotovoltaiche polimeriche, ottenendo risultati in termini di efficienza di conversione fotovoltaica intorno all'1%. La struttura del dispositivo considerata è del tipo: vetro/ITO/PEDOT:PSS/blend polimerico/Al. I materiali utilizzati sono quelli che hanno dato i migliori risultati in letteratura e che sono anche disponibili commercialmente. Come materiale donore si utilizza un polimero semiconduttore, il poli-3-esil-tiofene, mentre come accettore un derivato del fullerene C<sub>60</sub> (PCBM). Lo strato di PEDOT:PSS serve a migliorare l'interfaccia tra ITO e strato attivo.

Il processo può essere diviso nei seguenti principali step realizzativi:

- 1) Definizione contatto frontale (ITO).
- 2) Deposizione dello strato di PEDOT:PSS.
- 3) Realizzazione del blend polimerico (miscela polimero-fullerene).
- 4) Deposizione del blend polimerico.
- 5) Deposizione contatto posteriore.
- 6) Trattamenti termici sul dispositivo.
- 7) Incapsulamento.

Poiché in letteratura è riportato che questo tipo di dispositivi degrada rapidamente quando esposto all'aria (per effetto dell'ossigeno e dell'umidità normalmente presenti in essa), per poter migliorare significativamente le efficienze di conversione di questi dispositivi, è opportuno condurre gli step di processo da 3 a 7 in atmosfera inerte (azoto) con un controllo fine del contenuto di ossigeno ed umidità che devono essere inferiori ad 1 ppm.

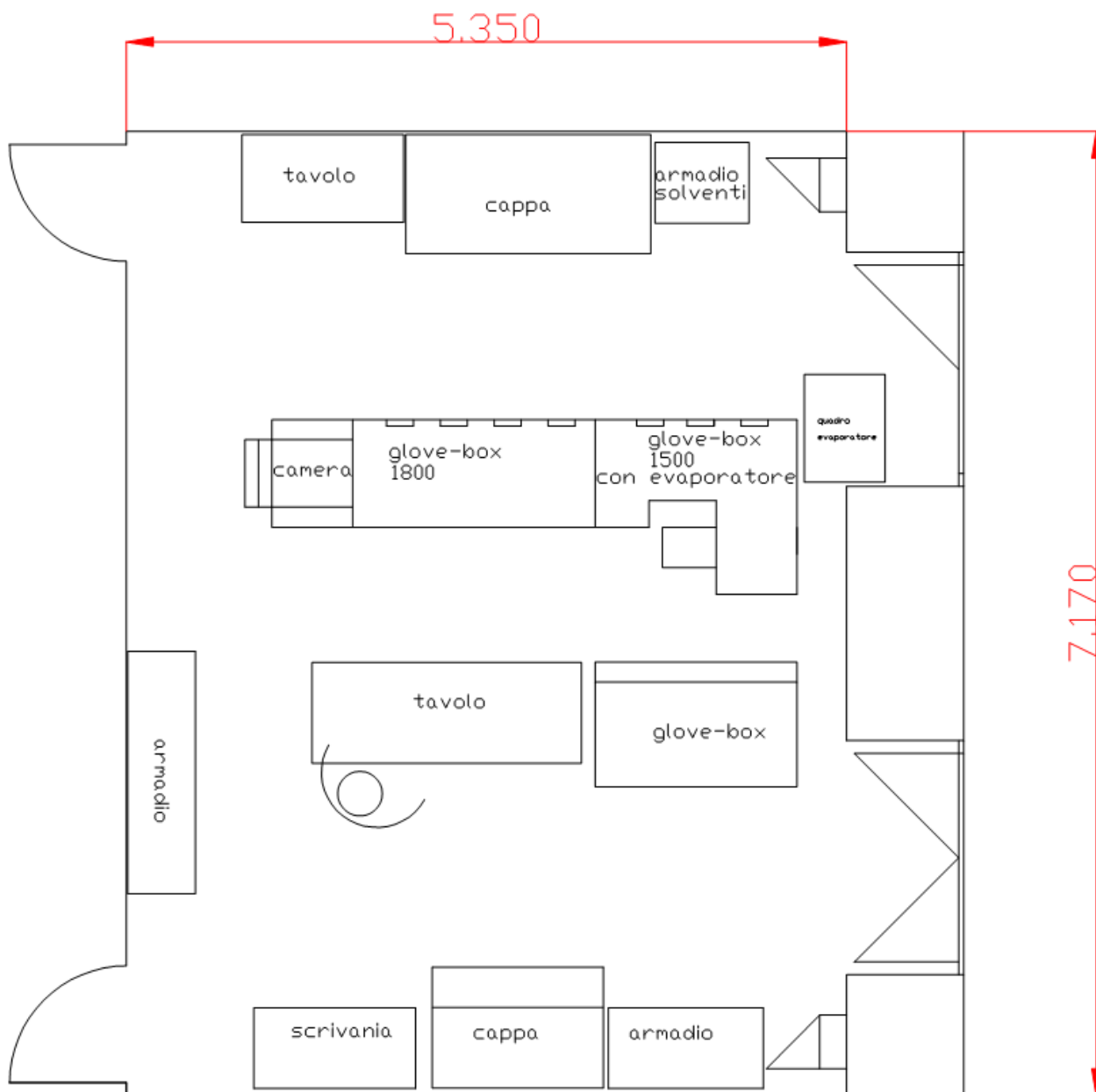
## 2 Laboratorio Celle fotovoltaiche Polimeriche

Per poter svolgere efficacemente gli step di processo citati ed avvicinarsi allo stato dell'arte riportato in letteratura occorre disporre di un sistema composto da 2 glove box (4+3 guanti) operante in atmosfera di azoto con sistema di purificazione e controllo di acqua ed ossigeno (contenuti inferiori ad 1 ppm) ed 1 evaporatore termico integrato in esso per la deposizione del contatto metallico. Tale sistema dovrà essere compatibile per condurre le seguenti operazioni principali: pesatura materiali di partenza (tramite una bilancia analitica), dissoluzione dei materiali in solventi organici (tramite una piastra agitante/riscaldante), spinning delle soluzioni su substrati di vetro, plastica o lastre solidi sottili (tramite spin coater) ed evaporazione di contatti metallici o di solidi ionici (tramite evaporazione termica). Il sistema deve pertanto permettere di realizzare il dispositivo fotovoltaico finale a partire da materiali di partenza (stabili all'aria o forniti in opportuni contenitori con atmosfera protettiva). Questo tipo di configurazione è anche attualmente usato dai gruppi di ricerca che sono all'avanguardia in questo settore.

Inoltre il laboratorio prevede anche altre facilities per il trattamento preliminare dei campioni da processari (cappa chimica) e per una prima caratterizzazione (in situ) dei dispositivi finali ottenuti.

Tale laboratorio sarà anche utilizzato per testare materiali innovativi sintetizzati da partner universitari (Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione dell'Università del Salento ed il Dipartimento di Chimica dell'Università di Modena e Reggio Emilia) coinvolti con contratti di collaborazione nell'accordo di programma ENEA-MSE.

Di seguito viene riportata la pianta del laboratorio Celle Fotovoltaiche Polimeriche allestito presso il C.R. ENEA di Portici:



*Pianta del Laboratorio Cella Fotovoltaiche Polimeriche presso il C.R. ENEA  
Portici*

### 3 Cappa Chimica

Poiché i campioni da lavorare richiedono opportuni trattamenti prima di essere inseriti in glove-box, è necessario disporre di una cappa chimica per lo svolgimento dei seguenti trattamenti:

- pulizia preliminare dei substrati di vetro+ITO tramite ultrasuoni e detergente;
- etching dell'ITO per la definizione dei contatti;
- deposizione tramite spinning del PEDOT:PSS.

La cappa è stata installata nello stesso laboratorio dove è presente il sistema di glove box per minimizzare le operazioni connesse con le lavorazioni in atto e per evitare che ci siano contaminazioni sui campioni prima del loro inserimento in glove box. Inoltre la cappa ha gli stessi requisiti di quelle possedute per un impiego in clean room di almeno classe 1000 poiché potrebbe essere necessario in futuro realizzare un ambiente intorno alla cappa con tale livello di pulizia (tramite installazione di opportuni filtri).

La cappa è collegata al sistema di aspirazione per consentire anche lavorazioni che prevedono l'utilizzo di solventi organici, acidi e basi. Il sottocappa prevede lo stoccaggio di solventi.





*Foto della cappa installata nel Laboratorio Celle Fotovoltaiche Polimeriche .*

# 4 Sistema Glove Box con Evaporatore Termico e spinner

## 4.1 Caratteristiche generali

Il sistema è composto da glove box operanti in atmosfera di azoto con sistema di purificazione e controllo di acqua ed ossigeno e con 1 evaporatore termico ed uno spinner integrato. Tale sistema è utilizzato per la realizzazione di celle fotovoltaiche polimeriche su scala di laboratorio ed è compatibile per condurre le seguenti operazioni in un atmosfera con contenuto di H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> minore di 1ppm: pesatura materiali (tramite una bilancia analitica in dotazione), dissoluzione dei materiali in solventi organici (tramite una piastra agitante/riscaldante in dotazione), spinning delle soluzioni su substrati di vetro, plastica o lastre solidi sottili, deposizione di contatti metallici (tramite evaporazione termica) ed incapsulamento (tramite spinning o dispenser di resine).

Il sistema glove box è costituito da 2 camere comunicanti: una da 4 guanti (lunghezza utile di circa 180cm, larghezza utile di circa 70cm e altezza utile di circa 90cm), ed una da 3 guanti (lunghezza utile di circa 150cm, larghezza utile di circa 70cm ed altezza utile di circa 90cm).

La glove box da 4 guanti è collegata ad un'anticamera per l'inserimento dei campioni e materiali con diametro di 40cm. La glove box da 4 guanti è connessa a quella da 3 guanti tramite una porta di scambio a chiusura a tenuta, di diametro pari a quella dell'anticamera (40cm). Tale porta è movimentata in verticale per non diminuire lo spazio utile. In particolare la glove box a 4 guanti può essere pienamente operante anche in caso di manutenzione alla glove box a 2 guanti.

La camera da 3 guanti si interfaccia con la camera di processo dell'evaporatore termico e possiede un quarto guanto in posizione opportuna (verticale rispetto ad uno dei precedenti guantoni) per agevolare l'accesso alla camera di caricamento.



*Foto del sistema glove box con evaporatore termico installato nel Laboratorio Celle Fotovoltaiche Polimeriche .*

## 4.2 Caratteristiche delle Glove box

Il sistema è stato progettato per operare a regime in atmosfera di gas inerte (azoto) e con livelli minori o uguali a 1 ppm di O<sub>2</sub> e minori o uguali a 1 ppm di H<sub>2</sub>O a pressione atmosferica. Inoltre il sistema può operare anche in leggera sovrappressione o depressione (da selezionare manualmente da parte dell'utente).

Il sistema è dotato di opportuni sensori che permettono di misurare il contenuto di O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O all'uscita del gas di ricircolo della glove box. I sensori possono misurare quantitativi inferiori ad 1 ppm.

Il sistema glove box è dotato di un sistema per la purificazione ed il ricircolo del gas inerte all'interno delle camere, dotato di filtri opportuni che riducono, all'interno delle 2 zone della glove box, il contenuto di: ossigeno, vapor acqueo, solventi organici, polveri, ecc.; la portata del sistema di ricircolo del gas inerte garantisce il raggiungimento ed il mantenimento di livelli minori o uguali a 1 ppm sia di O<sub>2</sub> e sia di H<sub>2</sub>O. Poiché è previsto l'utilizzo di solventi organici, il sistema è compatibile con questa lavorazione (trappola per solventi).

La capacità minima del sistema di purificazione è di 30L per H<sub>2</sub>O, 1400g per O<sub>2</sub> e con un flusso di 40m<sup>3</sup>/h.

Il sistema di ricircolo gas, quando desiderato dall'utente, può portare l'interno di ciascuna camera del sistema glove box sia al di sotto sia al di sopra della pressione atmosferica (ad es. per pulire l'interno della glove box dopo una manutenzione).

I filtri del sistema di ricircolo gas sono rigenerabili periodicamente, per mantenerli in buona efficacia.

Ogni volta che una camera di caricamento è aperta in aria, prima di aprirla verso l'interno della glove box, viene effettuato un lavaggio della sua atmosfera, automatico o manuale a scelta dell'utente; il lavaggio porta l'atmosfera di tale camera di caricamento nelle stesse condizioni di pulizia dell'interno della glove box.



Le 2 camere della glove box presentano alcuni passanti per cavi elettrici, cavi a fibra ottica, linee gas, ecc. per consentire l'installazione di piccole apparecchiature utili per il processo (bilancia analitica, piastra riscaldante, caratterizzazione IV con fibra).

Tutte le operazioni inerenti al funzionamento della glove box (in particolare caricamento e scaricamento campioni tramite anticamera, azionamento apparecchiature inserite) sono gestibili sia in automatico sia in manuale tramite PLC.

#### 4.3 Caratteristiche Spin coater

Lo spin coater può gli stessi substrati previsti per l'evaporatore, cioè vetro, plastica flessibile, wafer di silicio od altro materiale, sia di forma quadrata con lati fino a 10cm x 10 cm, sia di forma rotonda con diametro fino a 4 (quattro) pollici. Tipicamente i campioni sono di forma quadrata con lato di 10mm, 25mm, 50mm, 100mm (con tolleranza di  $\pm 1$ mm).

Lo spin coater è posizionato nella glove box da 4 guanti ed integrato nel piano di lavoro.

Il sistema di gestione e controllo dello spin coater prevede la possibilità di poter programmare e memorizzare un certo numero di ricette (almeno 10) in termini di velocità, rampa e tempo di spinning.

#### 4.4 Caratteristiche Evaporatore a sorgente termica.

Il sistema di deposizione ad alto vuoto per evaporazione da sorgenti termiche ad effetto Joule è integrato nella glove box da 3 guanti.. Il sistema è in grado di depositare film di metalli (Al, Ag, Ca, Au) o dielettrici (LiF, MgF<sub>2</sub>) su un campione di un'area fino a 10cm x 10cm. Gli spessori tipici variano da 0.1 a 1000 nm. Le specifiche del sistema sono compatibili con la tipologia di materiali che si intende depositare, con la tipologia di campioni sui quali si depositano i film e con i processi che si intende sviluppare. In particolare tutte le operazioni sono essere condotte in modo che i campioni non siano esposti ad

un'atmosfera (azoto o vuoto) con contenuto di ossigeno e umidità peggiore di quella presente in glove box (1 ppm) e non siano portati ad una temperatura superiore a 50°C.

Il sistema di deposizione ha le seguenti caratteristiche tecniche principali:

### Camera di processo

La camera di processo è in acciaio inossidabile, e l'assemblaggio ha limitato il ricorso a saldature che in ogni caso sono state eseguite a regola d'arte ed in modo da garantire condizioni di alto vuoto nel tempo; l'alto vuoto raggiunge pressioni  $\leq 2 \times 10^{-7}$  mbar

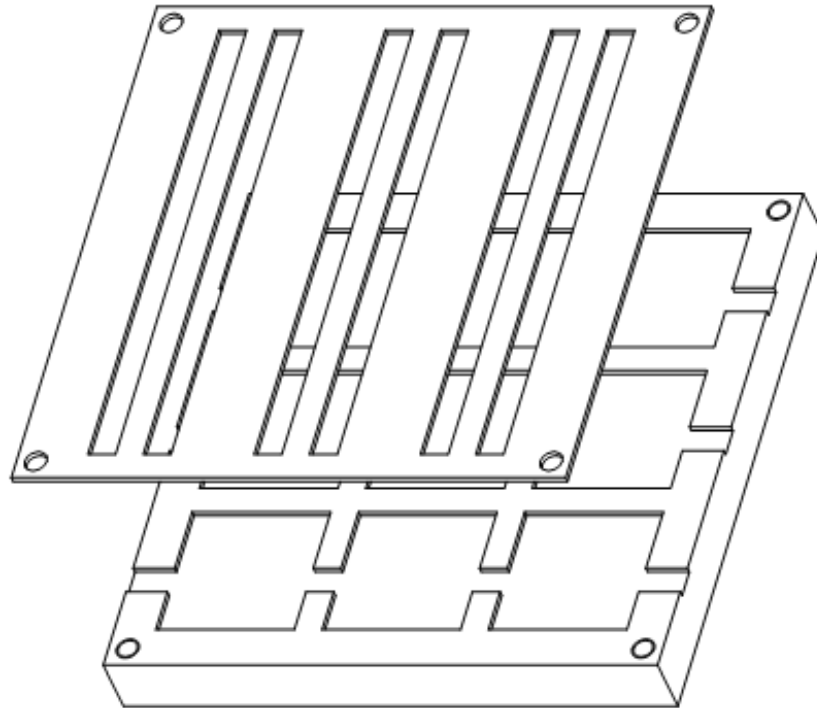
La rugosità della superficie interna è tale da non compromettere il raggiungimento del vuoto finale prefissato e da non dar luogo a polvere o spellicolamento a seguito di deposizione. L'apertura della camera viene effettuata tramite un portello frontale ad apertura laterale con agevole scorrimento. Una volta aperta la camera è possibile, contemporaneamente, accedere agevolmente sia alla zona di montaggio del campione sia alla zona dove sono posizionate le sorgenti termiche. Le dimensioni della camera sono tali da contenere almeno 2 sorgenti termiche che garantiscano un processo di deposizione su substrati di vetro, plastica flessibile, wafer di silicio od altro materiale, sia di forma quadrata con lati fino a 10cm X 10cm, sia di forma rotonda con diametro fino a 4 (quattro) pollici. L'altezza della camera è tale da poter permettere ad un unico operatore di raggiungere senza difficoltà con i guanti ogni parte della camera di deposizione per necessaria manutenzione. La camera è connessa con il sistema di pompaggio con una flangia di dimensione opportuna. Inoltre è presente una finestra di materiale trasparente (quarzo) atta alla visione della deposizione da parte di un operatore. La finestra prevede un elemento protettivo all'interno della camera, da sostituire quando è opportuno. Sono anche presenti ulteriori flange per la connessione delle teste di misura di pressione e di temperatura, 2 per l'immissione di gas nella camera di deposizione, tra quale uno è inerte (azoto purificato della glove-box) per

l'apertura della camera quando si trovi inizialmente in condizione di vuoto, e altre flange KF40 per scopi diagnostici.

La camera di deposizione possiede uno shield smontabile per facilitare la pulizia dello stesso; inoltre è prevista una ulteriore porta esterna alla glove box (a tenuta) per consentire la manutenzione della camera dell'evaporatore. La rugosità della superficie dello shield è tale da non compromettere il raggiungimento del vuoto finale prefissato e da non dar luogo a spellicolamento a seguito di deposizione.

### Portacampioni

L'evaporatore termico può montare un portacampioni di dimensione quadrata. Il porta campioni è facilmente smontabile per consentire il posizionamento dei campioni operando nel piano della glove box. Nel porta campioni possono essere montati diversi substrati quadrati (vetro, silicio, plastica) di dimensione di almeno 100mm x 100mm (o rotondi da 100mm di diametro). E' presente anche un porta campione che consente di montare più substrati di dimensioni minori, p.es. 9 pezzi da 25mm x 25mm (con tolleranza di  $\pm 1$ mm), come da figura allegata. Inoltre può essere montata agevolmente una maschera metallica sopra di essi.



*Disegno di uno dei porta campioni con relativa maschera progettato per la realizzazione di contatti su prototipi di celle fotovoltaiche polimeriche.*

Durante il processo di evaporazione, il porta campioni può ruotare; la velocità di rotazione è variabile e selezionabile. Inoltre è previsto un sensore di temperatura collocato nelle immediate vicinanze del portacampioni, in modo da fornire una realistica lettura di temperatura del substrato ivi collocato.

### Sorgente di deposizione

La camera di deposizione contiene 2 sorgenti di deposizione ad effetto Joule (termico): una per l'evaporazione di metalli (tipicamente Al, Ca, Au, Ag, etc.) ed un'altra per l'evaporazione di materiali isolanti (tipicamente  $MgF_2$ , LiF, etc.). Gli spessori da depositare variano da 0.1 a 1000nm (tipicamente 100nm per i metalli e 5nm per gli isolanti). Ogni sorgente possiede uno shutter automatico per schermare la sorgente, con possibilità di spostarlo manualmente durante le operazioni manuali. Il sistema possiede un controllo



automatizzato della rate di emissione di materiale dalla sorgente, con feedback da microbilancia dedicata, con possibilità di esclusione per operazioni in manuale.

Il sistema di deposizione possiede 1 misuratore di spessore/rate di deposizione a microbilancia, relative unità di controllo e lettura, sito nell'immediata vicinanza del substrato per controllo più accurato dello spessore del film depositato, interfacciabile al controllo di potenza delle sorgenti termiche per la regolazione automatica della velocità di deposizione e l'azionamento dello shutter.

### Sistema di pompaggio

Il sistema di pompaggio garantisce un vuoto limite inferiore a  $2 \times 10^{-7}$  mbar. E' composto da un gruppo pompa a secco + pompa turbomolecolare (TM) per il vuoto ultimo. La pompa ad alto vuoto è collegata alla camera di deposizione tramite apposita flangia, griglia di protezione e valvola di dimensioni ottimizzate. Il prevuoto viene realizzato ad opera della pompa a secco mediante un collegamento di by-pass della stessa alla camera, con flangia opportuna di connessione e relativa valvola elettropneumatica.

### Misura di pressione

Sono presenti due teste di misura di pressione, di cui una in camera di processo per l'alto vuoto realizzabile ad esempio con 2 misuratori di tipo Penning+Pirani o 1 Full range, capace di misurare pressioni fino a  $10^{-7}$  mbar ed oltre, ed un altro misuratore di tipo Pirani per la misura di un vuoto intermedio, cioè fino ad almeno  $10^{-3}$  mbar, tra pompa rotativa e turbo molecolare. La rilevazione della pressione a vuoto intermedio serve sostanzialmente per poter attivare l'apertura della gate valve che connette la pompa turbomolecolare alla camera di deposizione a valle di una raggiunta condizione di prevuoto stabilita mediante pompa rotativa: la pompa turbomolecolare non può sostenere pressioni elevate (ad es. 10 mbar) al suo ingresso causa danneggiamento della stessa.

### Sistema di gestione e controllo

Il controllo del processo di deposizione può essere operato in tempo reale tramite un programma specifico che opera su piattaforma Windows, installato su PC. Il software permette di gestire i segnali di I/O digitali ed analogici in modo da monitorare e controllare i vari componenti del sistema, come ad esempio: stato operativo delle pompe, valvole, contattore per chiusura camera di deposizione, raggiungimento limiti e/o soglie, pressioni, temperatura, spessore del film da depositare, rate di deposizione, z-ratio, densità del materiale, rampe di riscaldamento del materiale depositato (temperatura e tempo) etc.

Il software permette di creare una sequenza di processi, dove ogni processo è identificato da una configurazione di parametri impostata dall'operatore. Ogni configurazione di processo può essere salvata in un file/ricetta opportuno in modo da poter essere successivamente richiamata e/o editata da parte di un operatore con adeguato permesso.

## 5 Conclusione

Nell'ambito dell'accordo di programma ENEA-MSE (Tema di ricerca 5.2.5.3 "Sviluppo di tecnologie avanzate per componenti fotovoltaici innovativi.") è stata realizzata presso il C.R. ENEA di Portici un laboratorio per la realizzazione di celle fotovoltaiche organiche (aventi come materiale attivo polimeri semiconduttori) in atmosfera controllata (contenuto di ossigeno ed umidità inferiori ad 1 ppm). Tale laboratorio ha le potenzialità per permettere di avvicinarsi allo stato dell'arte di tali dispositivi nel breve tempo.