

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 637**

51 Int. Cl.:

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/06 (2012.01)

C25D 3/38 (2006.01)

C25D 3/58 (2006.01)

C07C 335/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2008 E 08009979 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2128903**

54 Título: **Aditivo de electrogalvanoplastia para la deposición de una aleación de un metal del grupo IB/binaria o ternaria del grupo IB-grupo IIIA/ternaria, cuaternaria o quinaria del grupo IB, el grupo IIIA-grupo VIA**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2017

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
ERASMUSSTRASSE 20
10553 BERLIN, DE**

72 Inventor/es:

**VOSS, TORSTEN;
SCHULZE, JÖRG;
KIRBS, ANDREAS;
SÖNMEZ, AYLIN;
BRUNNER, HEIKO;
FRÖSE, BERND y
ENGELHARDT, ULRIKE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 624 637 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivo de electrogalvanoplastia para la deposición de una aleación de un metal del grupo IB/binaria o ternaria del grupo IB-grupo IIIA/ternaria, cuaternaria o quinaria del grupo IB, el grupo IIIA-grupo VIA

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a sobre aditivos de electrogalvanoplastia para la deposición de una aleación binaria o ternaria del grupo IB-grupo IIIA/ternaria, cuaternaria o quinaria del grupo IB, el grupo IIIA-grupo VIA sobre sustratos útiles para células solares de película delgada. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de estos aditivos y a su uso en una composición metálica de galvanoplastia.

Antecedentes de la invención

- 10 Se reconoce cada vez más que la conversión fotovoltaica de la energía solar tiene que convertirse tan pronto como sea posible en una fuente fundamental del suministro energético del mundo en el futuro.

La industria fotovoltaica será una industria fundamental que produzca módulos solares con el kilómetro cuadrado como unidad de área de referencia. Todas las tecnologías maduras, ya sea a base de sílice o en película delgada (a-Si, $\mu\text{-Si}$, CIGS o CdTe), buscan alcanzar este objetivo. Para esto, un punto clave es desarrollar un procesamiento de grandes áreas con costes bajos de producción de módulos mientras se mantienen o, mejor, se aumentan las eficacias de conversión. Las uniones a base de absorbedores de calcopirita $\text{Cu}(\text{In,Ga,Al})(\text{S,Se})_2$ ya han demostrado eficacias elevadas de conversión y compatibilidad con una producción de grandes áreas de módulos eficaces a escala preindustrial (D. Lincot et al., Solar Energy 77 (2004) 725-737).

Según el documento WO 00/62347, se proporciona una célula solar con una capa absorbente que está dispuesta sobre un soporte flexible y en forma de banda. La capa absorbente está dotada, al menos parcialmente, de componentes de cobre y está dotada de al menos un elemento del grupo del indio y el galio y con al menos un elemento del grupo del selenio y el azufre y está implementada, al menos parcialmente, como tipo p. La capa absorbente es depositada sobre el soporte, al menos parcialmente, mediante galvanoplastia. Los componentes de la capa absorbente están en una proporción estequiométrica entre sí. La capa absorbente es tratada térmicamente después de haber sido depositada sobre el soporte.

La patente de EE.UU. 7.026.258 B2 se refiere a un método para crear células CIGS de película delgada que consiste en: depositar electroquímicamente sobre un sustrato una capa de estequiometría cercana a CuInSe_2 ; a continuación, recocer rápidamente dicha capa con una fuente de luz con pulsos de suficiente potencia para recrystallizar el CIS. Los elementos electrodepositados son mezclados de antemano. Así, después de la etapa de deposición, se obtiene una matriz homogénea que puede soportar aumentos repentinos de temperatura durante el recocido rápido.

La electrodeposición en una etapa de películas delgadas de $\text{Cu}(\text{Ga,In})\text{Se}_2$ a partir de una solución acuosa por M. Fahoume et. al. XP008098586 describe la electrodeposición de películas delgadas de CIGS a diferentes potenciales.

Todos estos procedimientos implican la preparación de aleaciones de metales de los grupos IB-III A-VIA y, en particular, aleaciones que comprenden cobre, indio y selenio.

En la actualidad, el recubrimiento de capas delgadas de metal por electroquímica es una técnica muy conocida y usada frecuentemente, en particular para depositar cobre. La deposición no electrolítica y la electrodeposición de tal metal han sido desarrolladas para los fines de la industria decorativa, la protección contra la corrosión y para la industria electrónica, y han alcanzado una etapa de madurez.

40 Sin embargo, los métodos de la técnica anterior para la deposición de los elementos anteriormente mencionados adolecen del defecto de que la proporción entre cobre e indio depositados no es constante en toda la superficie del sustrato. En particular, la variación en la proporción atómica de Cu-In es demasiado elevada para producir un módulo solar funcional sobre un sustrato de hasta, por ejemplo, $10 \times 10 \text{ cm}^2$.

Objeto de la invención

45 Por lo tanto, es el objeto de la presente invención proporcionar una composición metálica de galvanoplastia que pueda ser usada para depositar uniformemente una aleación binaria o ternaria del grupo IB-grupo IIIA/ternaria, cuaternaria o quinaria del grupo IB-grupo IIIA-grupo VIA en la que la proporción atómica entre el metal del grupo IB y el metal del grupo IIIA varíe con únicamente una pequeña desviación típica. Más en particular, el uso de la composición metálica de galvanoplastia debería evitar heterogeneidades en la proporción de metales anteriormente mencionada y la distribución de la masa cuadrada total causadas por las condiciones hidrodinámicas, de potencial y de densidad de corriente de la disposición de galvanoplastia.

Compendio de la invención

Estos objetos se logran por medio de un nuevo aditivo que se añade a la composición metálica de galvanoplastia,

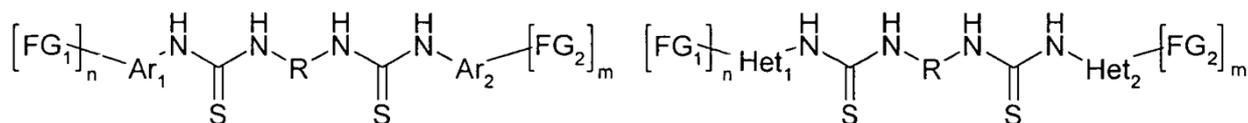
eléctrico sobre un vidrio flotado recubierto de Mo en relación con la densidad de la corriente total aplicada externamente.

- 5 Las **Figuras 7a** y **7b** muestran la estequiometría (proporción Cu/In) del precursor de CISe electrodepositado en relación con a) el potencial aplicado y b) la densidad de la corriente aplicada sobre el vidrio flotado recubierto de Mo, así como con el comportamiento del electrolito según la invención (Ejemplo 1). Las secciones horizontales de ambas curvas muestran los intervalos en los que puede obtenerse una composición de aleación homogénea usando los aditivos según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

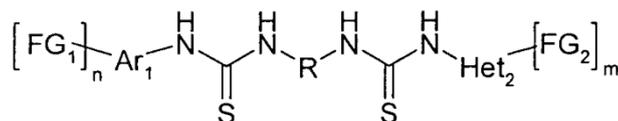
- 10 El uso del aditivo de fórmula general (A) en la composición de galvanoplastia de la invención hace muy fácil el ajuste de la composición de aleación, porque dichos aditivos influyen de manera importante en la composición de la aleación. Los aditivos pueden ser usados, preferentemente, en la composición de aleación de galvanoplastia, pero también pueden ser usados con ventaja en las composiciones de galvanoplastia que son usadas para preparar las monocapas que forman conjuntamente la capa emparedada.

Preferentemente, los aditivos son seleccionados del grupo que comprende:



Fórmula I

Fórmula II



Fórmula III

- 15 en las que Ar₁, Ar₂, Het₁, Het₂, R, m y n tienen el mismo significado definido anteriormente en la presente memoria.

Según es usado en la presente memoria, el término "arileno" significa un radical divalente mono o poli aromático tal como fenileno, bencileno, naftileno, antracileno, adamantileno, fenantracileno, fluorantracileno, crisenileno, pirenileno, bifenileno, picenileno y similares, incluyendo radicales fusionados de benzo-cicloalquileno C₅₋₈ tales como, por ejemplo, indanileno, 1,2,3,4-tetrahidronaftalenileno, fluorenileno y similares.

- 20 Preferentemente, Ar₁ y Ar₂ representan un radical fenileno o naftileno.

- 25 Según es usado en la presente memoria, el término "heteroarilo" significa un radical divalente mono o poliheteroaromático que incluye uno o más heteroátomos, cada uno seleccionado independientemente del grupo constituido por nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo, tal como, por ejemplo, piridileno, pirazinileno, pirimidinileno, piridazinileno, triazinileno, triazolileno, imidazolileno, pirazolileno, tiazolileno, isotiazolileno, oxazolileno, pirrolileno, furileno, tienileno, indolileno, indazolileno, benzofurileno, benzotienileno, quinolileno, quinazolinileno, quinoxalinileno, carbazolileno, fenoxazinileno, fenotiazinileno, xantenileno, purinileno, benzotienileno, naftotienileno, tiantrenileno, piranileno, isobenzofuranileno, cromenileno, fenoxatiinileno, indolizininileno, quinolizininileno, isoquinolileno, ftalazinileno, naftiridinileno, cinnolinileno, pteridinileno, carbolinileno, acridinileno, perimidinileno, fenantrolinileno, fenazinileno, fenotiazinileno, imidazolinileno, imidazolidinileno, pirazolinileno, pirazolidinileno, pirrolinileno, pirrolidinileno y similares, incluyendo todas las formas isoméricas posibles de los mismos.

- 30 Preferentemente, Het₁ y Het₂ se seleccionan entre mono y poliheterociclos que contienen N, incluyendo piridileno y quinolinileno.

- 35 Los grupos FG₁ y FG₂ son sustituyentes de los radicales Ar₁, Ar₂, Het₁ y Het₂ y son seleccionados del grupo constituido por -S(O)₂OH, -S(O)OH, -COOH, -P(O)₂OH y grupos amino primarios, secundarios y terciarios y sales y ésteres de los mismos.

Tales sales incluyen las sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como sales de sodio, potasio y calcio.

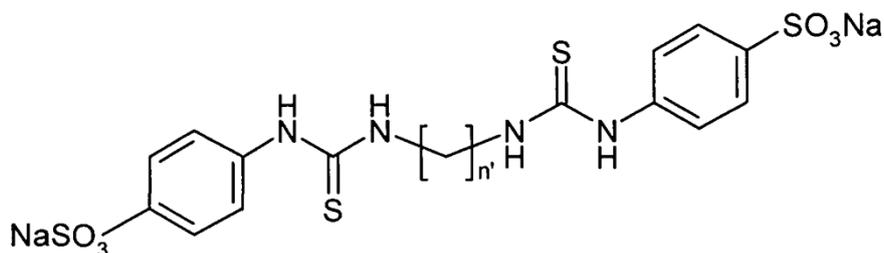
Ésteres adecuados son los ésteres alquílicos, en particular, los ésteres de alquilo C₁₋₆, significando alquilo C₁₋₆ radicales monovalentes de hidrocarburos saturados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de

carbono, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, n-butilo, 1-metiletilo, 2-metilpropilo, 1, 1-dimetiletilo, 2-metilbutilo, n-pentilo, dimetilpropilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo y similares.

Sales amoniacaes adecuadas incluyen amonio (NH_4^+) y tetra-n-alkuilamonio, como las sales amoniacaes de tetra-n-butilo o tetra-n-metilo.

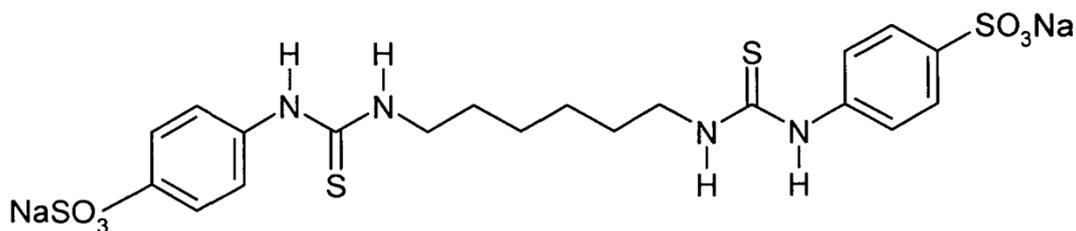
- 5 R denota un radical arileno o heteroarileno según se ha definido anteriormente en la presente memoria. Además, R puede seleccionarse entre radicales de alquileo lineales o ramificados. El radical de alquileo tiene de 1 a 20 átomos de carbono e incluye radicales de alquileo derivados de los grupos alquílicos C_{1-6} mencionados anteriormente. La expresión "alquileo C_{1-20} " también incluye a los homólogos superiores del mismo que tengan de 7 a 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, heptileno, etilhexileno, octileno, nonileno, decileno, dodecileno, octadecileno y similares.
- 10

Se muestran a continuación aditivos particularmente preferentes de la presente invención:



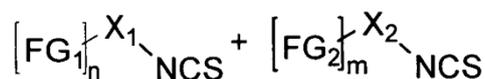
en los que n' es de 2 a 12, preferentemente de 2 a 8.

Un aditivo particularmente preferido es



Fórmula IV

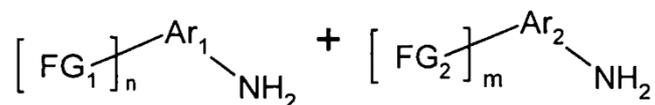
- 15 Los aditivos según la presente invención de fórmula general (A) pueden ser preparados mediante un procedimiento que comprende la etapa de hacer reaccionar los isotiocyanatos siguientes:



en los que X_1 , X_2 , FG_1 , FG_2 , m y n son según se ha definido en la presente memoria anteriormente, con un compuesto de diamina de fórmula $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$, en la que R es según se ha definido en la presente memoria anteriormente,

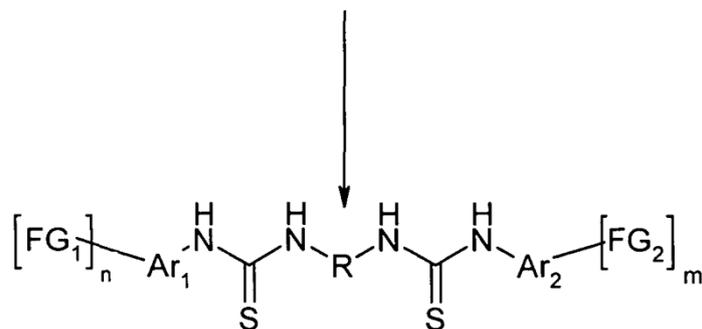
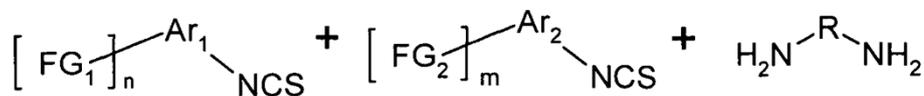
o

hacer reaccionar los siguientes compuestos de amina

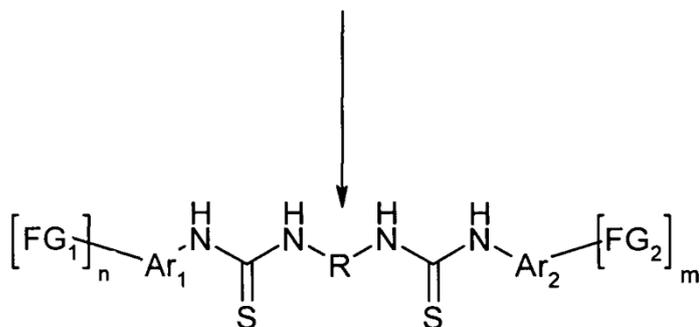
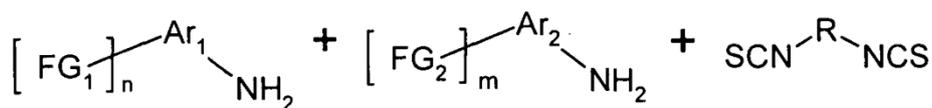


en los que Ar_1 , Ar_2 , FG_1 , FG_2 , m y n are son según se ha definido en la presente memoria anteriormente, con un compuesto de diisocianato de fórmula SCN-R-NCS , en la que R es según se ha definido en la presente memoria anteriormente.

- 5 Asimismo, los aditivos de las fórmulas generales I a III que están contenido en el baño según la invención pueden ser obtenidos mediante reacción de los correspondientes isotiocianatos con las diaminas o mediante reacción de los diisocianatos con las correspondientes aminas. La reacción puede ser representada por los siguientes esquemas ejemplificados de reacción:



o



- 10 Las preparaciones pueden llevarse a cabo en medios acuosos, alcohólicos o clorohalogenados a temperatura ambiente o más elevada.

Según una realización de la invención, la composición metálica de galvanoplastia comprende una especie de

galvanoplastia del grupo IB y una especie de galvanoplastia del grupo IIIA y, opcionalmente, una especie de galvanoplastia del grupo VIA.

Preferentemente, la especie de galvanoplastia del grupo IB comprende cobre, la especie de galvanoplastia del grupo IIIA comprende galio e indio y la especie de galvanoplastia del grupo VIA comprende selenio y azufre.

- 5 Según otra realización de la invención, la composición metálica de galvanoplastia comprende cobre como la especie de galvanoplastia del grupo IB, galio y/o indio como la especie de galvanoplastia del grupo IIIA y selenio y/o azufre como la especie de galvanoplastia del grupo VIA.

Preferentemente, las especies de galvanoplastia de cobre, indio y selenio están comprendidas en la composición en una proporción molar de cobre : indio : selenio = 1 : 0,1-50 : 0,01-40, y siendo lo más preferible 1 : 1-5: 0,05-2.

- 10 Las siguientes especies son especies de galvanoplastia particularmente preferidas para ser usadas en la composición metálica de galvanoplastia según la presente invención:

- (i) especies de galvanoplastia de cobre e indio,
- (ii) especies de galvanoplastia de cobre, indio y galio,
- (iii) especies de galvanoplastia de cobre, indio y selenio,
- 15 (iv) especies de galvanoplastia de cobre, indio y azufre,
- (v) especies de galvanoplastia de cobre, indio, galio y selenio,
- (vi) especies de galvanoplastia de cobre, indio, galio y azufre y
- (vii) especies de galvanoplastia de cobre, indio, galio, selenio y azufre.

- 20 En general, la composición metálica de galvanoplastia según la presente invención comprende la especie de galvanoplastia del grupo IB, y en particular cobre, en una cantidad de 0,5 a 200 mmol/l, preferentemente 1 a 100 mmol/l, y siendo lo más preferible 3 a 20 mmol/l (en combinación con la especie de galvanoplastia del grupo IIIA y, opcionalmente, la del grupo VIA).

- 25 Pueden calcularse cantidades adecuadas para las especies de galvanoplastia del grupo IIIA y el grupo VIA a partir de las proporciones molares anteriores, que son dadas de manera ejemplar para las especies de galvanoplastia de cobre, indio y selenio.

Preferentemente, las especies de galvanoplastia de cobre son sulfato de cobre, sulfamatos de cobre o metanosulfamatos de cobre, y las especies de galvanoplastia de indio son sulfamatos de indio o metanosulfamatos de indio. En una realización preferente adicional de la presente invención, las especies de galvanoplastia de selenio comprenden ácido selenioso.

- 30 Preferentemente, las composiciones metálicas de galvanoplastia según la presente invención comprenden uno o más aglutinantes, incluyendo, sin limitación, aglutinantes de citrato y tartrato.

Los aglutinantes están contenidos en una cantidad de 0,001 a 2 mol/l, preferentemente 0,005 a 1 mol/l, y siendo lo más preferible 0,02 a 0,5 mol/l.

Preferentemente, la composición comprende, además, un sistema de tampón.

- 35 El sistema de tampón está contenido en una cantidad tal que la composición tenga, preferentemente, un valor de pH de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 6, más preferentemente de entre aproximadamente 1,8 y aproximadamente 5, y siendo lo más preferible entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 4.

Aún más preferentemente, la composición comprende, además, al menos un humectante.

- 40 Para depositar la aleación deseada, tal como una aleación de cobre-indio-selenio, el sustrato es puesto en contacto, preferentemente, con la composición metálica de galvanoplastia a una temperatura entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 80°C, preferentemente entre 20 y 35°C, para formar tal aleación.

- 45 Para preparar las capas según la presente invención, la superficie del sustrato que ha de recibir tales capas será sometida, normalmente, a un procedimiento de limpieza previa antes de la metalización. Los sustratos pueden ser tratados antes de la galvanoplastia con procedimientos químicos en mojado desarrollados por el solicitante, o con cualquier otro producto de limpieza, para eliminar de la superficie cualquier grasa, suciedad, polvo u óxidos. En la Tabla 1 se describe un procedimiento estándar de limpieza previa.

Tabla 1: Procedimiento estándar de limpieza previa

Nombre del baño	Tiempo de tratamiento [s]	Temperatura [0°C]	Observaciones
Uniclean® *) 399	180	70	Activación ultrasónica
Uniclean® *) 260	30	45	Activación ultrasónica
Uniclean® *) 675	300	Temperatura ambiente	Activación ultrasónica

*) Marca comercial de Atotech Deutschland GmbH, Alemania

5 Uniclean® 399 es un limpiador alcalino suave, ligeramente espumoso, que contiene carbonato, silicatos, fosfatos, tensioactivos y un quelante biodegradable. Este baño está diseñado para eliminar aceites minerales, residuos de pulimento y molienda e impurezas de pigmentos para todos los metales.

Uniclean® 260 es un limpiador electrolítico débil de hidróxido alcalino de sodio que tiene conductividad eléctrica, para ser usado para el desengrasado catódico o anódico.

Uniclean® 675 es un agente ácido de activación de uso universal. Este limpiador contiene sulfato ácido de sodio y fluoruro sódico.

10 Después de haber limpiado el sustrato, puede depositarse en el sustrato la aleación deseada, tal como cobre-indio-selenio.

A continuación, se enumeran las condiciones de trabajo preferidas:

temperatura: 20 - 35°C

pH: 2,5 - 3,8

15 densidad de corriente: 0,3 - 2 A/dm²

flujo de electrolito/hidrodinámico: 0 - 10 m³/h

velocidad de deposición: 1 - 20 min

grosor de la capa depositada: 0,2 - 3 µm

20 La deposición se puede llevar a cabo mediante galvanoplastia de corriente continua o mediante galvanoplastia por pulsos con dos potenciales catódicos (régimen potencioestático). En general, pueden usarse los potenciales siguientes para la galvanoplastia por pulsos: -0,5 a -2 V (potenciales medidos con respecto al electrodo de Ag/AgCl), oscilando los tiempos del impulso entre varias decenas de milisegundos y varios segundos. Como ánodos, pueden usarse ánodos inertes, tales como el típico ánodo inerte Uniplat.

25 La concentración de aditivos oscila entre 1 y 500 ppm, preferentemente entre 5 y 100 ppm, y siendo lo más preferible entre 10 y 50 ppm.

30 Usar tal aditivo en la composición metálica de galvanoplastia según la presente invención permite la preparación de un sustrato recubierto en el que la proporción atómica entre el metal del grupo IB y el metal del grupo IIIA varía con únicamente una pequeña desviación típica. Así, la proporción entre el metal del grupo IB y el metal del grupo IIIA obtenida mediante el gráfico de superficie por XRF varía con una desviación típica de menos del 4% y, preferentemente, de menos del 2%.

La invención es ilustrada adicionalmente mediante los ejemplos siguientes:

Procedimiento sintético general 1 de los aditivos de la invención

35 Se añadieron a un matraz de reacción 0,2 moles de un isotiocianato, 0,1 moles de una diamina y 300 ml de metanol y se dejó que la reacción prosiguiera a 65°C durante 24 horas hasta la finalización de la reacción. A continuación, la solución de la reacción fue enfriada hasta 0°C, y el sólido presente fue filtrado y lavado con metanol.

El residuo fue recrystalizado a partir del metanol, dando sólidos blancos.

Entrada	Isotiocianato	Diamina	Rendimiento
1	sal sódica de 4-isotiocianato-fenil-sulfonato	1,6-hexandiamina	74,2%
2	sal sódica de 4-isotiocianato-fenil-sulfonato	1,4-butandiamina	58,17%

Entrada	Isotiocianato	Diamina	Rendimiento
3	sal sódica de 4-isotiocianato-fenil-sulfonato	1,8-octandiamina	58,8%
4	sal sódica de 4-isotiocianato-fenil-sulfonato	etilendiamina	89,8%
5	sal sódica de 4-isotiocianato-fenil-sulfonato	N,N-dimetil-1,6-hexandiamina	73,5%
6	sal sódica de 4-isotiocianato-fenil-sulfonato	piperazina	82,8%
7	sal sódica de 4-isotiocianato-fenil-sulfonato	1,4-fenilendiamina	81,1%
8	sal sódica de 6-isotiocianato-naftaleno-2-sulfonato	1,6-hexandiamina	69,35%
9	3-isotiocianato-piridina	etilendiamina	45,3%

Procedimiento sintético general 2 de los aditivos de la invención

5 Se añadieron a un matraz de reacción 0,2 moles de una amina, 0,1 moles de un diisotiocianato y 300 ml de metanol y se dejó que la reacción prosiguiera a 65°C durante 24 horas hasta la finalización de la reacción. A continuación, la solución de la reacción fue enfriada hasta 0°C, y el sólido presente fue filtrado y lavado con metanol.

El residuo fue recristalizado a partir del metanol, dando sólidos blancos.

Entrada	Isotiocianato	Amina	Rendimiento
1	2,6-diisotiocianato-piridina	sal sódica de ácido sulfanílico	49,6%
2	1,6-diisotiocianato-hexano	sal sódica de ácido sulfanílico	35,2%
3	1,2-diisotiocianato-etano	sal sódica de ácido sulfanílico	52,8%

Ejemplo 1

10 Se limpió de antemano un material de vidrio flotado de 15 × 15 cm² de molibdeno usando el tratamiento enumerado en la Tabla 1.

A continuación, se preparó una solución metálica de galvanoplastia cuya composición se muestra a continuación:

- 1 M ácido sulfámico
- 1 M hidróxido sódico
- 0,3 M tartrato disódico
- 1 mM dióxido de selenio (IV)
- 20 mM sulfamato de indio
- 9 mM sulfamato de cobre
- 40 mg/l aditivo según la fórmula IV
- 20 µl/l Lutensit TC-CS40 (tensioactivo)

El anterior sustrato fue sumergido en esta solución metálica de galvanoplastia y se depositó electrolíticamente una aleación de Cu/In/Se sobre el sustrato usando las siguientes condiciones de trabajo:

Temperatura: 25°C

15 pH: ~ 3,2

Corriente continua: densidad de corriente 1,3 A/dm²

Flujo de electrolito/hidrodinámico elevado de hasta 10 m³/h, matriz de boquillas de agujero, necesaria para una alta velocidad de deposición de ~ 3 min para un absorbedor de célula solar de 1,5 µm

Ánodo inerte (ánodo inerte Uniplate típico)

Ejemplo 2 (no según la invención)

Se limpió de antemano un material de vidrio flotado de 15 × 15 cm² recubierto de molibdeno de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 anterior.

5 Además, se preparó una solución metálica de galvanoplastia cuya composición se muestra a continuación:

- 1 M ácido sulfámico
- 1 M hidróxido sódico
- 16 mM citrato trisódico
- 12 mM dióxido de selenio (IV)
- 50 mM sulfamato de indio
- 3 mM sulfamato de cobre
- 20 µl/l Lutensit TC-CS40 (tensioactivo)

El anterior sustrato fue sumergido en esta solución metálica de galvanoplastia y se depositó una aleación de Cu/In/Se sobre el sustrato usando las siguientes condiciones de trabajo:

Temperatura: 25°C

pH: ~ 2,3

10 Galvanoplastia por pulsos con dos potenciales catódicos (régimen potencioestático): -0,75 V durante 0,9 s/-1,1 V durante 0,1 s (potenciales medidos con respecto al electrodo de Ag/AgCl)

flujo de electrolito/hidrodinámico de hasta 600 l/h, matriz de boquillas de agujero

velocidad de ~ 15 min para un absorbedor de célula solar de 1,5 µm

Ánodo inerte (ánodo inerte Uniplate típico)

15 **Ejemplo 3**

Se limpió de antemano un material de vidrio flotado de 15 × 15 cm² recubierto de molibdeno de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 anterior.

Además, se preparó una solución metálica de galvanoplastia cuya composición se muestra a continuación:

- 1 M ácido metanosulfónico
- 1 M hidróxido sódico
- 13,6 mM citrato trisódico
- 6 mM dióxido de selenio (IV)
- 50 mM hidróxido de indio
- 50 mM hidróxido de galio (o como sulfato o cloruro)
- 3 mM óxido de cobre
- 40 mg/l aditivo según la fórmula IV
- 20 µl/l CUD 50 (tensioactivo)

20 El anterior sustrato fue sumergido en esta solución metálica de galvanoplastia y se depositó una aleación de Cu/In/Se sobre el sustrato usando las siguientes condiciones de trabajo:

Temperatura: 25°C

pH: ~ 1,5

Galvanoplastia por pulsos con dos potenciales catódicos (régimen potencioestático): -0,75 V durante 0,9 s/-1,1 V

durante 0,1 s (potenciales medidos con respecto al electrodo de Ag/AgCl)

flujo de electrolito/hidrodinámico de hasta 600 l/h, matriz de boquillas de agujero

velocidad de ~ 15 min para un absorbedor de célula solar de 1,5 μm

Ánodo inerte (ánodo inerte Uniplate típico)

5 Resultados y evaluación

Las aleaciones obtenidas en los Ejemplos 1 a 2 fueron sometidas a un barrido de superficie por XRF.

El análisis por XRF (fluorescencia de rayos X) es un método no destructivo. El equipo usado (MicroXR 1200SV, de Thermo-Fisher-Scientific, EE. UU.) tiene una tabla x-y de 30 \times 30 cm^2 . Tiene instalado un tubo de wolframio. La tensión de aceleración es 47 keV. Está equipada con un policapilar (\varnothing ~76 μm). El detector de deriva de silicio (SDD) tiene una resolución de 163,3 eV (FWHM de Mn-K α) y está enfriado por el efecto Peltier. Las muestras están expuestas al aire, pero, debido a una configuración geométrica especial y a los tubos al vacío de haz y de detección, es posible medir elementos bajando hasta el aluminio.

El análisis de la película delgada de aleación (1 - 2 μm) depositada sobre el vidrio flotado de 400 nm recubierto de molibdeno es una tarea compleja. Una calibración con el estándar elemental puro es insuficiente. Fue necesaria la propia preparación de estándares binarios, ternarios, cuaternarios o quaternarios. Fueron analizados de forma cruzada mediante ICP-OES/ICP-MS.

En consecuencia, la proporción atómica Cu/In y la distribución de la masa cuadrada total podrían ser determinadas en toda la superficie del sustrato, y las Figuras 1 y 4 muestran los correspondientes gráficos para las aleaciones obtenidas en los Ejemplos 1 y 2. La Fig. 1 muestra la proporción atómica Cu/In de la aleación obtenida en el Ejemplo 2, en la que no se contenía ningún aditivo según la presente invención en el baño metálico de galvanoplastia. Es evidente por la Fig. 1 que la proporción atómica Cu/In varía con una desviación típica de casi el 16%. Tal variación en la proporción atómica Cu/In es demasiado elevada para producir una célula solar funcional en un tamaño de sustrato de 10 \times 10 cm^2 (cortado centrado de un sustrato de 15 \times 15 cm^2 , evitando influencias debidas a las heterogeneidades directamente en el contacto eléctrico).

La Fig. 4 muestra el correspondiente gráfico de la proporción atómica Cu/In obtenida de un barrido de superficie por XRF de la aleación obtenida en el Ejemplo 1, que es según la presente invención. Es evidente por la Fig. 4 que la proporción atómica Cu/In varía con una desviación típica de menos del 3%.

Tal variación en la proporción atómica Cu/In es aceptable para producir un módulo solar funcional en un tamaño de sustrato de 10 \times 10 cm^2 .

En función del barrido de superficie por XRF, la masa cuadrada total (en mg/cm^2) para las aleaciones obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 fue representada gráficamente y es mostrada en la Fig. 2 (para el Ejemplo 2) y la Fig. 3 (para el Ejemplo 1).

Es evidente por la Fig. 2 que el grosor total de la capa de la aleación obtenida en el Ejemplo 2 (en la que no se contiene ningún aditivo según la invención) varía con una desviación típica de más del 8%.

Por otro lado, el grosor total de la capa de la aleación obtenida en el Ejemplo 1 (según la invención) varía con una desviación típica de menos del 7%. La heterogeneidad causada por las condiciones hidrodinámicas y la caída de potencial en el sustrato de Mo son, con mucho, menos pronunciadas que en la aleación del Ejemplo 2.

La Fig. 5 muestra la proporción Cu/In de las aleaciones obtenidas usando el baño metálico de galvanoplastia según el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 como consecuencia de la variación de las frecuencias de rotación del electrodo discoidal en rotación usado. En particular, la raíz cuadrada de la frecuencia de rotación (ω) es una medida de las condiciones hidrodinámicas en un baño galvánico. La Fig. 5 confirma que la proporción Cu/In no depende de las condiciones hidrodinámicas cuando se usa un baño de galvanoplastia que comprende el aditivo según la presente invención (Ejemplo 1). Por otro lado, si no hay presente tal aditivo (como en el Ejemplo 2), la proporción Cu/In depende de la frecuencia de rotación y, así, de las condiciones hidrodinámicas que están presentes en el baño de galvanoplastia.

La Fig. 5 también muestra que es posible variar la proporción Cu/In obtenida en el Ejemplo 1 (que comprende el aditivo de la presente invención) variando el pH del baño de galvanoplastia. Un menor pH corresponde a una menor proporción Cu/In y un mayor pH corresponde a una mayor proporción Cu/In, respectivamente.

Las Figuras 6a y 6b muestran la variación de a) el potencial electroquímico local y b) las densidades de corriente locales como consecuencia de la densidad de la corriente total aplicada externamente. Estos valores son medidos directamente en el sustrato de vidrio flotado recubierto de Mo a distancias diferentes al contacto eléctrico. Las curvas mostradas en las Figuras 6a y 6b explican por qué la proporción Cu/In aumenta considerablemente con la distancia crecientes desde el contacto eléctrico cuando se usa un baño de galvanoplastia de la técnica anterior para la deposición de una aleación de Cu-In-Se (cf. Figuras 1 y 3). Se deposita In (que es menos noble que Cu) en un

contenido menor cuando se compara con Cu como consecuencia del menor potencial. Los aditivos según la presente invención son capaces de compensar este efecto (cf. Figuras 3 y 4) y de equilibrar las irregularidades en las condiciones hidrodinámicas (cf. Fig. 5).

5 Las curvas mostradas en las Figuras 6a y 6b son típicas para el sustrato usado en esta aplicación. En consecuencia, se producirá el mismo efecto con tamaños de sustrato usados a escala industrial.

10 Por último, las Figuras 7a y 7b muestran la estequiometría (proporción Cu/In) del precursor de ClSe electrodepositado dependiendo a) del potencial aplicado y b) de la densidad de la corriente aplicada sobre el vidrio flotado recubierto de Mo, así como del comportamiento del electrolito según la invención (Ejemplo 1). Las secciones horizontales de ambas curvas muestran el intervalo operativo en el que puede lograrse una composición de aleación constante usando los aditivos según la presente invención.

Ejemplo 4 (no según la invención)

Se usó el aditivo de la invención según la fórmula IV para la deposición de cobre en un baño de cobre de baja acidez con la composición siguiente:

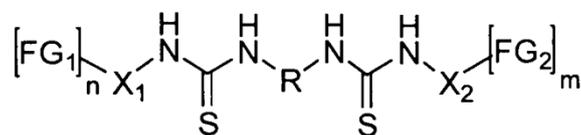
- 35 g/l ácido sulfúrico
- 35 g/l sulfato de cobre pentahidratado
- 100 ppm cloruro
- 100 ppm propilenglicol
- 20 mg/l aditivo según la fórmula IV

15 Un sustrato de latón fue recubierto de cobre en una célula de Hull con una corriente total de 1,5 A. El tiempo de deposición fue 300 s.

Se obtuvo un depósito homogéneo y brillante de cobre con el aditivo según la fórmula IV.

REIVINDICACIONES

1. Una composición metálica de galvanoplastia que comprende una especie de galvanoplastia del grupo IB y una especie de galvanoplastia del grupo IIIA caracterizada por comprender, además, un aditivo de fórmula general (A):



Fórmula (A)

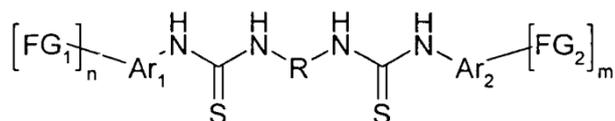
5 en donde X₁ y X₂ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo constituido por arileno y heteroarileno;

FG₁ y FG₂ pueden ser iguales o diferentes o se seleccionan del grupo constituido por -S(O)₂OH, -S(O)OH, -COOH, -P(O)₂OH y grupos amino primarios, secundarios y terciarios y sales y ésteres de los mismos;

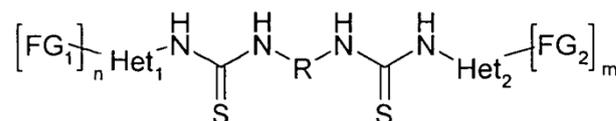
R se selecciona del grupo constituido por alquileo, arileno o heteroarileno y

n y m son números enteros entre 1 y 5.

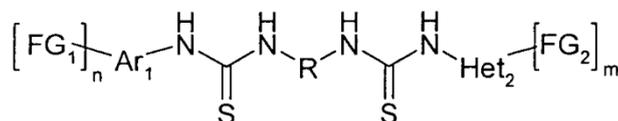
10 2. La composición según la reivindicación 1 en la que el aditivo se selecciona del grupo constituido por compuestos que tienen las fórmulas generales (I) a (III):



Fórmula I



Fórmula II



Fórmula III

en las que Ar₁ y Ar₂ son iguales o diferentes y denotan independientemente un grupo arileno;

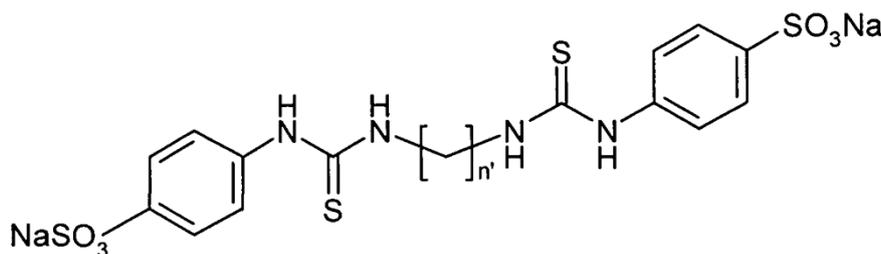
en las que Het₁ y Het₂ son iguales o diferentes y denotan un grupo heteroarileno y

en las que FG₁, FG₂, m y n se definen como en la reivindicación 1.

15 3. La composición según la reivindicación 2 en la que Ar₁ y Ar₂ denotan un grupo fenileno o naftileno.

4. La composición según la reivindicación 1 en la que Het₁ y Het₂ denotan un grupo piridileno o quinolinileno.

5. La composición según la reivindicación 3 en la que el aditivo tiene la fórmula



en la que n' es de 2 a 12.

- 6.** La composición metálica de galvanoplastia según la reivindicación 1 que, además, comprende una especie de galvanoplastia del grupo VIA.
- 7.** La composición metálica de galvanoplastia según las reivindicaciones 1 o 6 en la que la especie de galvanoplastia del grupo IB comprende cobre, en la que la especie de galvanoplastia del grupo IIIA comprende galio y/o indio y en la que la especie de galvanoplastia del grupo VIA comprende selenio y/o azufre.
- 8.** La composición metálica de galvanoplastia según la reivindicación 7 que comprende especies de galvanoplastia seleccionadas entre:
- (i) especies de galvanoplastia de cobre e indio,
 - (ii) especies de galvanoplastia de cobre, indio y galio,
 - (iii) especies de galvanoplastia de cobre, indio y selenio,
 - (iv) especies de galvanoplastia de cobre, indio y azufre,
 - (v) especies de galvanoplastia de cobre, indio, galio y selenio,
 - (vi) especies de galvanoplastia de cobre, indio, galio y azufre y
 - (vii) especies de galvanoplastia de cobre, indio, galio, selenio y azufre
- 9.** La composición metálica de galvanoplastia según la reivindicación 8 en la que las especies de galvanoplastia de cobre e indio están comprendidas en la composición en una proporción molar de cobre : indio de 1 : 0,1-50 y en la que las especies de galvanoplastia de cobre y selenio están comprendidas en la composición en una proporción molar de cobre : selenio de 1 : 0,01-40.
- 10.** La composición metálica de galvanoplastia según la reivindicación 9 en la que las especies de galvanoplastia de cobre e indio están comprendidas en la composición en una proporción molar de cobre : indio de 1 : 1-5 y en la que las especies de galvanoplastia de cobre y selenio están comprendidas en la composición en una proporción molar de cobre : selenio de 1 : 0,05-2.
- 11.** La composición metálica de galvanoplastia según las reivindicaciones 7 u 8 en la que especies de galvanoplastia de cobre se seleccionan entre sulfato de cobre, sulfamatos de cobre y metanosulfamatos de cobre y en la que las especies de galvanoplastia de indio se seleccionan entre sulfamatos de indio y metanosulfamatos de indio.
- 12.** Un procedimiento de recubrimiento de un sustrato con una aleación binaria o ternaria del grupo IB y el grupo IIIA/ternaria, cuaternaria o quinaria del grupo IB, el grupo IIIA y el grupo VIA que comprende las etapas siguientes:
- (i) limpiar de antemano el sustrato que ha de ser recubierto y
 - (ii) poner en contacto el sustrato limpiado de antemano con una composición metálica de galvanoplastia según las reivindicaciones 1 o 6 a 11 a una temperatura entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 80°C para obtener un sustrato recubierto con una aleación binaria o ternaria del grupo IB y el grupo IIIA/ternaria, cuaternaria o quinaria del grupo IB, el grupo IIIA y el grupo VIA.
- 13.** Un sustrato recubierto obtenible por el procedimiento según la reivindicación 12 en el que la proporción entre el metal del grupo IB y el metal del grupo IIIA obtenida por un gráfico de superficie por XRF varía con una desviación típica menor del 4%.
- 14.** Una célula solar de película delgada que comprende el sustrato según la reivindicación 13.

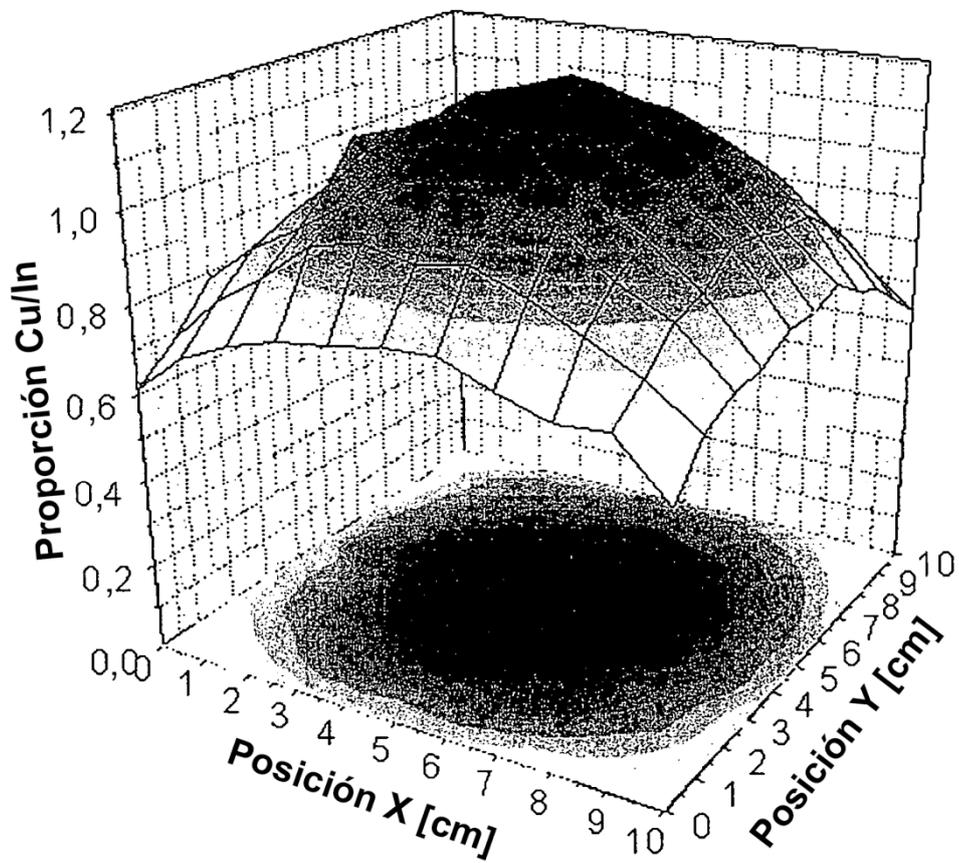


Fig. 1

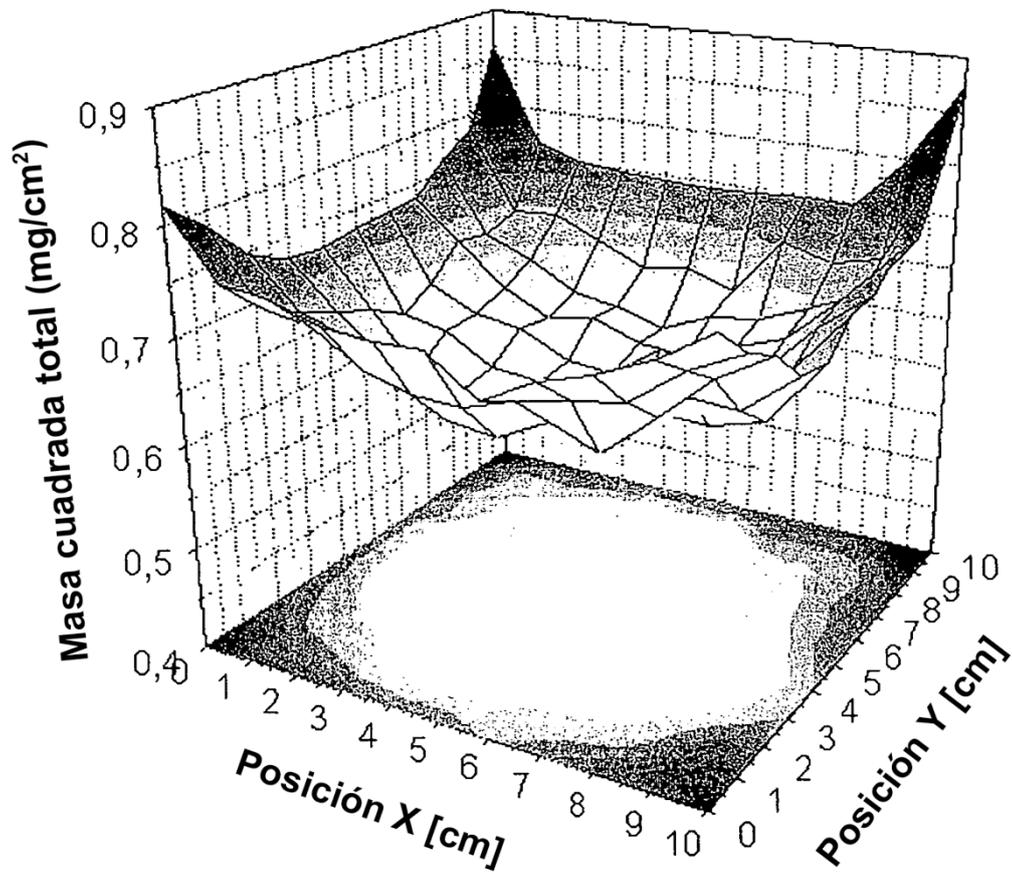


Fig. 2

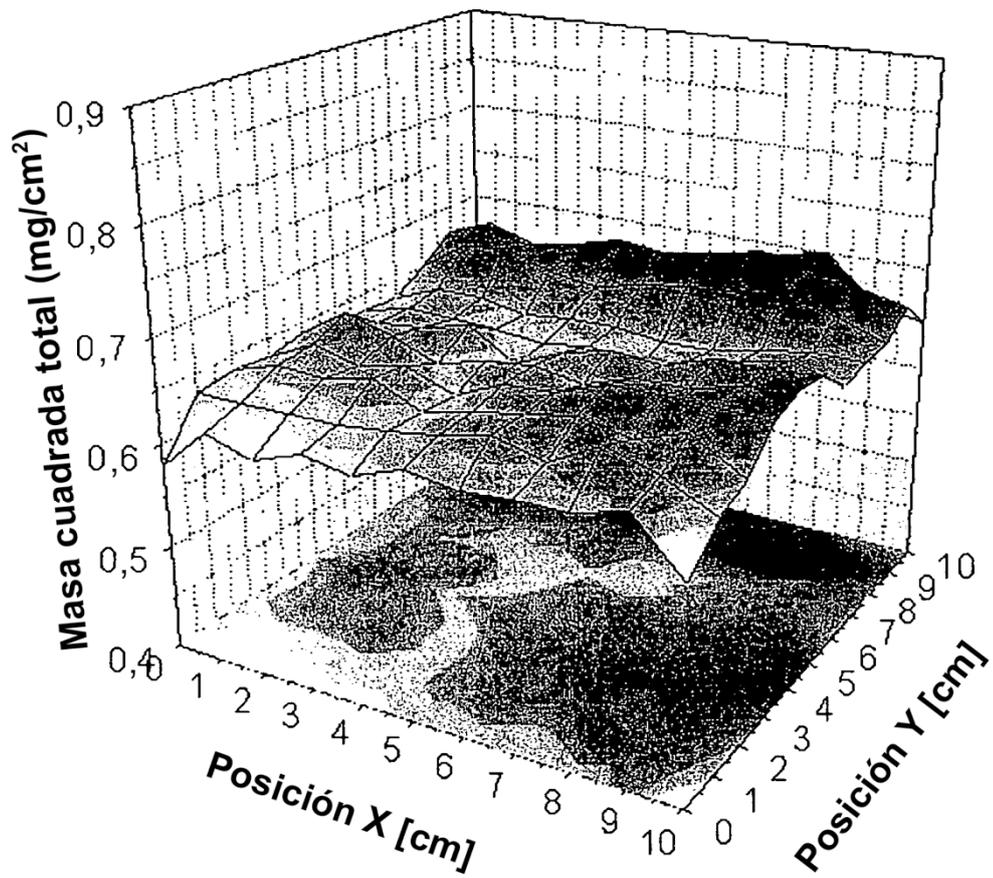


Fig. 3

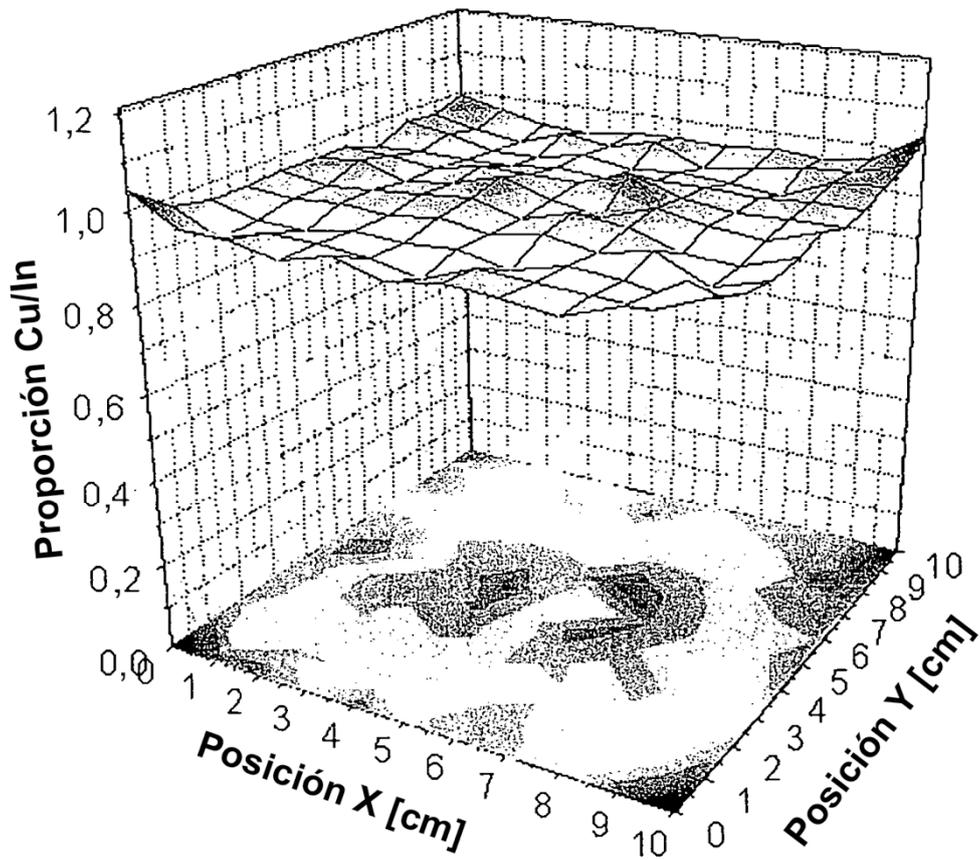


Fig. 4

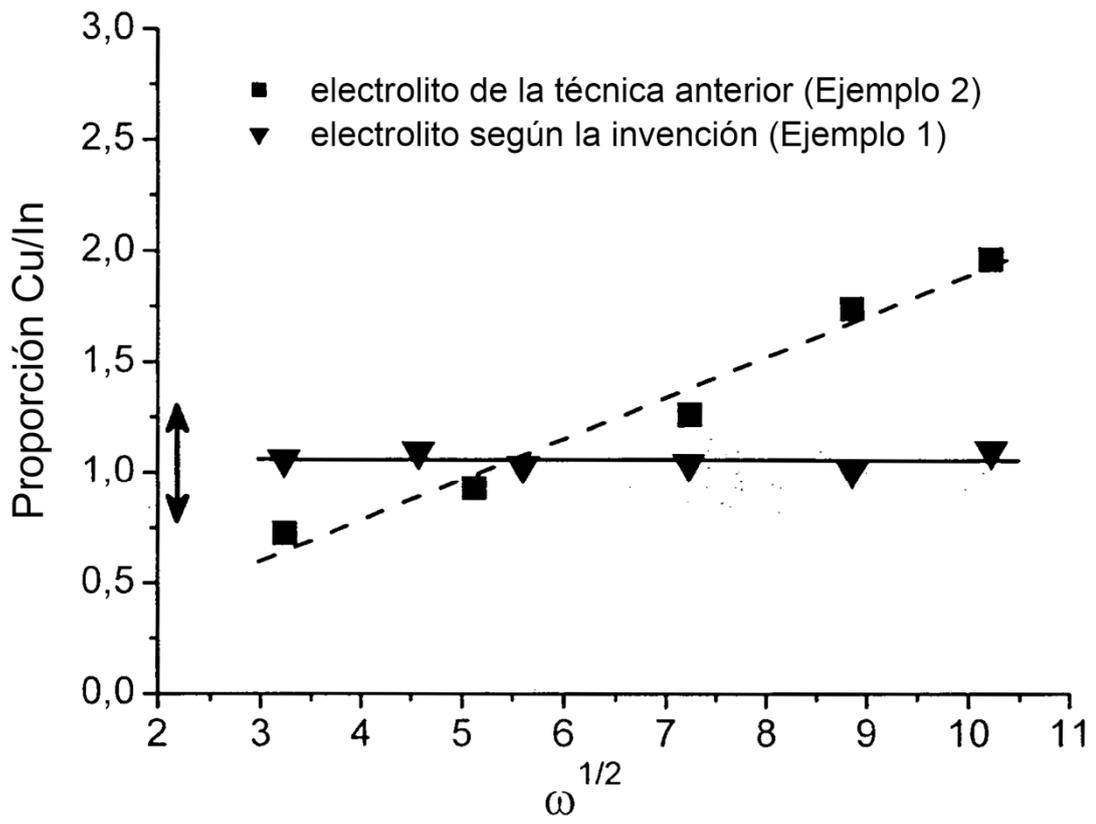


Fig. 5

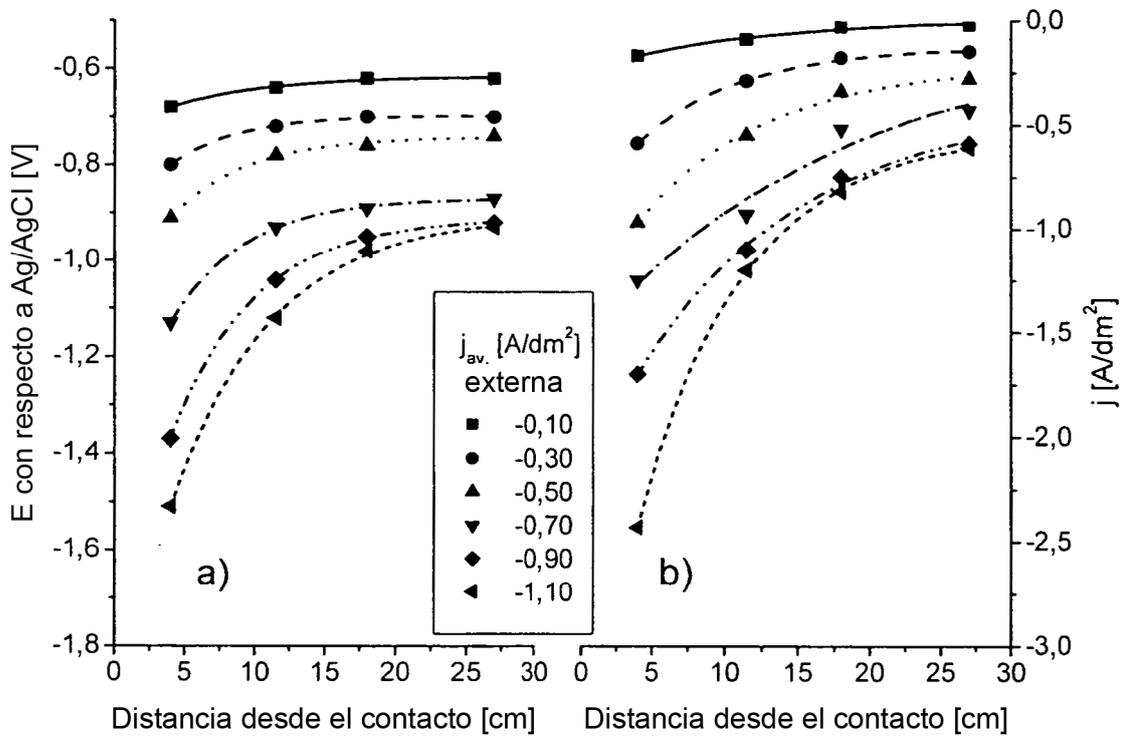


Fig. 6a

Fig. 6b

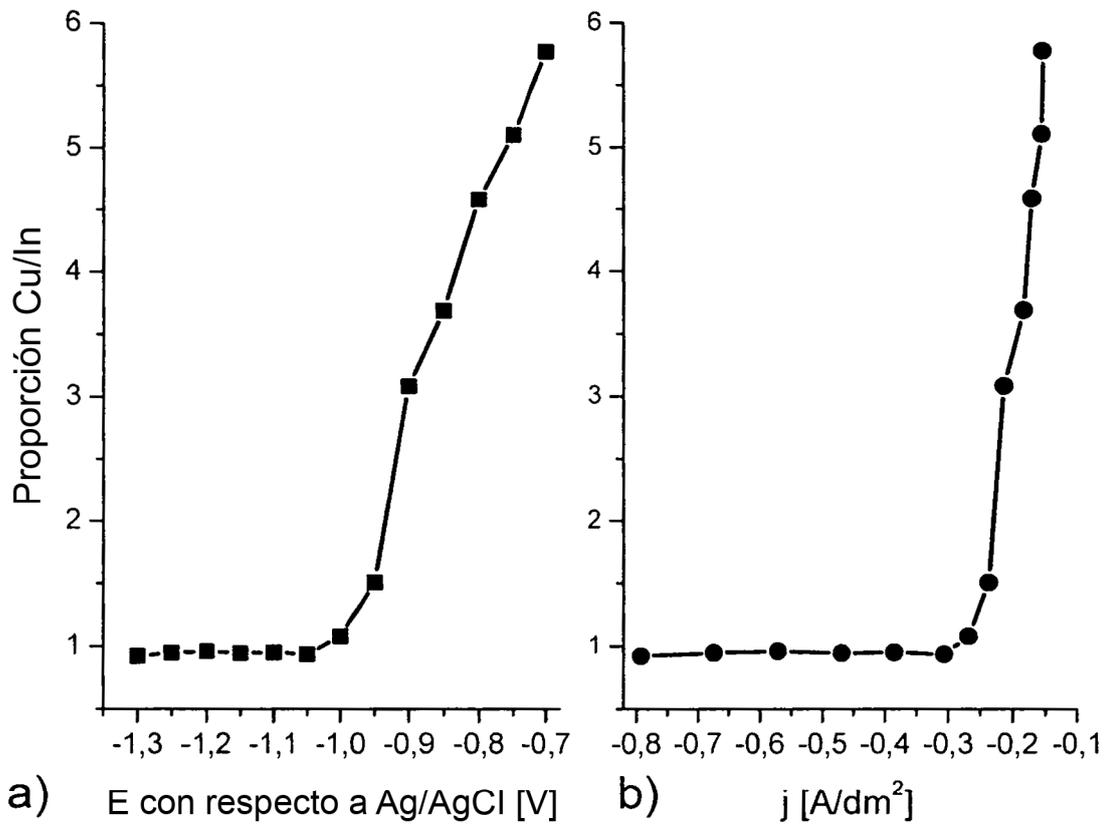


Fig. 7a

Fig. 7b