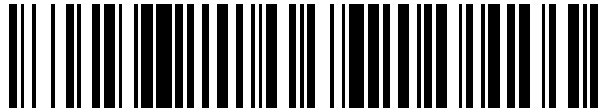


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 946 702**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/0224** (2006.01)

**H01L 31/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2020 PCT/FR2020/050869**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2020 WO20240126**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2020 E 20739752 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2023 EP 3977520**

54 Título: **Procedimiento de reciclaje de la plata presente en una célula fotovoltaica**

30 Prioridad:

**29.05.2019 FR 1905739**

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

**24.07.2023**

73 Titular/es:

**ROSI (100.0%)  
31, rue Gustave Eiffel  
38000 Grenoble, FR**

72 Inventor/es:

**LUO, YUN**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 946 702 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**

Procedimiento de reciclaje de la plata presente en una célula fotovoltaica

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de los módulos solares y de los componentes microelectrónicos. Se refiere, en particular, a un procedimiento de reciclaje de la plata presente en una célula fotovoltaica.

10 **Antecedentes tecnológicos de la invención**

15 La plata es el material que presenta más valor en los módulos solares. En efecto, en las células fotovoltaicas, la red metálica de captación de las cargas eléctricas generadas por la energía solar está formada habitualmente por finas líneas de plata de decenas de micrómetros de grosor. Puede estimarse que, en módulos solares al final de su vida útil, correspondiente a una potencia de 1 MW, el valor del material de plata es en la actualidad del orden de 25 000 \$.

20 Muchos métodos propuestos para la extracción de la plata de los módulos solares y su reciclaje se basan en una vía hidrometalúrgica, que implica una disolución completa de la plata, seguida o bien por su transformación en forma de complejo en una sal, o bien por una deposición en forma de metal puro.

25 El disolvente más usado para disolver la plata es el ácido nítrico, tal como se describe concretamente en los documentos DE102007034441 y CN105355541. El documento US-2016053343 propone una variante basada en la reacción de la plata con ácido sulfónico en presencia de un agente oxidante. Otra variante, mencionada en el documento WO2015130607, consiste en disolver la plata usando una solución compuesta por un agente oxidante, halogenuro, ácido y disolvente.

30 Evidentemente, estos son simplemente ejemplos de métodos, existen otros métodos basados en la disolución de la plata. En todos los casos, el proceso global es generalmente largo y complejo, ya que requiere pasar de la forma sólida de la plata a su forma líquida, y después de nuevo a su forma sólida.

35 Alternativamente, algunos métodos, tal como se divulga en el documento US-2017092528, prevén el pelado de capas metálicas superficiales, mediante adhesión y transferencia sobre una cinta adhesiva. A continuación, se separan en una solución líquida las capas metálicas del adhesivo. El documento KR20160027325 divulga un procedimiento de recuperación de la plata de una célula fotovoltaica mediante disolución.

**Objeto de la invención**

40 La presente invención propone una solución alternativa a las del estado de la técnica. Se refiere a un procedimiento simple y económico de reciclaje de la plata presente en las células fotovoltaicas.

**Breve descripción de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento de reciclaje de la plata presente en una célula fotovoltaica, que comprende:

- 45 ● una etapa a) de proporcionar una célula fotovoltaica que comprende:
- o un sustrato de soporte de silicio, que presenta una cara delantera y una cara trasera,
  - o una capa superior de silicio dopado, de tipo con dopaje opuesto al del sustrato de soporte, dispuesta sobre la cara delantera,
  - o una pluralidad de líneas de plata dispuestas sobre la capa superior,
  - o al menos una capa antirreflectante dispuesta sobre la capa superior, adyacente a las líneas de plata,
- 50
- una etapa b) de grabar la capa antirreflectante mediante inmersión de la célula fotovoltaica en una solución ácida,
  - una etapa c) de grabar la capa superior mediante inmersión de la célula fotovoltaica, desprovista de capa antirreflectante, en una solución básica, que lleva al desprendimiento de las líneas de plata,
- 60
- una etapa d) de secar el conjunto formado por el sustrato de soporte y las líneas de plata desprendidas,
  - una etapa e) de extraer las líneas de plata en estado sólido.

Según otras características ventajosas y no limitativas de la invención, tomadas solas o según cualquier combinación técnicamente realizable:

- 5 ● las etapas b) y c) comprenden un aclarado con agua desionizada o ultrapura, previo a la etapa siguiente;
- se aplican ultrasonidos durante la totalidad o parte de las etapas b) y/o c), a una frecuencia comprendida entre 40 kHz y 100 kHz, ventajosamente de 80 kHz,
- 10 ● la solución ácida usada en la etapa b) es ácido fluorhídrico que presenta una concentración comprendida entre el 0,5 % y el 48 %, ventajosamente comprendida entre el 0,5 % y el 5 %;
- la solución básica usada en la etapa c) es hidróxido de sodio que presenta una concentración comprendida entre el 1 y el 30 %, ventajosamente al 3 %;
- 15 ● el grabado de la etapa c) se realiza a una temperatura comprendida entre 20 °C y 100 °C, ventajosamente a 50 °C;
- la etapa e) de extracción se realiza por diferencia de densidad o por tamizado, para separar las líneas de plata y el sustrato de soporte;
- 20 ● la extracción por diferencia de densidad se basa en un método de soplado o de vibración;
- la célula fotovoltaica comprende:
  - 25 o una capa inferior de silicio dopado, del mismo tipo de dopaje que el sustrato de soporte, dispuesta sobre la cara trasera de dicho sustrato de soporte,
  - o una capa intermedia de una aleación de silicio y de aluminio, dispuesta sobre la capa inferior,
  - 30 o una capa de contacto trasera de aluminio;
- la etapa b) del procedimiento graba o separa la capa de contacto trasera;
- la etapa c) del procedimiento graba la capa intermedia y la capa inferior;
- 35 ● el procedimiento de reciclaje comprende, después de la etapa e), una etapa f) de reutilización del sustrato de soporte.

La invención también se refiere a las líneas de plata en forma sólida, procedentes del procedimiento de reciclaje anteriormente mencionado.

La invención se refiere, además, al uso de dichas líneas de plata para la fabricación de un adhesivo conductor a base de plata, y/o para la fabricación de electrodos de plata o de electrolito, para una deposición electrolítica.

#### Breve descripción de las figuras

Otras características y ventajas de la invención, se desprenderán de la siguiente descripción detallada de la invención, haciendo referencia a las figuras adjuntas en las que:

las Figuras 1 y 2 presentan etapas del procedimiento de reciclaje según la invención.

#### Descripción detallada de la invención

En la parte descriptiva, podrán usarse, para elementos del mismo tipo, las mismas referencias en las figuras. Las figuras son representaciones esquemáticas que, con el fin de legibilidad, no están a escala. En particular, los grosores de las capas según el eje z, no están a escala con respecto a las dimensiones laterales según los ejes x e y; y los grosores relativos de las capas unas con respecto a otras, no se respetan necesariamente en las figuras.

La presente invención se refiere a un procedimiento de reciclaje de la plata presente en una célula fotovoltaica.

En la presente invención, por célula fotovoltaica, se entiende un componente a base de silicio, que comprende:

- las capas semiconductoras requeridas para formar una unión PN adecuada para transformar la energía luminosa en cargas eléctricas,

- las capas metálicas requeridas para captar dichas cargas y formar los contactos en cuyos bornes se establecerá una diferencia de potencial, y
- al menos una capa antirreflectante dispuesta sobre la cara destinada a iluminarse, que permite limitar las pérdidas por reflexión de la radiación solar.

El procedimiento de reciclaje según la invención, comprende una primera etapa a) de proporcionar una célula fotovoltaica 10 [Figura 1 (a) y Figura 2 (a)]. Esta comprende un sustrato 1 de soporte de silicio, poco dopado, que presenta una cara delantera 1a y una cara trasera 1b. El nivel de dopaje (habitualmente de tipo P, pero que, eventualmente, puede ser de tipo N) es normalmente de aproximadamente  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , correspondiente a una resistividad de aproximadamente 1 ohm.cm.

La célula 10 fotovoltaica también comprende una capa superior 2 de silicio dopado dispuesta sobre la cara delantera 1a del sustrato 1 de soporte. En particular, la capa superior 2 presenta un tipo con un dopaje opuesto al del sustrato 1 de soporte. La resistividad de la capa superior 2 es normalmente de aproximadamente 75 ohmios/cuadrado. Por ejemplo, si el sustrato 1 de soporte está dopado con tipo P (dopaje de boro), la capa superior 2 es de tipo N (dopaje de fósforo). Forma, junto con el sustrato 1 de soporte, una unión PN, para separar las cargas de polaridad inversas (electrones y huecos) cuando se generan en la célula 10 con iluminación. La capa superior 2 presenta normalmente un grosor de menos de 1 micrómetro.

Ventajosamente, una capa inferior 5 de silicio muy dopado, del mismo tipo de dopaje que el sustrato 1 de soporte, está dispuesta sobre la cara trasera 1b del sustrato 1 de soporte. La capa inferior 5 presenta, por ejemplo, un grosor de aproximadamente 5 micrómetros, con una concentración máxima en dopantes del orden de  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

La célula fotovoltaica 10 comprende, además, una pluralidad de líneas 3 de plata dispuestas sobre la capa superior 2. Estas líneas de plata constituyen los contactos metálicos para captar las cargas generadas en la estructura semiconductor subyacente, y se distribuyen, de manera relativamente uniforme, sobre la capa superior 2. En general, están compuestas por una aleación de plata que comprende entre el 93 % y el 97 % de plata. Sin que sea limitativo, estas líneas 3 de plata podrán presentar un grosor de aproximadamente 20 micrómetros, una anchura de aproximadamente 100 micrómetros, y estar separadas una distancia normalmente de 2 mm.

Ventajosamente, la célula fotovoltaica 10 también comprende uno o varios contactos en el lado de la cara trasera 1b del sustrato 1 de soporte. En particular, una capa 7 de contacto trasera de aluminio está habitualmente dispuesta sobre la capa inferior 5. A modo de ejemplo, esta capa 7 de contacto trasera puede presentar un grosor del orden de una a varias decena(s) de micrómetros.

Debido a la difusión del aluminio en el silicio, durante los tratamientos térmicos de elaboración de la célula 10, una capa intermedia 6, aleación de silicio y de aluminio, puede estar presente entre la capa inferior 5 de silicio y la capa 7 de contacto trasera. El grosor de la capa intermedia 6 podrá variar, por ejemplo, aproximadamente 10 micrómetros.

Cuando se proyecta una radiación solar sobre una célula fotovoltaica 10 funcional de este tipo, las cargas de polaridad opuesta, generadas en la estructura semiconductor, se captan, respectivamente, en las pistas 3 de plata y sobre la capa 7 de contacto trasera, proporcionando una diferencia de potencial entre estos dos contactos metálicos.

La célula fotovoltaica 10 también comprende al menos una capa antirreflectante 4 dispuesta sobre la capa superior 2, adyacente a las líneas 3 de plata. Habitualmente, la capa antirreflectante está formada por nitruro de silicio (SiN), o incluso por óxido de titanio. En el caso de nitruro de silicio, presenta un grosor del orden de 75 nm.

Evidentemente, dado que el presente procedimiento está destinado a reciclar una célula fotovoltaica 10, tiene como objetivo tratar células al final de su vida útil, células defectuosas, o células procedentes de módulos solares que no cumplen las especificaciones (rechazos de producción).

El procedimiento de reciclaje según la invención, comprende, a continuación, una etapa b) de grabar la capa antirreflectante 4 mediante inmersión de la célula 10 en una solución ácida [Figura 1 (b) y Figura 2 (b)]. Dicha solución ácida podrá elegirse según la naturaleza de la capa antirreflectante 4. En particular, para una capa antirreflectante 4 de nitruro de silicio, la solución ácida es ácido fluorhídrico (HF) que presenta una concentración comprendida entre el 0,5 % y el 48 %. De manera preferible, la concentración de HF está comprendida entre el 0,5 % y el 5 %. El tiempo de grabado, por ejemplo, para una capa de SiN de 75 nm, es de aproximadamente 10 min. Evidentemente, el tiempo de grabado podrá variar en función de la concentración de la disolución ácida y en función del grosor de la capa antirreflectante 4.

Alternativamente, la solución ácida podrá comprender una mezcla de ácido fluorhídrico con peróxido de hidrógeno.

Ventajosamente, la capa 7 de contacto trasera se graba y/o se separa mediante la solución ácida, a lo largo de la etapa b). En el caso de un grabado con HF, la capa 7 de contacto trasera de aluminio va a desprenderse y separarse en la solución. Los residuos de aluminio, en forma de película en suspensión, se evacúan durante el aclarado que termina esta etapa b).

El grabado de la etapa b) va seguido por un aclarado con agua desionizada o ultrapura, antes de la realización de la siguiente etapa. El aclarado podrá realizarse ventajosamente mediante desbordamiento del baño en donde se sumerge la célula 10, desprovista de su capa antirreflectante 4.

5 De manera ventajosa, el grabado de la etapa b) se realiza mientras se aplican ultrasonidos, a una frecuencia comprendida entre 40 kHz y 100 kHz. Los ultrasonidos mejoran la eficacia del grabado de la capa antirreflectante 4, y favorecen el desprendimiento de la capa 7 de contacto trasera. Los ultrasonidos también pueden iniciar el desprendimiento local de las líneas 3 de plata. Preferiblemente, la frecuencia de los ultrasonidos se elige a 80 kHz, para evitar la rotura de las líneas 3 de plata durante el inicio de su desprendimiento.

10 El procedimiento de reciclaje según la invención, comprende, a continuación, una etapa c) de grabar la capa superior 2 mediante inmersión de la célula 10, desprovista de su capa antirreflectante 4 (y, eventualmente, desprovista de su capa 7 de contacto trasera), en una solución básica: el grabado de la capa superior 2 lleva al desprendimiento de las líneas 3 de plata del sustrato 1 de soporte [Figura 1 (c) y Figura 2 (c)].

15 La solución básica usada para el grabado de la etapa c), es preferiblemente hidróxido de sodio (NaOH) que presenta una concentración comprendida entre el 1 y el 30 %. Esta solución es ventajosa, ya que presenta una velocidad de grabado fácilmente controlable. Por ejemplo, para una concentración de NaOH al 3 %, la velocidad de grabado es del orden de 0,5 micrómetros/min a 50 °C. Además, presenta una buena selectividad con respecto a la plata: por tanto, las líneas 3 de plata no se degradan durante esta etapa de grabado.

Alternativamente, puede usarse una solución de TMAH (hidróxido de tetrametilamonio) para grabar la capa superior 2.

25 El grabado de la etapa c) se realiza a una temperatura comprendida entre 20 °C y 100 °C, preferiblemente a 50 °C. Esto permite concretamente alcanzar velocidades de grabado más importantes. Según el grosor de la capa superior 2, el grabado podrá presentar una duración comprendida entre algunos minutos y una hora.

Ventajosamente, la capa intermedia 6 de siliciuro de aluminio, también se graba mediante la solución básica, a lo largo de la etapa c), en particular, en el caso de un grabado con NaOH.

30 Según un modo de puesta en práctica ventajoso, se aplican ultrasonidos durante la totalidad o parte de la etapa c), a una frecuencia comprendida entre 40 kHz y 100 kHz, para aumentar la eficacia del grabado y el desprendimiento de las líneas 3 de plata. Preferiblemente, esta frecuencia se define a 80 kHz, para limitar la rotura de las líneas 3 de plata, destinadas a desprenderse totalmente y quedar libres en la solución al final de la etapa c).

35 El grabado de la etapa c) va seguido por un aclarado con agua desionizada o ultrapura, antes de la realización de la siguiente etapa. El aclarado podrá realizarse ventajosamente mediante desbordamiento del baño en donde se sumergen el sustrato 1 de soporte y las líneas 3 de plata libres (es decir, desprendidas del sustrato 1 de soporte).

40 La siguiente etapa d) del procedimiento de reciclaje, comprende secar el conjunto formado por el sustrato 1 de soporte y las líneas 1 de plata desprendidas. Este secado se realiza preferiblemente de manera estática, por ejemplo, en una estufa a una temperatura ligeramente superior a la temperatura ambiente.

45 Finalmente, el procedimiento de reciclaje según la invención, comprende una etapa e) de extraer las líneas 3 de plata en estado sólido. Ventajosamente, esta etapa de extracción se realiza por diferencia de densidad. Esta etapa puede basarse en un método conocido de soplado o de vibración, adecuado para separar físicamente las líneas 3 de plata libres y el sustrato 1 de soporte. En determinados casos, un procedimiento de tamizado también permite una separación eficaz de las líneas 3 de plata y del sustrato 1 de soporte.

50 El procedimiento de reciclaje de las líneas 3 de plata según la invención, es particularmente ventajoso con respecto a las técnicas del estado de la técnica, porque es sencillo de poner en práctica y porque se recupera casi totalmente la cantidad de plata, sin degradarse, o degradándose muy poco, las líneas 3 a lo largo de las etapas.

55 La presente invención también se refiere a las líneas 3 de plata libres, en forma sólida, procedentes del procedimiento de reciclaje anteriormente mencionado. Por líneas de plata en forma sólida, se entienden, en este caso, las líneas de plata íntegras y enteras, así como los fragmentos de líneas de plata, todos ellos procedentes de dicho procedimiento.

Estas líneas 3 de plata o fragmentos pueden usarse para la fabricación de adhesivos conductores a base de plata. Para ello, podrán mezclarse, por ejemplo, con uno o varios componentes poliméricos y/u otros compuestos.

60 Las líneas 3 de plata o fragmentos también pueden servir para la fabricación de electrodos de plata (en forma sólida) o de electrolito (disuelto en solución), destinados a la realización de deposición electrolítica.

65 El procedimiento de reciclaje según la invención, puede comprender, además, una etapa f) de reutilización del sustrato 2 de soporte. En efecto, después de la etapa e) que comprende la separación física entre las líneas 3 de plata libres y el sustrato 1 de soporte, las caras delantera y trasera de este último pueden estar totalmente desprovistas de capas dopadas (capa

superior 2, capa inferior 5), de capas metálicas o de aleación (líneas 3 de plata, capa 7 de contacto trasera, capa intermedia 6), y de capa antirreflectante 4. El sustrato 1 de soporte extraído de la etapa e) presenta un nivel de pureza muy bueno. Por tanto, podrá reintroducirse en una industria de silicio, por ejemplo, para la producción de triclorosilano (TCS) o de "materia prima" de silicio, mediante DSS ("Directional Segregation System", sistema de segregación direccional).

5 Evidentemente, la invención no se limita a las realizaciones y a los ejemplos descritos, y pueden aportarse variantes de realización a la misma, sin salir del alcance de la invención tal como se define por las reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de reciclaje de la plata presente en una célula fotovoltaica (10), que comprende:
  - 5 - una etapa a) de proporcionar una célula fotovoltaica (10) que comprende:
    - un sustrato (1) de soporte de silicio, que presenta una cara delantera (1a) y una cara trasera (1b),
    - una capa superior (2) de silicio dopado, de tipo con dopaje opuesto al del sustrato (1) de soporte, dispuesta sobre la cara delantera (1a),
    - 10 - una pluralidad de líneas (3) de plata dispuestas sobre la capa superior (2),
    - al menos una capa antirreflectante (4) dispuesta sobre la capa superior (2), adyacente a las líneas (3) de plata,
    - 15 - una etapa b) de grabar la capa antirreflectante (4), mediante inmersión de la célula fotovoltaica (10) en una solución ácida,
    - una etapa c) de grabar la capa superior (2), mediante inmersión de la célula fotovoltaica desprovista de capa antirreflectante, en una solución básica, que lleva al desprendimiento de las líneas (3) de plata,
    - una etapa d) de secar el conjunto formado por el sustrato (1) de soporte y las líneas (3) de plata desprendidas,
    - 20 - una etapa e) de extraer las líneas (3) de plata en estado sólido.
  2. Procedimiento de reciclaje según la reivindicación anterior, en donde las etapas b) y c) comprenden un aclarado con agua desionizada o ultrapura, previo a la etapa siguiente.
  - 25 3. Procedimiento de reciclaje según una de las reivindicaciones anteriores, en donde se aplican ultrasonidos durante la totalidad o parte de las etapas b) y/o c), a una frecuencia comprendida entre 40 kHz y 100 kHz, ventajosamente de 80 kHz.
  - 30 4. Procedimiento de reciclaje según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución ácida usada en la etapa b) es ácido fluorhídrico que presenta una concentración comprendida entre el 0,5 % y el 48 %, ventajosamente comprendida entre el 0,5 % y el 5 %.
  - 35 5. Procedimiento de reciclaje según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución básica usada en la etapa c) es hidróxido de sodio que presenta una concentración comprendida entre el 1 y el 30 %, ventajosamente al 3 %.
  6. Procedimiento de reciclaje según la reivindicación anterior, en donde el grabado de la etapa c) se realiza a una temperatura comprendida entre 20 °C y 100 °C, ventajosamente a 50 °C.
  - 40 7. Procedimiento de reciclaje según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa e) de extracción se realiza por diferencia de densidad o por tamizado, para separar las líneas (3) de plata y el sustrato (1) de soporte.
  - 45 8. Procedimiento de reciclaje según la reivindicación anterior, en donde la extracción por diferencia de densidad se basa en un método de soplado o de vibración.
  9. Procedimiento de reciclaje según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende, después de la etapa e), una etapa f) de reutilización del sustrato (1) de soporte.
  - 50 10. Procedimiento de reciclaje según una de las reivindicaciones anteriores, en donde las líneas (3) de plata procedentes de la etapa e) se usan para la fabricación de un adhesivo conductor a base de plata, y/o para la fabricación de electrodos de plata o de electrolito, para una deposición electrolítica.

Figura 1

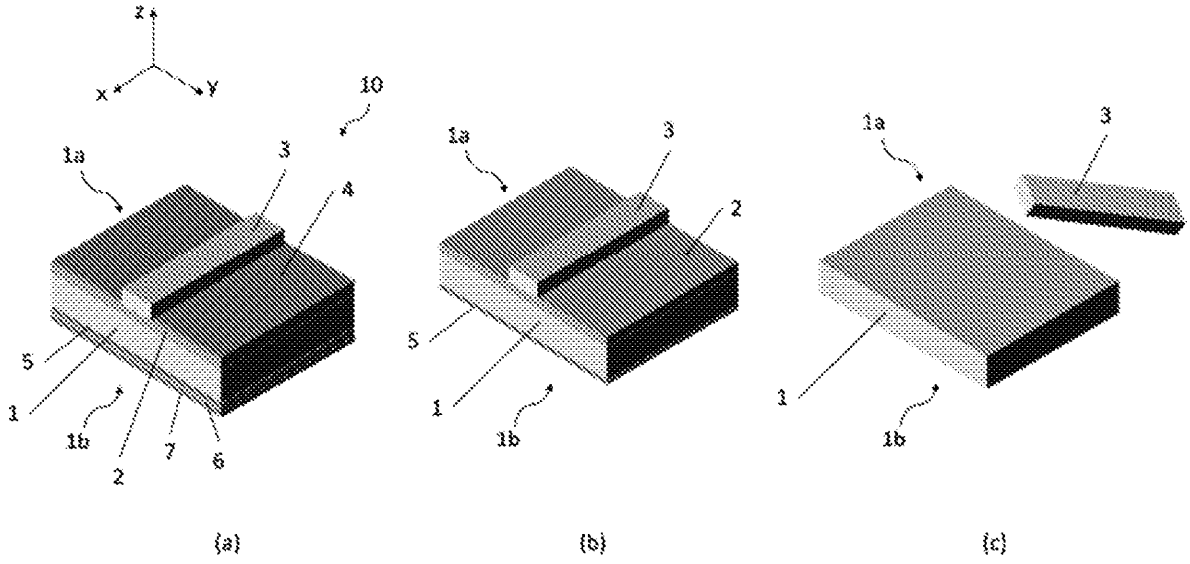


Figura 2

