

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 904**

51 Int. Cl.:

C25D 7/12 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

H01L 31/0216 (2014.01)

H01L 31/068 (2012.01)

C25D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14159998 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2778262**

54 Título: **Método de revestimiento de cobre para la fabricación de celdas solares**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361792190 P

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

19.11.2019

73 Titular/es:

**MACDERMID ENTHONE AMERICA LLC (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**BERNARDS, ROGER y
BELLEMARE, RICHARD**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 731 904 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

Método de revestimiento de cobre para la fabricación de celdas solares.

5 Campo de la invención

La presente tecnología se relaciona generalmente con métodos para el revestimiento de cobre. Específicamente, la tecnología actual incluye una solución de revestimiento de cobre que comprende una fuente de iones cobre y una sal de conductividad proporcionada como sulfato de litio en donde la solución de revestimiento de cobre tiene un pH entre 1,7 y 3,5 y está libre de iones cloruro. Esta tecnología podría ser útil en la fabricación de obleas solares de silicio.

Antecedentes de la invención

15 La presente solicitud se relaciona con el revestimiento de cobre. El revestimiento de cobre se usa en varios campos técnicos, por ejemplo, en el campo de los circuitos impresos. El cobre puede revestirse sobre varios sustratos, por ejemplo, placas de circuitos impresos (PCI), celdas solares y sustratos de circuitos integrados (CI).

Las placas de circuitos impresos se refieren a circuitos sólidos que se forman a partir de un material conductor (comúnmente, cobre o cobre revestido con soldadura u oro) que se coloca en los lados opuestos de un material aislante (comúnmente resina epóxica reforzada con fibra de vidrio). Cuando la placa de circuito impreso tiene dos superficies conductoras ubicadas en lados opuestos de una sola capa aislante, la placa de circuito resultante se conoce como "placa de circuito de doble cara". Para acomodar aún más circuitos en una sola placa, varias capas de cobre se colocan entre las placas de material aislante para producir una placa de circuitos multicapas.

25 Un circuito integrado o un circuito integrado monolítico (también conocido como CI, chip o microchip) es un conjunto de circuitos electrónicos en una placa pequeña ("chip") de material semiconductor, normalmente silicio. Esto puede hacerse para que sea mucho más pequeño que un circuito discreto fabricado de componentes independientes. Los circuitos integrados se usan en una gran cantidad de equipos electrónicos en la actualidad. Los ordenadores, teléfonos móviles y otros electrodomésticos digitales utilizan circuitos integrados.

30 Una celda solar (también llamada celda fotovoltaica (FV)) es un dispositivo eléctrico que convierte la energía de la luz en electricidad mediante el efecto fotovoltaico. Es una forma de celda fotoeléctrica (en que sus características eléctricas, por ejemplo, corriente, voltaje o resistencia, varían cuando la luz incide sobre ella) que, cuando se expone a la luz, puede generar y soportar una corriente eléctrica sin estar conectada a cualquier fuente de voltaje externa. Una celda FV de silicio típica está compuesta por una oblea delgada que consiste en una capa ultrafina de silicio dopado con fósforo (tipo N) sobre una capa más gruesa de silicio dopado con boro (tipo P). Se crea un campo eléctrico cerca de la superficie superior de la celda donde estos dos materiales están en contacto, llamado la unión P-N. Cuando la luz solar incide sobre la superficie de una celda FV, este campo eléctrico proporciona un momento y una dirección a los electrones estimulados por la luz, lo que resulta en un flujo de corriente cuando la celda solar se conecta a una carga eléctrica.

40 El proceso de fabricación de celdas FV de silicio monocristalino y policristalino convencionales comienza con polisilicio de grado semiconductor muy puro, un material procesado a partir del cuarzo y usado ampliamente en toda la industria electrónica. El polisilicio se calienta después a la temperatura de fusión, y se agregan pequeñas cantidades de boro a la masa fundida para crear un material semiconductor de tipo P. A continuación, se forma un lingote o bloque de silicio, usando comúnmente uno de dos métodos: 1) mediante el crecimiento de un lingote de silicio cristalino puro a partir de un cristal semilla extraído del polisilicio fundido o 2) mediante el vertido del polisilicio fundido en un bloque, creando un material de silicio policristalino. Las obleas individuales se cortan después a partir de los lingotes usando sierras de alambre y luego se someten a un proceso de grabado de la superficie. Después de limpiar las obleas, se colocan en un horno de difusión de fósforo, creando una capa semiconductor de tipo N delgada alrededor de toda la superficie exterior de la celda. A continuación, se aplica un recubrimiento antirreflectante a la superficie superior de la celda.

50 Un material conductor aluminizado se deposita sobre la superficie posterior (positiva) de cada celda, restaurando las propiedades de tipo P de la superficie posterior mediante el desplazamiento de la capa de fósforo difundida. El material conductor aluminizado se aplica a veces por serigrafía de una pasta de metal, como una pasta de aluminio.

55 Los contactos eléctricos también están impresos en la superficie superior (negativa) de la celda. El contacto metálico similar a una rejilla formado por "dedos" finos y "barras de bus" más grandes se imprime típicamente por serigrafía sobre la superficie superior. Esto se hace típicamente mediante el uso de una pasta de plata. Sin embargo, las pastas de plata son muy caras. Un paso hacia la reducción del costo de las celdas FV es imprimir una rejilla de plata más fina y mejorar la conductividad de la misma mediante el recubrimiento superior con diversos recubrimientos galvanizados, menos costosos, como níquel, cobre, estaño y varias combinaciones de cada uno. El revestimiento de las pastas de plata se logra fácilmente sumergiendo las obleas serigrafadas y cocidas en una solución de revestimiento con la aplicación de revestimiento LIP o de corriente directa. Después, los metales se depositan directamente sobre la pasta de plata sin requerir ningún tratamiento previo debido a la alta conductividad y al óxido muy delgado en las partículas de plata.

5 Las soluciones comunes de revestimiento de cobre incluyen soluciones de revestimiento de cobre de ácido brillante, soluciones de revestimiento de cobre que contienen compuestos quelados, soluciones de revestimiento de cobre alcalinas y soluciones de revestimiento de cobre que contienen cianuro. Las soluciones de revestimiento de cobre que contienen compuestos quelados no siempre son deseables porque el tratamiento de los desechos de las soluciones de cobre queladas es más costoso que las soluciones de cobre no queladas. Las soluciones de revestimiento de cobre alcalinas no siempre son deseables porque las soluciones alcalinas requieren un quelante o un complejo fuerte como el cianuro. El cianuro es un veneno y es un riesgo para la salud.

10 Un método de revestimiento de cobre particular es el revestimiento de cobre con ácido brillante. El revestimiento de cobre con ácido brillante involucra altas cantidades de ácido sulfúrico u otro ácido. El revestimiento de cobre con ácido brillante también requiere iones cloruro para hacer un depósito liso. El documento US2012282731 A1 describe un método para fotorevestir un contacto metálico sobre la superficie de un cátodo de un dispositivo fotovoltaico mediante el uso de una técnica de revestimiento inducido por luz. La solución de revestimiento de cobre usada para el método contiene sulfato de cobre y de 45 a 225 ml/L de ácido sulfúrico concentrado.

15 Los solicitantes determinaron que los iones cloruro y las soluciones de revestimiento que contienen ácido no son adecuados para ciertas aplicaciones de revestimiento. Por ejemplo, tales soluciones no son adecuadas para el revestimiento sobre las capas semillas metálicas en obleas de celdas solares de silicio. El ácido causará la deslaminación de la capa semilla lo que significa que la capa semilla conductora de la oblea de silicio (generalmente pasta de plata o capa semilla de níquel no electrolítico) perderá adherencia a la superficie de la oblea de silicio y se desprenderá fácilmente. Los iones cloruro afectarán adversamente a los materiales en la parte posterior de la oblea de celda solar, como la pasta de aluminio, causando que la pasta de aluminio se disuelva en la solución de revestimiento de cobre. Como tal, es deseable desarrollar nuevas soluciones de revestimiento de cobre que no produzcan estos efectos adversos.

25 Resumen de la invención

La presente tecnología se relaciona generalmente con métodos para el revestimiento de cobre. Específicamente, la presente tecnología incluye una solución de revestimiento de cobre que comprende una fuente de iones cobre y una sal de conductividad proporcionada como sulfato de litio, en donde la solución de revestimiento de cobre tiene un pH entre 1,7 y 3,5 y está libre de iones cloruro. Esta tecnología podría ser útil en la fabricación de obleas solares de silicio.

35 Una modalidad del presente método de revestimiento de cobre sobre un sustrato comprende proporcionar un sustrato, en donde el sustrato es una capa semilla metálica sobre una oblea de celda solar de silicio que comprende una parte posterior de aluminio, poner en contacto el sustrato con una solución de revestimiento de cobre que comprende una fuente de iones cobre y una sal de conductividad proporcionada como sulfato de litio, en donde la solución de revestimiento de cobre tiene un pH entre 1,7 y 3,5 y está libre de iones cloruro.

40 La fuente de iones cobre puede ser sulfato de cobre. El pH puede estar entre 2,3 y 3,0. El aditivo se selecciona del grupo de 2 mercaptoimidazol, 2 mercaptotiazol, bromuro de 3-(carboximetil)benzotiazolio, 2 mercapto-1-metilimidazol y 2 aminotiazol.

45 La solución de revestimiento de cobre comprende una fuente de iones cobre y una sal de conductividad proporcionada como sulfato de litio, en donde la solución de revestimiento de cobre tiene un pH entre 1,7 y 3,5 y está libre de iones cloruro.

Descripción detallada de las modalidades preferidas

50 La presente tecnología se relaciona generalmente con métodos para el revestimiento de cobre. Específicamente, la presente tecnología incluye una solución de revestimiento de cobre que comprende una fuente de iones cobre y una sal de conductividad proporcionada como sulfato de litio, en donde la solución de revestimiento de cobre tiene un pH entre 1,7 y 3,5 y está libre de iones cloruro. Esta tecnología podría ser útil en la fabricación de obleas solares de silicio. Las modalidades en la presente descripción pretenden ser ilustrativas y se entenderá que la invención no está limitada a estas modalidades ya que pueden realizarse modificaciones por los expertos en la técnica sin apartarse del alcance de la presente descripción.

55 La presente solución de revestimiento de cobre comprende una fuente de iones cobre y una sal de conductividad proporcionada como sulfato de litio; la solución de revestimiento de cobre tiene un pH entre 1,7 y 3,5 y está libre de iones cloruro.

60 La presente solución de revestimiento de cobre es útil para la fabricación de celdas solares.

65 La fuente de iones cobre puede ser una fuente conocida en la técnica que proporcionará iones cobre. Ejemplos de posibles fuentes de iones cobre incluyen sulfato de cobre, acetato de cobre, carbonato de cobre y óxido de cobre. Una fuente preferida de iones cobre es el sulfato de cobre. La fuente de iones cobre se puede agregar en las siguientes cantidades 10 g/L a 68 g/L de ion cobre.

- 5 La sal de conductividad es sulfato de litio. La sal de conductividad se puede agregar en las siguientes cantidades: 1,0 g/L hasta el punto de saturación de la sal en la solución de manera que se alcance la concentración máxima de la sal y que más adiciones precipitarían de la solución. Los solicitantes han descubierto que las presentes soluciones de revestimiento se mejoran mediante la adición de sales de conductividad, particularmente sulfato de litio. Las sales de conductividad generalmente y el sulfato de litio en particular mejoran la distribución del revestimiento y son altamente solubles en la solución de revestimiento. Sin las sales de conductividad, la distribución del revestimiento es pobre debido a la falta de ácido fuerte en la presente solución de revestimiento.
- 10 En otras modalidades, también se pueden agregar componentes opcionales que no comprometan la solución de revestimiento de cobre. Un ejemplo del componente opcional es un aditivo seleccionado de 2 mercaptoimidazol, 2 mercaptotiazol, bromuro de 3-(carboximetil) benzotiazolio, 2 mercapto-1-metilimidazol, 2 aminotiazol y tintes como verde Janus B. Se ha demostrado que estos aditivos mejoran el brillo/lisura/apariencia del depósito a pesar del hecho de que el baño no contiene ion cloruro, que normalmente se requiere para el revestimiento de cobre ácido brillante.
- 15 En otras modalidades, también se pueden agregar componentes opcionales que no comprometan la solución de revestimiento de cobre. Ejemplos de tales componentes opcionales son tensioactivos y polímeros tales como polietilenglicol, etoxilatos de nonilfenol, tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos, y tampones para mantener el pH deseado.
- 20 El presente método incluye proporcionar un sustrato y poner en contacto el sustrato con una solución de revestimiento de cobre que comprende iones cobre y una sal de conductividad proporcionada como sulfato de litio. La solución de revestimiento de cobre tiene un pH entre 1,7 y 3,5 y está libre de iones cloruro.
- 25 El sustrato es una celda solar, más específicamente, una capa semilla metálica sobre una oblea de celda solar de silicio. Los ejemplos de posibles capas semillas metálicas incluyen pasta de plata, níquel no electrolítico, níquel galvanizado y aluminio. Como se discutió anteriormente, las soluciones de revestimiento de cobre ácidas típicas afectarán negativamente a las capas semillas metálicas al hacer que la capa semilla pierda adherencia al sustrato de oblea de silicio.
- 30 El presente método es útil para la galvanoplastia de celdas solares por contacto directo. Este método también es útil en la galvanoplastia de las celdas solares inducida por la luz, donde se hace un contacto eléctrico en la parte posterior de la celda solar y se dirige una luz sobre la celda solar, de manera que ocurra el revestimiento en la parte frontal de la celda solar.
- 35 La fuente de iones cobre puede ser una fuente conocida en la técnica que proporcionará iones cobre. Ejemplos de posibles fuentes de iones cobre incluyen sulfato de cobre, acetato de cobre, carbonato de cobre y óxido de cobre. Una fuente preferida de iones cobre es el sulfato de cobre. La fuente de iones cobre se puede agregar en las siguientes cantidades de 10 a 68 g/L de cobre metálico.
- 40 La sal de conductividad es sulfato de litio. La sal de conductividad se puede agregar en las siguientes cantidades 1,0 g/L hasta el punto de saturación de la sal en la solución de manera que se alcance la concentración máxima de la sal y que más adiciones precipitarían de la disolución.
- 45 En otras modalidades, también se pueden agregar componentes opcionales que no comprometan la solución de revestimiento de cobre. Un ejemplo del componente opcional es un aditivo seleccionado de 2 mercaptoimidazol, 2 mercaptotiazol, bromuro de 3-(carboximetil) benzotiazolio, 2 mercapto-1-metilimidazol, 2 aminotiazol y tintes como verde Janus B.
- 50 En otras modalidades, también se pueden agregar componentes opcionales que no comprometan la solución de revestimiento de cobre. Ejemplos de tales componentes opcionales son tensioactivos y polímeros tales como polietilenglicol, etoxilatos de nonilfenol, tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos y tampones para mantener el pH deseado.
- 55 La presente etapa de contacto puede tener lugar a un pH adecuado para obtener un revestimiento de cobre brillante, liso y distribuido uniformemente. El resultado deseado se puede lograr a un pH de 1,7 a 3,5, más preferentemente de 2,3 a 3,0.
- 60 La presente etapa de contacto puede tener lugar a una temperatura adecuada para obtener un revestimiento de cobre brillante, suave y distribuido uniformemente. Por ejemplo, el resultado deseado se puede lograr a una temperatura ambiente de hasta 80 grados centígrados.
- La presente etapa de contacto puede tener lugar durante un período de tiempo adecuado para obtener un revestimiento de cobre brillante, liso y distribuido uniformemente. Por ejemplo, el resultado deseado se puede lograr en 1 a 20 minutos.
- 65 También se pueden agregar etapas opcionales adicionales. Por ejemplo, las etapas podrían incluir enjuague, neutralización, secado, galvanoplastia posterior y horneado.

Una persona familiarizada con la tecnología entenderá que las condiciones descritas anteriormente se pueden variar y ajustar para lograr la metalización deseada.

5 Ejemplo 1

10 En una modalidad no limitativa, una celda solar con una eficiencia de 18 % se somete a galvanizado en una solución que contiene 80 g/L de sulfato de cobre pentahidratado, 100 g/L de sulfato de litio, pH ajustado a 2,3 con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio. Una pasta de plata que contiene una celda solar con una parte posterior que contiene aluminio se galvaniza a 50 ASF (5 A/dm²) por 2 minutos. Se obtiene un depósito de cobre mate sobre la capa semilla de pasta de plata. La eficiencia de la celda solar después del revestimiento aumentó a 19 %, el respaldo de aluminio de la celda solar no se vio afectado por la solución de revestimiento. La adhesión de la capa semilla de pasta de plata a la oblea de silicio no se vio comprometida.

15 Ejemplo 2

20 En una modalidad no limitativa, una celda solar con una eficiencia de 18 % se somete a galvanizado en una disolución que contiene 80 g/L de sulfato de cobre pentahidratado, 100 g/L de sulfato de litio, 0.2 g/L de un compuesto de tioimidazol, el pH se ajusta a 2,3 con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio. Una celda solar que contiene pasta de plata con respaldo de aluminio es un revestido inducido por luz a 50 ASF (5 A/dm²) por 2 minutos. Se obtiene un depósito de cobre brillante sobre la capa semilla de pasta de plata. La eficiencia de la celda solar después del revestimiento aumentó a 19,2 %, el respaldo de aluminio de la celda solar no se vio afectado por la solución de revestimiento. La adhesión de la capa semilla de pasta de plata a la oblea de silicio no se vio comprometida.

REIVINDICACIONES

1. Un método de revestimiento de cobre sobre un sustrato que comprende:
5 proporcionar un sustrato, en donde el sustrato es una capa semilla metálica sobre una oblea de celda solar de silicio que comprende una parte posterior de aluminio; y
poner en contacto el sustrato con una solución de revestimiento de cobre que comprende una fuente de iones cobre y una sal de conductividad de sulfato de litio en donde la solución de revestimiento de cobre tiene un pH entre 1,7 y 3,5 y está libre de iones cloruro y en donde la parte posterior de la oblea de celda solar de silicio no se ve afectada por la solución de revestimiento.
10
2. El método de la reivindicación 1, en donde la fuente de iones cobre es sulfato de cobre.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el pH está entre 2,3 y 3,0.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en donde la solución de revestimiento de cobre comprende además un aditivo seleccionado del grupo de 2-mercaptoimidazol, 2-mercaptotiazol, bromuro de 3-(carboximetil) benzotiazolio, 2-mercapto-1-metilimidazol y 2-aminotiazol.
- 20 5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la sal de conductividad de sulfato de litio está presente en cualquier lugar desde 1 g/L hasta el punto de saturación de la sal.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el revestimiento se lleva a cabo a una temperatura entre la temperatura ambiente y 80 °C.
- 25 7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el revestimiento se produce de 1 a 20 minutos.