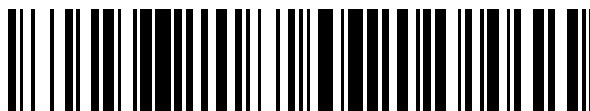


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 868 802**

51 Int. Cl.:

**H05K 3/20** (2006.01)

**H01L 31/0224** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2017 PCT/IB2017/054626**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2018 WO18020479**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2017 E 17751140 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.04.2021 EP 3491900**

54 Título: **Aplicación de conductores eléctricos de una celda solar**

30 Prioridad:

**28.07.2016 GB 201613051**

**14.06.2017 GB 201709427**

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

**22.10.2021**

73 Titular/es:

**LUMET TECHNOLOGIES LTD. (100.0%)**

**P.O. Box 2418**

**7612301 Rehovot, IL**

72 Inventor/es:

**LANDA, BENZION;**

**ELFASSY, NAOMI y**

**THYGELBAUM, STANISLAV**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 868 802 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**

Aplicación de conductores eléctricos de una celda solar

Campo

La presente invención se refiere a la aplicación de un patrón de conductores eléctricos a una celda solar.

5 Antecedentes

Los métodos conocidos de formación de conductores en las celdas solares tienen varias desventajas, entre ellas la limitación que colocan en la resolución en línea y la colocación exacta. A menudo, las técnicas son engorrosas, solo se pueden implementar utilizando procesamiento por lotes y cuando se usan para aplicar conductores a lados opuestos de una celda solar, cada lado debe procesarse por separado.

10 El documento KR20130090590 divulga un método para formar un patrón de una composición funcional sobre un sustrato que comprende las etapas de: aplicar una composición (20) funcional a la superficie de un molde (10) en el que se forma un patrón cóncavo; eliminar la composición funcional aplicada a la superficie convexa del patrón de molde; aplicar resina (30) termoendurecible líquida a la superficie del molde donde se forma el patrón; disponer el sustrato sobre una capa de resina termoendurecible; endurecer la capa de resina termoendurecible; y eliminar el  
15 molde.

Sumario

De acuerdo con la presente divulgación, se proporciona un método para aplicar un patrón de conductores eléctricos a un sustrato formado por una superficie de una celda solar, cuyo método comprende:

- a) proporcionar una membrana flexible,
- 20 b) formar un patrón de ranuras en una primera superficie de la membrana, correspondiendo el patrón por lo menos parcialmente a un patrón deseado de conductores eléctricos que se aplicarán al sustrato,
- c) cargar en las ranuras una composición que incluye, como componentes de la composición, partículas eléctricamente conductoras y un adhesivo, dicha carga se realiza en una o más subetapas de tal manera que al completar la etapa de carga la composición llena sustancialmente las ranuras al nivel de la primera superficie de la membrana y las partes  
25 de la primera superficie entre las ranuras están sustancialmente desprovistas de la composición,
- d) poner en contacto la membrana con el sustrato con la primera superficie de la membrana orientada hacia el sustrato,
- e) aplicar presión a la membrana para hacer que la composición cargada en las ranuras en la primera superficie de la membrana se adhiera al sustrato,
- 30 f) separar la membrana del sustrato para transferir la composición de las ranuras en la primera superficie de la membrana al sustrato, y
- g) aplicar suficiente energía para sinterizar las partículas eléctricamente conductoras para que el patrón de la composición transferida al sustrato de las ranuras se vuelva eléctricamente conductor.

35 Cuando se forma un patrón de conductores, se puede agregar un portador líquido a los componentes de la composición para formar una composición húmeda que tenga la consistencia de un líquido o una pasta. El portador líquido puede consistir en un disolvente orgánico o en un disolvente acuoso. Una composición húmeda en donde el portador líquido comprende por lo menos el 60% en peso de agua puede denominarse una composición acuosa o a base de agua, mientras que una composición húmeda en donde el portador líquido comprende por lo menos el 60% en peso de disolventes orgánicos puede denominarse una composición a base de disolvente.

40 Se puede usar un raspador (cuchilla doctor) durante la etapa de carga, para presionar la composición en las ranuras y limpiar la composición de las partes del sustrato entre las ranuras. La flexibilidad relativa y/o la dureza de la punta de la rasqueta o raspador que entra en contacto con la primera superficie de la membrana para cargar las composiciones aplicadas dentro de las ranuras pueden seleccionarse y adaptarse a la consistencia/viscosidad de la composición que se está cargando, las dimensiones de las ranuras a rellenar, la fuerza aplicada para "limpiar" la composición dentro del patrón y las consideraciones similares que el experto en la materia apreciará fácilmente. El  
45 portador líquido puede entonces expulsarse por aplicación de calor o vacío para dejar que la composición seca recubra la primera superficie de la membrana flexible o las regiones seleccionadas en ella.

La expulsión del portador líquido (por ejemplo, el líquido que se elimina por evaporación) tiende a causar la contracción de la composición que queda en las ranuras. Se observa que si bien la etapa de carga (descrita como etapa c) en el método mencionado anteriormente puede incluir solo un relleno único de las ranuras, puede incluir opcionalmente una  
50 serie de subetapas, como subetapas de llenado repetidas, con subetapas opcionales de eliminación de líquidos (por

ejemplo, por secado) y limpieza intermedia (por ejemplo, por limpiado). Dichas subetapas pueden necesitar repetirse hasta que la composición seca llene sustancialmente las ranuras al nivel de la primera superficie de la membrana. Si la etapa de carga se lleva a cabo mediante ciclos repetidos de llenado y/o secado y/o limpieza, la última etapa dejaría los espacios entre las ranuras en la primera superficie de la membrana sustancialmente desprovistos de la composición.

Por básicamente desprovisto, se entiende que la composición residual en el espacio entre las ranuras, en su caso, es insuficiente en cantidad/distribución o demasiado escasa para enmascarar significativamente la superficie de la celda solar después de la transferencia. Los espacios entre las ranuras carecen sustancialmente de composición si el 2% de menos de su área comprende cantidades de trazas de partículas eléctricamente conductoras, o menos del 1%, o menos del 0.5% o menos del 0.1%. Dichas cantidades traza de composiciones pueden detectarse y estimarse mediante análisis de imagen de rutina.

Cuando la carga de las ranuras se lleva a cabo en varias etapas, las proporciones relativas de los componentes de la composición pueden variar entre las etapas de llenado. En la primera etapa o etapas, el adhesivo solo puede servir para unir las partículas eléctricamente conductoras entre sí, pero en la última etapa se puede confiar en el adhesivo adicionalmente para provocar la adhesión de la composición al sustrato. Por esta razón, la proporción de adhesivo en la composición puede aumentarse opcionalmente por lo menos en la última etapa de llenado.

Adicionalmente y alternativamente, el tipo de agente adhesivo puede modificarse entre las etapas de llenado, el agente adhesivo de la última etapa de llenado es más potente y/o en mayor cantidad que el adhesivo o las etapas anteriores, la "potencia" relacionada con la capacidad de adherencia al sustrato. En algunas realizaciones, un recubrimiento adhesivo puede aplicarse adicionalmente sobre las ranuras rellenas de la membrana flexible.

La composición con una menor cantidad de adhesivo (y/o uno menos potente, que luego se puede considerar como un aglutinante) y una mayor cantidad de partículas eléctricamente conductoras puede denominarse pasta metálica, mientras que la composición con una mayor cantidad de adhesivo (y/o uno más potente), apropiado para la adhesión de la composición seca al sustrato, se puede llamar pasta adhesiva. El término "pasta" no pretende indicar ninguna viscosidad o contenido de sólidos particular, sin embargo, las composiciones menos viscosas pueden requerir comprensiblemente más evaporación del vehículo. La composición que se puede agregar opcionalmente para cubrir las ranuras rellenas de la membrana para facilitar aún más la posterior adhesión a un sustrato se puede llamar un recubrimiento adhesivo.

Alternativamente, y adicionalmente, cada etapa de llenado puede realizarse con un tipo diferente de limpiador (por ejemplo, rasqueta o raspador), cada uno adaptado a la composición que se carga dentro de las ranuras y/o a las condiciones de carga.

Si bien una rasqueta o raspador correctamente aplicado puede proporcionar el resultado deseado de dejar las partes no ranuradas de la primera superficie de la membrana suficientemente limpia de la composición, se pueden tomar diferentes etapas opcionales y/o adicionales para lograr dicho objetivo, incluyendo, a modo de ejemplo, frotar, limpiar, cepillar y similares, para eliminar la composición que queda en la superficie entre las ranuras, para completar la etapa de carga. Dicha limpieza puede tener lugar entre las subetapas de llenado, o solo antes de completar la etapa de carga, después de la última subetapa de llenado y, opcionalmente, antes de la aplicación de un recubrimiento adhesivo, si se aplica a la membrana después de la carga. La limpieza opcional se lleva a cabo preferiblemente con un dispositivo de limpieza adaptado a la composición a limpiar y a la membrana.

Cualquier etapa de limpieza, si se realiza, no debe afectar la superficie de la membrana de manera que reduzca significativamente o evite el contacto subsiguiente con el sustrato. Debe observarse que la subetapa de limpieza puede realizarse antes o después del secado de las composiciones. Si se realiza una subetapa de limpieza después de una subetapa de secado, entonces, si se desea, se puede aplicar un líquido de limpieza al dispositivo de limpieza y/o a la superficie a limpiar.

Por ejemplo, la limpieza se puede realizar con un limpiador de cuchillas colocado corriente abajo del dispositivo de llenado (por ejemplo, corriente arriba de una rasqueta o raspador que carga la composición dentro de las ranuras). La cuchilla de limpieza puede tener la misma orientación que la cuchilla de carga con respecto a la membrana, o puede formar un ángulo opuesto. La limpieza puede realizarse alternativamente utilizando un rodillo de limpieza que tenga una superficie de limpieza suave. Si la limpieza se realiza después de una etapa de secado, se puede usar un líquido de limpieza para facilitar el desplazamiento del dispositivo de limpieza sobre la superficie de la membrana. Dicho líquido de limpieza, si se usa, también puede facilitar el desalojo de residuos de la composición seca, si es que hay alguno en los espacios entre las ranuras. En los ejemplos ilustrativos proporcionados anteriormente, el líquido de limpieza podría aplicarse corriente abajo de una cuchilla de limpieza o servir para impregnar la superficie de limpieza de un rodillo de limpieza. El líquido de limpieza se selecciona para que no afecte a las composiciones ya cargadas y/o secadas dentro del patrón de ranuras. Por ejemplo, el líquido de limpieza puede ser un disolvente compatible con la membrana flexible e incompatible con el portador líquido de la composición.

Las ranuras de cualquier patrón deseado se pueden caracterizar, por ejemplo, por su perfil de sección transversal, por su forma de vista superior, por sus dimensiones, por su distancia entre sí y por los factores que se describen con más detalle a continuación. Las ranuras de un patrón no necesitan ser idénticas y cualquier primera ranura puede diferir de cualquier segunda ranura. Además, en algunas realizaciones, una ranura individual también puede variar a lo largo de su propia longitud. Por ejemplo, desde una perspectiva de vista superior, un segmento de una ranura contigua puede formar una delineación recta y otro segmento curvo, o un primer segmento puede tener un primer ancho y un segundo segmento un segundo ancho y variaciones similares. Desde una vista en sección transversal, una ranura individual puede tener un primer perfil en un primer segmento y un segundo perfil en un segundo segmento y/o un primer conjunto de dimensiones en un primer segmento y un segundo conjunto de dimensiones en un segundo segmento de la ranura. A modo de ejemplo no limitativo, una ranura individual puede comprender un primer segmento que tiene un perfil triangular o trapezoidal de una primera altura/profundidad y un segundo segmento que tiene un perfil semiéptico o semicircular de una segunda altura/profundidad diferente. Una membrana flexible que alberga dichas ranuras no idénticas, en donde una ranura individual puede consistir en segmentos de zanja relativamente poco profundos e indentaciones relativamente más profundas que pueden alternar a lo largo de la ranura que forman las indentaciones más profundas, luego de la transferencia, puntos más altos de material conductor o almohadillas de contacto, que pueden servir para interconectar patrones adyacentes que pueden formarse en la dirección perpendicular al plano del sustrato o para conectar un patrón de líneas eléctricamente conductoras a un circuito externo (por ejemplo, a una batería capaz de almacenar la energía eléctrica recolectada por la celda solar).

En algunas realizaciones, la membrana es suficientemente flexible a la temperatura de operación (por ejemplo, a temperatura ambiente alrededor de 23°C) para facilitar el diseño de la membrana flexible, el llenado de las ranuras con cualquiera de las composiciones como se describe en este documento, el secado de las composiciones, o cualquier otro procesamiento requerido, la liberación de las composiciones secas de la membrana al entrar en contacto con el sustrato y/o la separación de la membrana del sustrato. Mientras que en algunas realizaciones la membrana flexible se puede preformar y proporcionar como tal (por ejemplo, en rollos u hojas), la membrana flexible se puede moldear alternativamente a partir de materiales adecuados (por ejemplo, polímeros termoplásticos que se solidifican al enfriarse o fotopolímeros que se curan con la exposición a la radiación), los que se pueden referir aquí como polímeros plásticos para formar una membrana como parte del proceso. Los polímeros plásticos moldeables que pueden ser estampados o moldeados son conocidos por los expertos.

Las membranas flexibles hechas de tales polímeros son preferiblemente lo suficientemente no elásticas para mantener el contorno de las ranuras (y los patrones) que se formarán en las mismas y la forma de las composiciones que se rellenan en las mismas. Por otro lado, las membranas son preferiblemente lo suficientemente flexibles para adaptarse a la superficie del sustrato, de modo que permitan un contacto suficientemente íntimo para la transferencia de las líneas de la composición. Se puede desear una membrana que tenga una superficie relativamente lisa por razones similares de mejorar la interconexión durante el proceso (por ejemplo, con una rasqueta que llena las ranuras, con el sustrato, etc.). Ventajosamente, la rugosidad media  $R_z$  de la primera superficie de la membrana flexible es de 1  $\mu\text{m}$  o menos, 500 nm o menos, 250 nm o menos, o 100 nm o menos. Se pueden entender fácilmente otras propiedades mecánicas deseables, a fin de hacer que las membranas sean compatibles con el método (por ejemplo, resistente al estiramiento, resistente a la tensión, resistente al calor, resistente a la radiación y similares) y con las composiciones utilizadas en el mismo (por ejemplo, químicamente resistentes, químicamente inertes, etc.).

Se pueden usar membranas flexibles con baja energía superficial en el método aquí divulgado, membranas que incluyen polímeros termoplásticos seleccionados de copolímero de olefina cíclica (COC), polipropileno (PP), polietileno (PE) y el poliuretano termoplástico (TPU) siendo particularmente adecuado.

Las membranas flexibles pueden estar formadas por una sola capa que comprende uno o más polímeros plásticos adecuados, en particular uno o más de los polímeros termoplásticos mencionados anteriormente. Alternativamente, la membrana flexible puede estar formada por dos o más capas distintas. Por ejemplo, a modo de ejemplo no limitativo, la membrana puede comprender una primera capa de soporte que proporciona predominantemente integridad y/o resistencia mecánica (por ejemplo, la capacidad de retener sustancialmente sus dimensiones durante el proceso) de la membrana, una segunda capa lo suficientemente deformable como para como para permitir la formación de ranuras y una tercera capa que "sella" el núcleo modelable intermedio de la membrana, mejorando, por ejemplo, la adhesión de la membrana al sustrato antes de la transferencia del patrón y la posterior separación de la membrana o cualquier otra propiedad deseable que se pueda preferir para el método de acuerdo con las presentes enseñanzas (por ejemplo, proporcionar una tenacidad suficiente para mantener el patrón como se desee). Todas estas capas son preferiblemente flexibles para proporcionar la flexibilidad deseada de la membrana global formada de ese modo. En dichas realizaciones, cuando la membrana está formada por dos o más capas, la capa opuesta a la capa de soporte constituye la primera superficie de la membrana debido al contacto con la superficie del sustrato durante la etapa de transferencia.

La transferencia de las composiciones secas de la membrana flexible al sustrato tras la aplicación de presión (por ejemplo, en el rango de aproximadamente 0.1 kgF/cm<sup>2</sup> a aproximadamente 50 kgF/cm<sup>2</sup> puede realizarse opcionalmente a temperaturas elevadas. Dicha temperatura de transferencia puede depender de la membrana flexible y del sustrato a contactar. También puede depender de las composiciones cargadas dentro de las ranuras y de cómo la temperatura puede promover su liberación de la membrana flexible y/o su adhesión al sustrato. La temperatura de

transferencia puede ser, por ejemplo, de por lo menos 60°C, por lo menos 80°C, por lo menos 100°C o por lo menos 120°C; y opcionalmente máximo 200°C, máximo 180°C, máximo 160°C o máximo a 140°C. En algunas realizaciones, la presión se aplica a una temperatura de transferencia en el rango de 130-140°C.

5 En algunas realizaciones, las temperaturas de transferencia se logran calentando conjuntamente el sustrato y la membrana, por ejemplo, contactándolos entre dos rodillos, calentando por lo menos uno de los cilindros a una temperatura que permita la rápida obtención de la temperatura de transferencia deseada. En otras realizaciones, las temperaturas de transferencia se logran calentando únicamente el sustrato, mientras que la membrana permanece o se mantiene a temperatura ambiente. El sustrato se puede calentar por cualquier método adecuado, tal como por conducción (por ejemplo, pasando sobre una placa caliente), por convección (por ejemplo, usando un flujo de aire caliente), por radiación (por ejemplo, usando una lámpara IR) o por combinación de tales medios de calentamiento.

10 En algunas realizaciones, la temperatura disminuye después de que se aplica presión para efectuar un contacto apropiado y antes de que la membrana se desprenda para efectuar la transferencia del contenido de las ranuras al sustrato. En esta etapa intermedia, se dice que la membrana está "unida al sustrato" o que el sustrato está "unido a la membrana", aunque esta unión es temporal hasta que se produce la separación. El enfriamiento puede efectuarse por conducción (por ejemplo, pasando la membrana unida al sustrato sobre una superficie fría), por convección (por ejemplo, soplando aire enfriado opcionalmente hacia la membrana unida al sustrato) o por combinación de dichos medios de enfriamiento.

15 El sustrato se selecciona y se adapta al uso previsto del patrón transferido al mismo, tal selección la conoce el experto. El sustrato puede ser rígido o flexible, formado por una o más capas de materiales, servir para la transferencia en uno o más de sus lados, puede ser dopado o sin dopar, y similares. A modo de ejemplo no limitativo, un sustrato adecuado para la preparación de una celda solar puede ser una oblea rígida o una película flexible. El sustrato puede ser una cara de una celda solar hecha de materiales inorgánicos, tales como silicio mono o multicristalino (mono c-Si o multi c-Si), silicio amorfo (a-Si), arseniuro de galio (GaAs), poli-silicio (p-Si) y cualquier otro sustrato similar utilizado en celdas solares, o de materiales orgánicos, tales como polímeros flexibles.

20 Se apreciará que el presente método, basándose en una membrana flexible para la formación de un patrón deseado, puede ser particularmente ventajoso cuando el sustrato de la celda solar no es plano. Los sustratos que pueden doblarse, plegarse e incluso enrollarse alrededor de objetos, tal como puede desearse para lograr ciertas aplicaciones, pueden contactarse en una etapa mediante una membrana que comprende el patrón deseado. Por ejemplo, suponiendo que un objeto requiera que una tabla se doble en un ángulo entre el panel izquierdo y el panel derecho de la misma tabla, ya que la corriente puede fluir de un extremo al otro, las tecnologías actuales pueden requerir la preparación por separado de cada panel, su ensamblaje y, posiblemente, incluso la necesidad de un panel o circuito de conexión intermedio. En contraste, el presente método puede permitir el contacto continuo del panel izquierdo con la parte correspondiente del patrón en la membrana flexible y del panel derecho con su patrón respectivo, el área de "ángulo" intermedio entre los paneles izquierdo y derecho (y las partes izquierda y derecha correspondientes del patrón) proporciona un circuito ininterrumpido que une los dos.

25 Etapas adicionales pueden depender del uso previsto del patrón de metal.

30 Cuando se utiliza en la producción de celdas solares, el sustrato puede ser una oblea semiconductor. En tales realizaciones, la composición puede incluir ventajosamente una fritada de vidrio y después de que la composición se sinterice por calentamiento para hacerla eléctricamente conductora, el sustrato y la composición pueden quemarse para hacer que los conductores se fusionen con el sustrato.

35 Breve descripción de los dibujos

La implementación de la presente divulgación se describirá ahora adicionalmente, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

45 Las Figuras 1A a 1D son secciones que muestran etapas simplificadas del proceso para formar un patrón de líneas de una composición que contiene partículas eléctricamente conductoras en una membrana y luego transferir el patrón a un sustrato;

La Figura 1E muestra un diagrama simplificado de un proceso para implementar el proceso de las Figuras 1A a 1D;

50 La Figura 2A es una vista en perspectiva de la etapa del proceso que se muestra en la Figura 1A y proporciona un ejemplo de cómo el patrón de línea se puede diseñar para formar una membrana continua que tiene patrones separados discretos, cada uno destinado a la aplicación a un sustrato respectivo separado, y cada patrón define un conjunto de conductores paralelos conectados entre sí por barras de bus transversales;

Las Figuras 2B y 2C son, respectivamente, vistas ampliadas de los círculos designados B y C en la Figura 2A que muestran las ranuras en sección transversal;

La Figura 3A es una sección a través de una membrana que muestra cómo se puede aplicar una única composición para formar las líneas de composición dentro de las ranuras en la membrana;

La Figura 3B es una sección a través de una membrana que muestra cómo dos composiciones distintas pueden aplicarse consecutivamente en la ranura para formar las líneas de composición en la membrana;

5 La Figura 3C es una sección a través de una membrana que muestra cómo se puede aplicar primero una capa de liberación para ayudar en la separación de las líneas de composición de la membrana;

La Figura 3D es una sección a través de una membrana que muestra cómo se puede aplicar un recubrimiento adhesivo para cubrir toda la superficie de la membrana para ayudar en la transferencia de las líneas de composición desde la membrana al sustrato;

10 Las Figuras 4A a 4C muestran cómo un electrodo, tal como el electrodo posterior de una celda solar a modo de ejemplo, puede formarse y aplicarse a una gran superficie;

La Figura 5A ilustra esquemáticamente un modelo metálico de ejemplo tal como es generado por el presente método;

15 La Figura 5B ilustra esquemáticamente una sección transversal de ejemplo a través de una regla de troquel sobresaliente, que tiene una forma similar a una sección transversal a través de una línea de contacto transferida antes y después de la sinterización y es comparable a una imagen negativa de una sección transversal a través de una ranura;

La Figura 5C es una micrografía en perspectiva tomada por microscopía de escaneo láser confocal de una ranura de una membrana flexible, la ranura se llena con una composición que incluye partículas eléctricamente conductoras;

20 La Figura 5D es una micrografía en perspectiva tomada por microscopía de escaneo láser confocal de una línea de contacto transferida desde una ranura de una membrana flexible a un sustrato; y

La Figura 6 ilustra esquemáticamente una sección transversal de ejemplo de un aparato para llenar una pluralidad de conjuntos de ranuras con composiciones respectivas.

#### Descripción detallada

25 La siguiente descripción, junto con las figuras, hace evidente para una persona con conocimientos medios en la materia cómo se pueden practicar las enseñanzas de la divulgación, a modo de ejemplos no limitativos. Las figuras son para fines de discusión ilustrativa y no se hace ningún intento de mostrar detalles estructurales de una realización con más detalle del necesario para una comprensión fundamental de la divulgación. Para mayor claridad y simplicidad, algunos objetos representados en las figuras pueden no estar dibujados a escala.

30 Para mayor brevedad y claridad, la descripción generalmente se dirige a formar un patrón como se muestra en la Figura 2A (las vistas ampliadas se muestran en las Figuras 2B y 2C), solo a modo de ejemplo ilustrativo. El experto en la materia entendería fácilmente que el patrón formado por ranuras, y el patrón de conductores correspondiente resultante puede tomar cualquier forma, y es una cuestión de elección técnica dictada por la materia en cuestión.

#### Patrón de membrana flexible

35 En la Figura 1A, se muestra una membrana 100, hecha de un material plástico, que se pasa a través de un estrechamiento entre un rodillo 104 de presión cilíndrico y un rodillo 102 de troquel. El rodillo 102 de troquel puede estar formado por un cilindro a partir de la superficie lisa de la cual hay reglas 106 y 108 de proyecto. La manera en que se forma el rodillo 102 de troquel no es de importancia fundamental. Un método de su fabricación puede ser grabando un cilindro liso y una alternativa sería montar una cuña de estampado (típicamente hecha de níquel o cromo) con las reglas 106 y 108 sobresalientes alrededor de un cilindro. Aunque no se muestra en la figura, la membrana 100 p flexible uede estar formada por una o más capas de distintos materiales flexibles.

40 Las reglas 106 son paralelas a la circunferencia del rodillo 102 de troquel y están alineadas entre sí a lo largo del eje del rodillo de troquel para formar al entrar en contacto con la superficie enfrentada de la membrana ranuras paralelas a la dirección de movimiento de la membrana. Solo se puede ver una de estas reglas en la sección transversal esquemática de la Figura 1A. Las reglas 106 no necesitan seguir toda la circunferencia del rodillo de troquel, su longitud se ajusta a la longitud deseada de las líneas longitudinales en el patrón de ranuras. Las reglas 108 son paralelas al eje del rodillo 102 de troquel y pueden formarse, al entrar en contacto con la superficie enfrentada de la membrana 100, ranuras transversales a la dirección del movimiento de la membrana y, opcionalmente, ortogonales a las ranuras longitudinales formadas por las reglas 106. Las reglas 108 no necesitan extenderse a lo largo de toda la longitud del rodillo de troquel o el ancho de la membrana, ya que su longitud se ajusta a cualquier número deseado de líneas longitudinales para ser atravesadas en el patrón de ranuras. Las longitudes de las reglas 106 y 108 también pueden tener en cuenta la dimensión del sustrato deseado y los márgenes que pueden requerirse para rodear cualquier patrón particular. Aunque las reglas 106 y 108 se ilustran como líneas rectas, se entiende fácilmente que un rodillo 102 de troquel puede llevar reglas que forman cualquier otra forma deseada.

Los bordes o el perfil de las reglas pueden tener cualquier forma deseada, típicamente regular, que permita la transferencia de las líneas de la composición desde la membrana a un sustrato, y, por lo tanto, deseablemente, tengan una forma cónica. Dicho perfil se ilustra esquemáticamente con una semi-elipse en las Figuras 1A-1D. Los bordes de las reglas 106 pueden ser, a modo de ejemplo, trapezoidales, es decir, las reglas pueden tener lados que disminuyen hacia arriba y una parte superior plana. El ancho de la base del trapecio se indica aquí como  $W_B$ , el ancho de la parte superior plana  $W_T$  y la altura entre los dos,  $h$ , como se explicará con más detalle con referencia a la Figura 5A. Las reglas 108 pueden tener bordes de forma similar a los de las reglas 106, pero esto no necesariamente tiene que ser el caso. Por ejemplo, las reglas 108 pueden formarse a partir de un conjunto de salientes en lugar de a partir de una sola forma, como se ejemplificó previamente con un trapecio para las reglas 106. Las reglas 108 pueden estar formadas, por ejemplo, por una tira de material de malla. Para la fabricación de celdas solares, donde las reglas 108 pueden servir para la formación posterior de barras colectoras, el ancho de la franja de malla puede ser mayor que el ancho de la base de las reglas 106. En general, el número de reglas 108 es más pequeño que el número de reglas 106 para los patrones de metal aplicados en el ejemplo representado de electrodos para una celda solar.

Aunque en lo siguiente se utilizará la terminología asignada a las secciones transversales trapezoidales, las reglas pueden tener una forma cónica diferente que satisfaga rangos similares. El borde superior de una regla puede llegar a un punto si la sección transversal de la regla es un triángulo, un semicírculo o una semi-elipse, y similares. El ancho de la base de las reglas puede depender de su función. Los anchos de hasta unos pocos milímetros pueden ser adecuados para barras colectoras, e incluso reglas más amplias pueden ser adecuadas para los electrodos del lado posterior de la celda solar, si se preparan utilizando una membrana ranurada. Para líneas longitudinales, se prefieren anchos de base de 50 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) o menos, un  $W_B$  en el rango de 10-40  $\mu\text{m}$ , o 10-30  $\mu\text{m}$ , o 10-20  $\mu\text{m}$ , o incluso 5-20  $\mu\text{m}$ , siendo particularmente deseable. El ancho de la parte superior de la regla también puede depender de la función, y ser aproximadamente proporcional al ancho de la base, aunque generalmente es más pequeño. Para líneas longitudinales, se prefiere un ancho superior de 40  $\mu\text{m}$  o menos, un  $W_T$  dentro del rango de 5-25  $\mu\text{m}$ , o 5-15  $\mu\text{m}$ , o 10-20  $\mu\text{m}$ , siendo particularmente deseable. La altura de las reglas  $h$  generalmente no excede de 50  $\mu\text{m}$ , una  $h$  en el rango de 25-40  $\mu\text{m}$ , o 25-30  $\mu\text{m}$ , o 15-25  $\mu\text{m}$ , siendo particularmente deseable. Se puede apreciar que la proporción de aspecto (ASP) entre la altura  $h$  de una regla 106 y su ancho base  $W_B$  puede estar en el rango de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, una ASP entre 3:1 y 1:1, entre 2:1 y 1:2, o entre 1.75:1 y 1:1.75, o entre 1.5:1 y 1:1.5, opcionalmente de aproximadamente 2:1, siendo preferido 1.5:1 o por lo menos 1:1.

Adicionalmente, el patrón se puede caracterizar por la distancia  $d$  entre los bordes enfrentados de las ranuras adyacentes. Por lo general, dicha distancia no es inferior a 100  $\mu\text{m}$ . En algunas realizaciones, la distancia entre los segmentos paralelos de las ranuras adyacentes  $d$  es de por lo menos 150  $\mu\text{m}$ , por lo menos 200  $\mu\text{m}$  o por lo menos 300  $\mu\text{m}$ . Para líneas longitudinales, la distancia máxima entre dos ranuras puede depender del uso previsto y/o la eficiencia deseada. Por ejemplo, para la preparación de celdas solares,  $d$  es como máximo de 2,000  $\mu\text{m}$ , como máximo de 1,500  $\mu\text{m}$ , como máximo de 1,000  $\mu\text{m}$ , o como máximo de 500  $\mu\text{m}$ . Debe observarse que la dimensión de las ranuras y de las líneas que resultan de cualquier regla particular, no son necesariamente idénticas a la dimensión de la regla original. Tales variaciones pueden depender de la membrana que se use y de otras variables del proceso. Ventajosamente, tales variaciones no exceden el 25% de las dimensiones originales.

Sin embargo, el presente método permite transferir a las líneas metálicas de sustrato que tienen una proporción de aspecto relativamente alta, generalmente soportando una resistencia más baja. Tomando como ejemplo una traza de metal con un ancho de 25  $\mu\text{m}$ , claramente una línea que tiene una altura de 50  $\mu\text{m}$ , es decir, una ASP de 2:1, tendría menor resistencia que una línea que tiene una altura de solo 5  $\mu\text{m}$ , a saber, una ASP de 1:5, todos los demás parámetros (por ejemplo, composición de línea metálica) son similares.

El rodillo 102 de troquel, aunque típicamente es significativamente más complejo y/o con reglas que tienen dimensiones más pequeñas, puede formarse de la misma manera que se usa para producir troqueles para plegar o cortar cartón. A medida que la membrana 100 pasa a través de la línea de contacto entre el rodillo de presión 104 y el rodillo 102 de troquel, se forman ranuras o indentaciones 110 en la superficie superior de la membrana. Las reglas 106 y 108 están diseñadas para formar un patrón de ranura en la membrana que corresponde al patrón de los conductores eléctricos que se aplicarán a un sustrato, que puede ser un aislante o un semiconductor. Aunque en la figura actual, y como se muestra más claramente en la Figura 2A, se ilustran dos conjuntos de reglas para la formación de un patrón de ranura representado en la membrana, esto no es limitativo, ya que diferentes aplicaciones pueden requerir solo un conjunto o más de dos conjuntos de reglas, según corresponda a los patrones deseados.

Además, aunque el elemento de modelado se ilustra como un rodillo 102 de troquel giratorio, los conjuntos de reglas con forma alternativa pueden ser adecuados para formar ranuras como se describió anteriormente. La formación de ranuras en la membrana se puede lograr, por ejemplo, mediante placas. Si el proceso se realiza al pasar la membrana a través de estaciones fijas, tal como una estación de formación de ranura y una estación de llenado de ranura para cargar las composiciones, las longitudes de membrana flojas entre las estaciones pueden permitir que el proceso se realice de manera continua. Ya que las subetapas de la etapa de carga pueden repetirse, puede haber más de una estación de llenado en donde las composiciones pueden aplicarse y secarse, cada estación puede operarse en diferentes condiciones, en particular cuando las composiciones que se cargan dentro de las ranuras difieren de una repetición a otra.

Además de estampar el patrón de ranuras dentro de una membrana flexible preformada de una o más capas, la membrana puede moldearse a partir de un material relativamente viscoso, pero en estado fluido, formando las ranuras antes del endurecimiento de la película. El material pre-endurecido se puede denominar material "premembrana". Por ejemplo, la membrana puede formarse por extrusión de material de premembrana a través de una boquilla que tiene por lo menos parte de sus salientes de contorno capaces de producir las ranuras correspondientes en la película a medida que se endurece. De manera similar al proceso descrito en la Figura 1A, un fluido de material de premembrana se puede moldear a través de una ranura lisa y las ranuras formadas por un rodillo de troquel giratoria o por placas que llevan el patrón de reglas deseado. Dependiendo de los materiales que se utilicen, el endurecimiento del material de membrana previa relativamente fluido en una membrana flexible con un patrón de ranuras de acuerdo con las presentes enseñanzas se puede lograr enfriando la película y/o curándola. Tales procesos de estampado en frío/en caliente y estampado en UV son conocidos.

El material de premembrana puede ser, por ejemplo, un material curable por UV, que puede moldearse, a modo de ejemplo, entre un rodillo de troquel giratorio y una superficie de contador transparente (por ejemplo, un rodillo de presión) que permite curar la película con UV a medida que pasa en la boquilla en donde se están formando las ranuras o indentaciones. El polímero de premembrana o mezcla del mismo puede moldearse como una única capa autoportante o puede moldearse para formar una capa modelable (por ejemplo, hecha de CPP) sobre una capa de soporte relativamente menos deformable (por ejemplo, una película de PET).

**[0041]** Opcionalmente, las ranuras pueden ser formadas por un haz láser dirigido. En tales realizaciones, un haz láser se dirige a las ubicaciones deseadas de la membrana, para ablacionar partes de la membrana, o para calentarla y causar encogimiento. Además, las ranuras pueden ser formadas por uno o más punzones que aplican presión a la membrana.

La Figura 1E es un diagrama de flujo simplificado que describe las etapas del proceso para aplicar un patrón de conductores eléctricos a un sustrato que a su vez puede formar una celda solar. El proceso comienza proporcionando una membrana 305 flexible adecuada y formando un patrón de ranuras 310 en una primera superficie de la membrana, el patrón correspondiendo por lo menos parcialmente con el patrón deseado de conductores eléctricos a aplicar al sustrato. Las ranuras se cargan 315 con una composición que incluye partículas eléctricamente conductoras y un adhesivo. La etapa de carga, que incluye rellenar las ranuras con la composición deseada y luego secarlas opcionalmente y/o limpiar el espacio entre las ranuras, puede repetirse hasta que la composición seca se nivele esencialmente con la superficie de la membrana. La membrana se pone en contacto 320 con el sustrato y se aplica una presión 325 entre la membrana y el sustrato, para hacer que la composición cargada en las ranuras en la primera superficie de la membrana se adhiera al sustrato. Luego, la membrana se separa 330 del sustrato para transferir por lo menos parte de, y preferiblemente sustancialmente toda, la composición de las ranuras en la primera superficie de la membrana al sustrato, y se aplica suficiente calor u otra forma de energía para sinterizar o de lo contrario fusionar 335 las partículas eléctricamente conductoras para volver el patrón de la composición transferida al sustrato desde las ranuras eléctricamente conductor.

La etapa de carga, que incluye rellenar las ranuras con la(s) composición(es) deseada(s), también puede incluir secar sustancialmente o estabilizar la(s) composición(es). Tales etapas pueden repetirse hasta que la composición suficientemente seca esté esencialmente al nivel de la superficie de la membrana. La etapa de carga también puede incluir una o más etapas de limpieza, que se pueden realizar simultáneamente con, o por separado, de las una o más etapas de llenado similares a un raspador, una rasqueta, un limpiador, y similares. Alternativa o adicionalmente, la primera superficie de la membrana puede limpiarse con un cepillo, o limpiarse de otro modo.

Desde la vista en perspectiva de la Figura 2A, se puede ver que la membrana puede ser una membrana continua en la que se aplica repetidamente el mismo patrón de ranura. El patrón puede comprender líneas paralelas que se extienden paralelas a la longitud de la membrana, estas líneas longitudinales están formadas por reglas circunferenciales 106 en el rodillo 102 de troquel, así como barras colectoras transversales, que están formadas por reglas 108 que se extienden axialmente sobre la superficie del rodillo 102. En la Figura 2B se muestra una vista en sección transversal ampliada de algunas reglas 106 de ejemplo. Las reglas helicoidales (no mostradas) en el rodillo 102 de troquel se pueden usar para formar ranuras que se extienden diagonalmente, así como las reglas de conexión relativamente curvas pueden servir para unir las lineales descritas hasta ahora, lo que permite que se forme cualquier patrón deseado de conductores. Aunque para simplificar la ilustración, las reglas 106 o 108 que se muestran como que tienen la misma longitud entre su grupo, esto no es necesariamente el caso (véase 520 y 530 en la Figura 5ª a manera de ejemplo).

#### La Membrana flexible

Como se explicó, se requiere de la membrana que no tenga la resiliencia para volver a su forma original después de pasar a través de la línea de contacto, debajo de las placas, o después de que las ranuras se formen de cualquier manera deseada. La membrana puede estar formada adecuadamente de uno o más polímeros plásticos, en particular polímeros termoplásticos seleccionados del grupo que comprende copolímero de olefina cíclica (COC), etilen-vinil acetato (EVA), poliamida (PA), policarbonato (PC), polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP), poliuretano (TPU), cloruro de polivinilo (PVC) y versiones sustituidas de los mismos. Pero, alternativamente, puede

estar formado por diferentes polímeros, o de materiales no plásticos, tales como fotopolímeros, que pueden endurecerse después de que las ranuras se presionen en cualquiera de ellos. Es deseable que la membrana sea lo suficientemente flexible como para permitir que se enrolle. También es importante que la membrana sea lo suficientemente flexible para ser desprendida de una superficie de contacto (por ejemplo, de un sustrato).

5 Se debe enfatizar que el método descrito anteriormente para formar una membrana que tiene un patrón de ranura no es fundamental para la invención. Se puede usar cualquier membrana formada por extrusión, estampado o maquinado, siempre que sea plegable, y preferiblemente flexible, y sea capaz de mantener ranuras precisas de la profundidad, anchura y sección transversal deseadas (por ejemplo, una sección transversal trapezoidal o triangular), las ranuras estando conformadas y espaciadas según se desee dentro del patrón.

10 La membrana se puede suministrar en láminas o en forma de banda continua. Las dimensiones de la membrana no son limitantes, pero preferiblemente deben estar en proporción con el elemento de diseño y el sustrato deseado. Por ejemplo, el ancho de una membrana puede corresponder aproximadamente a la longitud del rodillo 102 de troquel en su dirección axial, mientras que la longitud de la membrana, si se proporciona como láminas individuales, siendo la longitud paralela a la dirección del movimiento, es típicamente un múltiplo bajo de la circunferencia del rodillo. El grosor de la membrana excede la altura de las reglas (es decir, la profundidad de las ranuras) y generalmente está en el rango de 20-100  $\mu\text{m}$ . Si la membrana está formada por más de una capa de polímeros, su grosor puede estar en el rango de 20-150  $\mu\text{m}$ , cada capa individualmente en el rango de 0.5-100  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, una capa de soporte (por ejemplo, hecha de PET) puede tener un espesor de 8-75  $\mu\text{m}$ , una capa modelable/deformable (por ejemplo, hecha de CPP) puede tener un espesor de 10-75  $\mu\text{m}$ , y una capa de sellado protectora que puede fomentar opcionalmente un futuro contacto adecuado con el sustrato (por ejemplo, hecho de resinas de copolímero de etileno vinil acetato, tales como las comercializadas como Elvax®) puede tener un espesor de 0.5-5  $\mu\text{m}$ .

Se observa que los patrones generados por un ciclo del rodillo de troquel pueden ser suficientes para la preparación de una pluralidad de productos finales, incluso si el contacto de laminación de la membrana con el sustrato deseado se realiza en paralelo y/o en serie en un área correspondiente a una serie de tales productos finales.

25 Si se desea, las propiedades de la superficie de la membrana flexible pueden modificarse (por ejemplo, mediante tratamiento físico o químico) para mejorar la idoneidad de la membrana para la aplicación de cualquier material siguiente. Por ejemplo, si la membrana flexible está hecha de un polímero hidrofóbico y las composiciones que se aplican posteriormente pueden no humedecerlo o interactuar de otra manera con el mismo, entonces una modificación de la superficie del polímero, o parte del mismo, tal como una modificación selectiva de las ranuras de la superficie de la pared, se puede realizar. La superficie puede tratarse (por ejemplo, tratamiento de corona o tratamiento químico con agentes mejoradores de la humectación) para mejorar la humectabilidad de la membrana flexible o de sus ranuras, de modo que se vuelva relativamente más hidrófila. Las composiciones también pueden incluir agentes que mejoran la humectación de la membrana. La membrana, o parte de la misma, y las composiciones de interconexión son suficientemente humectables o humectantes, por lo tanto, su contacto es lo suficientemente íntimo para evitar el atrapamiento no deseado de burbujas de aire de un tamaño y/o en una cantidad y/o en una densidad que pueda debilitar el patrón resultante. Preferiblemente, la humectación óptima de la membrana flexible mediante cualquier composición que se interconecte con la misma da como resultado que una capa posteriormente secada de la composición sea sustancialmente continua y/o carente de burbujas de aire.

Composiciones para los patrones de líneas conductoras

40 Después de que se haya formado el patrón de ranura en la membrana 100, la siguiente etapa en el proceso es llenar las ranuras con una composición que contenga partículas eléctricamente conductoras, por ejemplo, plata, y un adhesivo, tal como una poliamida de fusión en caliente (si la transferencia es realizada a temperatura elevada). Esta etapa de carga se muestra en la Figura 1B, en donde la membrana 100 pasa entre un rodillo de presión 132 y una cuchilla o raspador 130 que comprime la composición 120 en las ranuras 110 para rellenar las ranuras de la manera mostrada a la derecha de la cuchilla 130 en la Figura 1B, una ranura rellena se muestra como 140. En la Figura 2C se muestra una vista en sección transversal ampliada de las ranuras 110 de ejemplo antes de su carga.

50 En lo que sigue, la proporción entre diversos compuestos o agentes que forman una composición se puede proporcionar en peso por peso (p/p) o volumen por volumen (v/v), o porcentaje de la composición, parte del mismo, o incluso con respecto a un solo otro constituyente, cuyo porcentaje se puede denotar como % en peso y % en volumen, respectivamente.

Las partículas (ya sean de metal o de adhesivo, tal como las fritas de vidrio) pueden tener cualquier forma, por ejemplo, formar perlas/escamas/varillas esféricas regulares o irregulares y similares, preferiblemente las partículas individuales de metales están desprovistas de cavidades que pueden impedir la correcta sinterización o disparo en una etapa posterior. La dimensión máxima de las partículas debe ser más pequeña que el tamaño mínimo de la ranura en cualquiera de sus ejes/dimensión (por ejemplo, las partículas son del orden de unos pocos micrones, que normalmente no exceden de 10-20  $\mu\text{m}$ , y con frecuencia son significativamente más pequeñas). Las partículas demasiado grandes pueden no empaquetarse satisfactoriamente dentro de la ranura, dependiendo de su forma, tal empaquetamiento deficiente reduce o evita la formación de líneas conductoras adecuadas. Aunque las partículas más pequeñas son

más fáciles de empaquetar en la ranura, las partículas excesivamente pequeñas pueden no ser beneficiosas. Primero, pueden experimentar una sinterización sin control a temperaturas relativamente más bajas que la temperatura de sinterización de partículas más grandes (por ejemplo, a una temperatura de transferencia de aproximadamente 135°C). Dicha sinterización prematura de partículas que son demasiado pequeñas puede afectar posteriormente la transferencia de la pasta (que dificulta el flujo) y su interconexión con el sustrato. En segundo lugar, el área de superficie aumentada de numerosas partículas pequeñas puede requerir la presencia de adhesivo adicional, que a su vez puede afectar la reología de la composición y la trabajabilidad de la pasta. Además, la mayor presencia de adhesivo puede interferir con la sinterización (afectando la conductividad prospectiva). De ahí que las partículas que tienen una dimensión máxima de por lo menos 200 nm, y opcionalmente máximo 10 µm, se prefieren. En algunas realizaciones, las partículas eléctricamente conductoras tienen una dimensión máxima en el rango de 0.5-5 µm o 1-3 µm. Las poblaciones de partículas de tamaño heterogéneo, aunque no son esenciales para ciertas formas, pueden mejorar el empaquetamiento dentro de las ranuras, lo que da como resultado que el empaquetamiento tenga menos vacíos inter-partículas. Dicho empaque facilita la sinterización y, si es necesario, la cocción, y puede mejorar la conductividad de la línea terminada sinterizada/cocida.

Los proveedores generalmente proporcionan la información sobre el tamaño de partícula, y se puede determinar mediante experimentación de rutina usando técnicas de dispersión dinámica de la luz (DLS) a modo de ejemplo, en donde las partículas se aproximan a esferas de respuesta de dispersión equivalente y el tamaño expresado como diámetro hidrodinámico. Las dimensiones de las partículas también se pueden estimar mediante métodos microscópicos y el análisis de imágenes capturadas con microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio electrónico de transmisión (TEM), haz de iones enfocado (FIB) y/o técnicas de microscopía de barrido láser confocal. Tales métodos son conocidos por los expertos y no necesitan ser más detallados. Como las partículas típicamente tienen diferentes tamaños en diferentes direcciones, a menos que sean esferas perfectas, se considera la dimensión más larga en el plano más grande que se proyecta desde la partícula por simplicidad. Cuando las partículas son globulares o casi esféricas, la "dimensión más larga" es aproximadamente su diámetro, que puede estimarse mediante la metodología DLS. En tal caso, el diámetro hidrodinámico del 90% de la población de las partículas, pero más típicamente del 50% de la población, puede servir para evaluar el tamaño de las partículas. En otras palabras, y dependiendo de la forma, las partículas pueden caracterizarse por su longitud más larga  $L$ , por su espesor, por sus diámetros hidrodinámicos en  $D_v90$ ,  $D_v50$ ,  $D_n90$  o  $D_n50$ .

Como se usa en el presente documento, el término "partículas eléctricamente conductoras" abarca partículas hechas de cualquier material conductor, incluyendo metales, óxidos metálicos, sales metálicas, metales orgánicos, aleaciones y polímeros conductores, así como cualquier combinación electroquímicamente compatible de los anteriores (por ejemplo, mezcla de dos metales, aluminio y plata). Por compatibilidad electroquímica, se entiende que cualquier material conductor de cualquier capa es químicamente inerte con respecto a cualquier otro material conductor de la misma capa, o de otras capas cuando la carga de las ranuras se realiza mediante etapas de llenado repetidas. En particular, ninguno de los materiales es perjudicial para el efecto deseado, más específicamente no afecta la conductancia eléctrica y/o la conductividad de las líneas conductoras finales que pueden obtenerse mediante el presente método, ni su capacidad para unirse correctamente al sustrato a su debido tiempo.

Los metales pueden seleccionarse del grupo que comprende aluminio, cobre, oro, plata, estaño, níquel, platino, zinc; y las aleaciones pueden seleccionarse del grupo que comprende bronce, latón y paladio/plata. Los metales orgánicos pueden seleccionarse del grupo que comprende formiato de cobre (II) ( $C_2H_2CuO_4$ ), hexanoato de cobre (II) ( $C_{12}H_{22}CuO_4$ ), mesitileno de cobre (I) ( $C_9H_{11}Cu$ ), hexafluoro-acetilacetato de viniltrimetilsilano Cu(I), neodecanoato de plata ( $C_{10}H_{19}AgO_2$ ), precursores, hidratos y/o sales de los mismos.

Además de las partículas eléctricamente conductoras, la composición 120 incluye un adhesivo. Se pueden usar diferentes tipos o cantidades de adhesivos según la etapa del método elegido y el sustrato final. En general, el adhesivo puede ser uno o más de a) un aglutinante orgánico suficiente para mantener la cohesividad de las partículas eléctricamente conductoras, pero insuficiente para proporcionar suficiente adhesión al sustrato (un "adhesivo pobre"), b) un adhesivo orgánico adicionalmente adecuado para proporcionar la adhesión deseada a los sustratos (un "adhesivo potente") y c) fritas de vidrio, que pueden considerarse un adhesivo inorgánico, cuando el método se usa a temperaturas elevadas en vidrio y/o sustrato receptor de vidrio, como para la preparación de celdas solares. En el caso de que una primera composición carezca de un adhesivo orgánico potente de tipo (b), en consecuencia, se usa una segunda composición enriquecida con un adhesivo adecuado, como se describirá con más detalle con referencia a las Figuras 3A-3D. Aunque se clasifican como adhesivos, siendo una actividad fundamental de las fritas de vidrio inorgánico, tales compuestos pueden cumplir funciones adicionales en la fabricación de celdas solares, como saben los expertos en la materia.

Los compuestos adhesivos pueden ser, por ejemplo, adhesivos sensibles a la presión, si la transferencia se realiza solo bajo presión, o adhesivos sensibles al calor (por ejemplo, adhesivos de fusión en caliente), si las condiciones de transferencia incluyen además temperaturas elevadas. Los adhesivos de fusión en caliente pueden ser polímeros que tienen un punto de reblandecimiento en el rango de relevancia para la transferencia, por ejemplo, entre 60°C y 180°C. Opcionalmente, se puede lograr una temperatura de reblandecimiento en dicho rango mezclando un agente adhesivo que tenga un punto de reblandecimiento relativamente más alto con un plastificante capaz de reducir dicha temperatura de transición de fase. Las temperaturas de ablandamiento de los polímeros son proporcionadas por sus

proveedores, pero pueden evaluarse mediante experimentación rutinaria de acuerdo con métodos conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, mediante el uso de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

El adhesivo es compatible con otros componentes de la composición (por ejemplo, las partículas eléctricamente conductoras, las fritas de vidrio, cuando están presentes, y el portador) y las condiciones del proceso, por ejemplo, que proporcionan una capacidad de flujo adecuada de la composición dentro de las ranuras y/o remoción en exceso de la superficie de la membrana, no es quebradizo para mantener la integridad del patrón o es suficientemente "resistente al calor" hasta la sinterización de partículas eléctricamente conductoras para permanecer en una cantidad que mantenga una forma adecuada. Preferiblemente, el adhesivo debe tener una adhesión relativamente baja a la membrana flexible (por ejemplo, solo suficiente para que la composición, húmeda o seca, permanezca dentro de las ranuras durante la fabricación y el manejo, pero sea liberable de la membrana cuando el sustrato se desprenda de la membrana después de la laminación). Por otro lado, el adhesivo debe tener preferiblemente una adhesión relativamente alta al sustrato receptor (por ejemplo, permitiendo la transferencia del patrón metálico al sustrato). Ventajosamente, se espera que los adhesivos que tienen un bajo contenido de cenizas faciliten la sinterización del metal, mejorando la conductividad (opcionalmente después de la cocción). Los adhesivos que tienen un tiempo abierto lo suficientemente largo como para permitir una transferencia adecuada del patrón metálico al sustrato, luego de su calentamiento opcional a una temperatura de transferencia elevada, al tiempo que son lo suficientemente cortos para mantener la forma deseada (integridad estructural de las líneas del patrón) luego de la transferencia, se consideran adecuados. Debe notarse que se prefieren tiempos abiertos de menos de unos pocos segundos, un segundo, cientos o incluso decenas de milisegundos.

Los adhesivos orgánicos de ejemplo pueden ser poliamidas, incluyendo, por ejemplo, los adhesivos de poliamida de fusión en caliente disponibles en el mercado Uni-Rez® 147, Uni-Rez® 2620 y Uni-Rez® 2720 (anteriormente de Arizona Chemical, ahora de Kraton Corporation, E.U.A.), Macromelt® 6211, Macromelt® 6238, Macromelt® 6239 y Macromelt® 6264 (Henkel, Alemania), Versamid® 744 y Versamid® 754 (Gabriel Performance Products, E.U.A.); resinas fenólicas de terpeno, tales como Sylvaprint® 3523 y Sylvaprint® 7002 (Arizona Chemical, E.U.A.); colofonia hidrogenada, tal como Foral™ AX-E (Eastman Chemical Company, E.U.A.); copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), que incluyen, por ejemplo, Elvax® 40W disponible en el mercado de E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc.; o polímeros de etilcelulosa, que incluyen, por ejemplo, Ethocel™ std 4, 7, 10 o 20 disponibles en el mercado de The Dow Chemical Company.

Las fritas de vidrio adecuadas para celdas solares generalmente están hechas de los siguientes vidrios: i) Vidrios a base de óxido de plomo (PbO), generalmente vidrio de borosilicato de plomo:  $\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ ; ii) Vidrios a base de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), generalmente vidrio de borosilicato de bismuto:  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ ; y iii) vidrios a base de óxido de telurio ( $\text{Te}_2\text{O}$ ).

Cada uno de los vidrios anteriores también puede contener uno o más de los siguientes: óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), óxido de plomo (PbO), óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_2$ ), óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de telurio ( $\text{Te}_2\text{O}$ ), óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) y óxido de zinc (ZnO).

Una cantidad adecuada de partículas eléctricamente conductoras (incluidas las fritas de vidrio cuando están presentes) es de 30-95% en volumen con respecto a todos los sólidos (por ejemplo, partículas eléctricamente conductoras, adhesivos y fritas de vidrio, si están presentes), más preferiblemente 65-90% en volumen para la pasta de metal y más preferiblemente 50-70% % vol. de todos los sólidos para la pasta adhesiva. La cantidad de fritas de vidrio, cuando están presentes, es generalmente del 0.5-15% en volumen de las partículas eléctricamente conductoras, preferiblemente en el rango de 1-5 %vol.

Una cantidad adecuada de adhesivo: 5-70% en volumen con respecto a todos los sólidos (por ejemplo, partículas y adhesivos eléctricamente conductores, incluidas las fritas de vidrio, si están presentes, preferiblemente dentro de 30-50% en volumen de sólidos para la pasta adhesiva. y preferiblemente dentro de 10-35% en volumen de sólidos para la pasta metálica.

Los plastificantes opcionales pueden ser ftalatos, fosfatos, glicéridos y ésteres de ácidos grasos superiores y amidas. Por ejemplo, cuando sea necesario, un plastificante puede ser uno o más del grupo que comprende sebacato de dibutilo, estearato de butilo, ésteres de glicol de ácidos grasos de aceite de coco, ricinoleato de butilo, ftalato de dibutilo, aceite de ricino, estearato de butilo, ftalato de difenilo, ftalato de dicitlohexilo y ftalato de dioctilo. Si está presente, se puede encontrar un plastificante en 5-30% en peso con respecto al adhesivo.

Las partículas y adhesivos eléctricamente conductores pueden mezclarse en un portador líquido, para formar la composición 120 que se usa para rellenar las ranuras 110. Preferiblemente, la cantidad de vehículo debe ser suficientemente baja para acortar el tiempo necesario para eliminarlo al secar la composición. Por otro lado, la cantidad de portador debe ser suficiente para proporcionar una capacidad de flujo adecuada a la composición, permitiendo que la composición llene las ranuras con relativa rapidez y que el exceso de las mismas se elimine de la superficie de la membrana con relativa facilidad. Típicamente, el portador líquido está presente en la composición en el rango de 30-80% en volumen de la pasta total.

El portador líquido puede ser acuoso, orgánico o consistir en mezclas de los mismos. Los disolventes orgánicos son preferiblemente volátiles y, por ejemplo, pueden seleccionarse del grupo que comprende C1-C7 alcoholes lineales y ramificados y C1-C7 alquil acetatos, siendo cualquiera de estos disolventes preferiblemente de alta pureza del 95% o más, típicamente superior al 98%. Tales alcoholes pueden ser uno o más de metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, pentanol, hexanol y heptanol. Dichos alquil acetatos pueden ser uno o más de acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de pentilo, acetato de hexilo y acetato de heptilo.

Como se explicó, la composición 120 se puede aplicar en etapas consecutivas, eliminando el portador líquido entre tales etapas, dando como resultado un encogimiento relativo de la composición seca en comparación con la composición húmeda.

Debe entenderse que el secado intermedio de la composición durante los primeros rellenos que proporcionan un llenado parcial de las ranuras no necesariamente tiene que ser tan extenso como el secado realizado después de la última etapa de llenado. Como se usa en este documento, una composición "seca" o "sustancialmente seca" puede retener una cantidad residual de portador líquido, siempre y cuando dicha presencia no obstaculice la integridad estructural de las líneas conductoras estampadas, así secadas, o cualquier otro aspecto del proceso. Una composición que comprende menos de 5 % vol., y preferiblemente menos de 2 % vol. o incluso menos de 1 % vol. puede ser considerada "seca".

Una vez que la composición seca llena sustancialmente las ranuras (véase, 140 en la Figura B o cualquiera de 140a-d en la Figura 3A) y los niveles con la primera superficie de la membrana, el patrón metálico con membrana flexible está listo para un procesamiento adicional, que sin embargo es necesario que sea realizado por la misma entidad, ni en la proximidad temporal de la etapa de llenado. En tal caso, las etapas que preceden y siguen el contacto de la primera superficie de la membrana con el sustrato de la celda solar se pueden separar temporalmente.

Por ejemplo, una vez que su fabricante ha fabricado una longitud de membrana, se puede empaquetar y enviar a un usuario final que utilizará la membrana para formar conductores en la celda solar. La membrana puede estar empaquetada en bobinas. Para evitar que la composición se adhiera al lado opuesto de la membrana cuando está enrollada, la segunda superficie de la membrana puede tener propiedades "antiadherentes" con respecto a la primera superficie de la membrana. Alternativamente, se puede aplicar una lámina protectora, que tiene preferiblemente una superficie de liberación (por ejemplo, hidrófoba), a la membrana que se va a despegar antes de la siguiente etapa del proceso.

La Figura 1C muestra la siguiente etapa (que puede ser realizada por la misma entidad o una entidad diferente) en donde la membrana 100 se pone en contacto con el sustrato 150 y los dos se pasan a través de un estrechamiento 156 entre dos rodillos de presión 152, 154 para causar que la composición 140 dentro de las ranuras de la membrana se adhiera a la superficie del sustrato 150. Por lo menos uno de los rodillos de presión 152 y 154 se puede calentar a una temperatura típicamente en el rango de 60-200°C para facilitar aún más la transferencia. En tal caso, la composición de transferencia también puede denominarse pasta fundida. Esta etapa también puede denominarse etapa de laminación.

Por último, en la Figura 1D, una porción de la membrana 100 cuya composición ya se había contactado con el sustrato 150 se retira del sustrato 150 en la dirección general de la flecha 160 mientras la membrana 100 continúa manteniéndose contra el sustrato 150 por un rodillo 170 en el punto de separación, para despegar la membrana 100 en una región conocida alejada del sustrato, dejando las líneas 140' de la composición adheridas al sustrato 150.

Estas líneas 140' pueden no ser eléctricamente conductoras, pero las partículas eléctricamente conductoras en la composición pueden sinterizarse, fusionarse o transformarse de otro modo en un estado conductor. Existen diferentes métodos de sinterización, que incluyen la sinterización térmica, la sinterización inducida por la luz, la sinterización por microondas, la sinterización eléctrica y la sinterización química, el método de sinterización elegido dependiendo de las composiciones y las condiciones de proceso preferidas. Estos a su vez pueden ser dictados por el producto final previsto. En general, la sinterización se realiza mediante la aplicación de calor para formar un patrón de conductor que coincide con el patrón en el rodillo 102 de troquel de la Figura 1A.

Si el patrón conductor se aplica a una oblea semiconductor (por ejemplo, una oblea de silicio pulida o sin pulir, dopada o sin dopar, que tiene opcionalmente un recubrimiento antirreflectante), como es común en la producción de ciertas celdas solares, simplemente colocar conductores eléctricos sobre la superficie del semiconductor no sería suficiente para lograr la conexión eléctrica deseada. En una realización de este tipo, la composición preferiblemente contiene adicionalmente una fritada de vidrio y se dispara para hacer que el patrón del conductor se fusione con el sustrato. El vidrio fundido graba la capa dieléctrica de la oblea semiconductor, a la vez que permite que los iones metálicos (por ejemplo, plata) migren a través del mismo hacia el sustrato (por ejemplo, una oblea de silicio o una película delgada), lo que produce una trayectoria conductora entre el patrón del metal de superficie de la oblea debajo de la capa dieléctrica o de pasivación, si existe. Dicha cocción puede llevarse a cabo por separado, o simplemente como una extensión de la etapa utilizada para sinterizar las partículas eléctricamente conductoras. Sin embargo, las temperaturas y los tiempos requeridos para la fusión de los conductores a un sustrato semiconductor son diferentes

de los necesarios para la simple sinterización. Por ejemplo, la sinterización de las partículas eléctricamente conductoras puede llevarse a cabo a una temperatura de sinterización en el rango de aproximadamente 100-150°C a aproximadamente 800°C, mientras que la cocción a través del patrón de composición para formar contacto eléctrico con el sustrato puede realizarse a una temperatura de cocción en el rango de aproximadamente 500°C a aproximadamente 900°C, siendo la temperatura de cocción mayor que la temperatura de sinterización.

Durante el llenado de las ranuras 110 en la membrana 100 con la composición 120, la composición puede hacerse opcionalmente más fluida mediante la adición de un disolvente, que como se ha detallado anteriormente puede ser un disolvente acuoso u orgánico. En tal caso, la composición puede encogerse a medida que se seca y no llenará totalmente las ranuras. Las Figuras 3A-3D muestran esquemáticamente las etapas opcionales para resolver y, opcionalmente, utilizar dicho fenómeno.

En la Figura 3A, las ranuras se rellenan con una composición única 210. Dicha carga sustancialmente completa de la ranura por cualquier composición puede resultar del llenado consecutivo de las ranuras, cuyo volumen se reduce con cada secado de cada volumen aplicado de la misma composición. Cuando la composición seca 210 está nivelada con la superficie de la membrana 100, se forma la estructura mostrada como 140a. El número de ciclos de llenado consecutivos necesarios para llenar completamente una ranura puede depender de la composición, las dimensiones de la ranura y las condiciones de operación del proceso, pero típicamente no exceden los cinco ciclos, siendo preferidos tres o cuatro ciclos.

El efecto de la composición 210 que se aleja de la superficie de la membrana 100 al secarse, se ve mejor en la Figura 3B, en donde la inmersión dejada por la composición 210, aplicada y secada en una primera etapa, se llena en una segunda etapa, que en el ejemplo representado utiliza una segunda composición 220. Esto se puede repetir según sea necesario para garantizar que las ranuras 110 se llenen eventualmente hasta el nivel de la superficie de la membrana 100. Cuando la composición seca 220 está sustancialmente nivelada con la superficie de la membrana 100, se forma la estructura mostrada como 140b.

Cuando se realizan etapas y/o ciclos sucesivos para rellenar las ranuras, los constituyentes de la composición pueden variar entre etapas/ciclos. En esencia, solo se requiere que la última composición aplicada tenga suficiente adhesividad para adherirse al sustrato, mientras que en etapas anteriores solo se requiere el adhesivo para mantener juntas las partículas eléctricamente conductoras. Adicionalmente, y alternativamente, las partículas eléctricamente conductoras, o mezclas de las mismas, usadas para cada composición de cada repetición de llenado pueden diferir de un relleno a otro. Por lo tanto, mientras que en la Figura 3A, la composición 210 puede comprender un adhesivo relativamente potente, siendo la única composición que forma la ranura rellena 140a, en la Figura 3B, la composición 220 tendría que satisfacer este propósito. La composición 210 en la última figura puede, por lo tanto, comprender un aglutinante "adhesivo pobre" o un adhesivo potente.

En la Figura 3C, un recubrimiento 230 de liberación que se separa fácilmente de la membrana 100 se usa para alinear las ranuras antes de que se llenen con una composición que contiene partículas eléctricamente conductoras, para formar la sección transversal de la ranura rellena que se muestra a 140c. Por supuesto, esto podría ser alternativamente una estructura multicapa que tenga capas adicionales de composición adicionales con una mayor concentración de adhesivo a modo de ejemplo, como la composición 220. Por lo tanto, en algunas realizaciones, las líneas conductoras que pueden obtenerse mediante el presente método pueden tener una estructura de múltiples capas.

Un recubrimiento 230 de liberación puede consistir en un polímero relativamente diluido, en un disolvente orgánico (por ejemplo, un C1-C7 alcohol como el butanol). El polímero de "liberación" tiene una mala adhesión a la superficie de la membrana y, preferiblemente, tiene un contenido relativamente bajo de cenizas, lo que permite su eliminación sustancialmente completa (por ejemplo, mediante combustión) en una etapa posterior, si se transfiere con las líneas metálicas. En algunos casos, el polímero de la composición de liberación puede ser compatible (por ejemplo, con la adhesión) con las composiciones que se van a verter sobre el mismo. Por lo tanto, la composición de liberación, una vez seca, puede permanecer unida a las paredes de las ranuras o transferirse con las líneas de la composición.

El polímero de "liberación" puede ser, por ejemplo, un polímero de etilcelulosa insoluble en agua o un éter de celulosa soluble en agua, dependiendo del vehículo preferido de dicho recubrimiento de liberación. La concentración de polímero típicamente no excede el 10% en peso, favoreciéndose las composiciones que consisten en 5% en peso o menos. Como otras composiciones, la composición de liberación puede aplicarse para rellenar las ranuras con una rasqueta, eliminándose el disolvente orgánico por secado. En vista del bajo contenido de polímero, una composición de liberación seca generalmente se forma sobre las paredes de las ranuras como una película de 1-2  $\mu\text{m}$  o menos. Si se desea, una segunda capa de composición de liberación puede aplicarse de manera similar.

El recubrimiento 230 de liberación puede consistir, por ejemplo, en un 5% en peso de etilcelulosa insoluble en agua (tal como está disponible como Ethocel™ Std 100, de The Dow Chemical Company) en 1-butanol (Sigma Aldrich). Alternativamente, si se prefieren composiciones acuosas, el recubrimiento de liberación puede consistir en un 10% en peso de éter de celulosa soluble en agua (tal como está disponible como Methocel™ E15, de The Dow Chemical Company) en agua desionizada.

Debe observarse que cuando las composiciones utilizadas para la carga de las ranuras, así como para el pre-recubrimiento opcional con un recubrimiento de liberación y/o post-recubrimiento con un recubrimiento adhesivo son todas acuosas (por ejemplo, el agua constituye por lo menos 60% en peso de un portador líquido de la composición), puede ser deseable tratar la membrana flexible (generalmente hidrófoba) para facilitar su humectación uniforme con estas composiciones. Dicho tratamiento, que se puede lograr mediante corona, se puede realizar preferiblemente una vez que el recubrimiento de liberación, si está presente, se haya aplicado y secado dentro de las ranuras, pero también se puede realizar, si es que ocurre, antes de la aplicación de un recubrimiento de liberación.

La Figura 3D muestra una estructura opcional 140d que además de la composición 210 que llena las ranuras tiene un recubrimiento adhesivo 250 que cubre toda la superficie de la membrana. El recubrimiento adhesivo 250 está destinado a ayudar en la transferencia de la composición desde las ranuras al sustrato. La superficie del sustrato puede, si se desea, lavarse posteriormente con un disolvente para eliminar el adhesivo de todas las áreas donde está expuesto y no se encuentra debajo de las líneas de la composición. En la mayoría de los casos, sin embargo, la eliminación del recubrimiento adhesivo mediante el uso de un disolvente puede resultar innecesaria, ya que se quemará al sinterizar (y/o adicionalmente disparar) de las líneas metálicas transferidas al sustrato.

Aunque la estructura 140d se muestra en la Figura 3D como una composición única 210, puede formarse a partir de múltiples capas como se describe con referencia a la Figura 3B y la Figura 3C.

Un recubrimiento adhesivo 250 puede consistir en los mismos adhesivos orgánicos potentes que se mencionaron anteriormente (pero carecer de fritas de vidrio), estando estos adhesivos dispersados o disueltos en un soporte que no afectaría negativamente a la integridad estructural de las composiciones secas que llenan los ranuras. La cantidad de polímero adhesivo en dicho soporte inerte puede estar en el rango de 5 a 50% en peso de la composición de recubrimiento adhesivo. El portador "inerte" puede ser por lo menos uno de los disolventes orgánicos previamente detallados, la volatilidad de tales disolventes acorta el tiempo en que dichas composiciones pueden afectar a las composiciones previamente aplicadas y secas. Después de su secado, el recubrimiento adhesivo debe tener preferiblemente un espesor en el rango de 0.2-3  $\mu\text{m}$ .

El recubrimiento adhesivo 250 puede consistir, por ejemplo, en 5% en peso de adhesivo de poliamida de fusión en caliente (Uni-Rez® 2720), 15% en peso de butanol (Sigma Aldrich) y 80% en peso de acetato de pentilo (Sigma Aldrich). Alternativamente, si se prefieren las composiciones acuosas, el recubrimiento adhesivo puede consistir en un 5% en peso de un adhesivo soluble en agua hecho de poli (2-etil-2-oxazolona) (tal como está disponible como Aquazol® 5, de Polymer Chemistry Innovations), 1% en peso de disolvente, tal como butanol, 0.25% en peso de un primer agente humectante, tal como un surfactante de silicona (como BYK® -349 de BYK), 0.075% en peso de un segundo agente humectante, tal como una silicona surfactante (como BYK®-333 de BYK) en agua desionizada.

#### Otros Electrodo

Los procesos descritos anteriormente son más adecuados para formar conductores delgados, pero cuando se desea recubrir una superficie grande con un electrodo, tal como el electrodo posterior de una celda solar a manera de ejemplo, el proceso puede simplificarse considerablemente como se muestra en las Figuras 4A a 4C. En la Figura 4A, un raspador que tiene una punta redondeada se presiona contra la membrana 100 a medida que pasa entre un rodillo de presión 402 y el raspador 400. Se aplica un exceso de composición 404 a la membrana 100 hacia arriba del raspador 400 y su grosor se reduce uniformemente a medida que pasa por debajo del raspador. El grosor se puede ajustar variando el radio de curvatura de la punta del raspador 400 y la presión aplicada. El exceso de composición no necesita aplicarse a lo largo de toda la longitud del raspador o el raspador puede estar opcionalmente "segmentado", la composición en capas estando dentro de una porción deseada de la membrana. La composición 404 puede entonces secarse.

La membrana 100 que lleva la composición 404 seca se presiona luego contra el sustrato 150 como se muestra en la Figura 4B pasándola a través de la línea de contacto entre dos rodillos 406 y 408 de presión, y la membrana 100 se puede desprender del sustrato 150 como se muestra en la Figura 4C para dejar un recubrimiento de la composición 404 sobre el sustrato. Los rodillos 406 y 408 de presión pueden calentarse adicionalmente para facilitar la transferencia de composiciones que incluyen un adhesivo que tiene un punto de reblandecimiento a la temperatura de transferencia. Este recubrimiento de la composición 404 seca se puede sinterizar (por ejemplo, calentar) para que sea conductor sobre el sustrato 150 y, si es necesario, se enciende para formar el electrodo posterior de la celda solar. Un electrodo posterior de celdas solares adecuado no solo puede fusionarse a la oblea como se explicó anteriormente, sino que también puede crear una capa altamente dopada (por ejemplo, aluminio dopado) sobre el sustrato de silicio. Dicha capa altamente dopada, llamada campo de dispersión posterior (BSF), puede mejorar la eficiencia de conversión de energía de la celda solar. Tales consideraciones son conocidas por los expertos en la materia, que pueden formular la composición 404 siguiendo los principios previamente detallados para la composición 120.

Se apreciará que las etapas de laminación mostradas en la Figura 1C y la Figura 4B se pueden llevar a cabo al mismo tiempo. Esto permite que un electrodo posterior de área grande se aplique a una oblea semiconductor al mismo tiempo que se aplica un patrón de rejilla conductora a su superficie frontal. La sinterización y la fusión de la composición en ambos lados de la oblea pueden llevarse a cabo al mismo tiempo.

Los electrodos posteriores pueden aplicarse alternativamente al lado opuesto del sustrato mediante cualquier método convencionalmente usado en la industria relevante, por ejemplo, mediante serigrafía. Dicho método se puede usar directamente en el lado posterior del sustrato, pero preferiblemente puede servir para aplicar una capa de composiciones de la presente divulgación sobre una membrana flexible que permita la transferencia concomitante del patrón metálico "frontal" y el electrodo "posterior" de acuerdo con el método detallado anteriormente. Si el electrodo posterior se forma en una membrana, se puede considerar adicionalmente que la impresión de huecograbado forma la capa de composición en la membrana.

#### Ejemplo de celda solar

Se preparó un patrón metálico conductor de acuerdo con los principios anteriores, que se resumen esquemáticamente en la Figura 5A. En la figura, se ilustra un patrón metálico 500. Dicho patrón puede ser "negativo", debajo de la superficie de la membrana cuando las composiciones secas llenan sustancialmente las ranuras, o "positivo" cuando sobresale por encima del sustrato (por ejemplo, la superficie de la oblea) después de la transferencia. Las ranuras longitudinales de las líneas metálicas 510 resultan de las reglas 106 (véase, Figura 1A o Figura 2A-2B), mientras que las ranuras transversales o líneas metálicas (por ejemplo, barras de distribución) se muestran como 520 si atraviesan de manera "ininterrumpida" todas las líneas longitudinales del patrón metálico, o como 530, si atraviesa solo un subconjunto de líneas 510. En cualquier caso, las ranuras transversales o líneas 520 y 530 resultan de las reglas 108 (véase, Figura 1A o Figura 2A). Las líneas longitudinales que deben recolectar la corriente generada por la celda fotovoltaica prevista también pueden denominarse líneas o dedos de rejilla.

La membrana flexible utilizada en el presente ejemplo fue una película de polipropileno fundido (CPP de 50  $\mu\text{m}$  de espesor; RollCast™ 14 de R.O.P. Ltd). Fue modelado con un troquel giratorio 102 en el que una cuña de níquel proporcionaba una serie de aproximadamente 85 reglas 106 para la formación de las ranuras longitudinales. Los bordes de las reglas 106 eran trapezoidales, como se muestra en la Figura 5B, con una base que tiene un ancho  $W_B$  de 20  $\mu\text{m}$ , una parte superior plana con un ancho  $W_T$  de 12  $\mu\text{m}$ , y una altura  $h$  de 32  $\mu\text{m}$ . La distancia  $d$  entre reglas adyacentes fue de 1.8 mm. La longitud de cada una de las reglas a lo largo de la circunferencia del rodillo 102 se estableció para que fuera compatible con el soporte sólido al que se transferiría el patrón metálico (incluyendo "márgenes" entre los patrones, si se desea).

Las ranuras así formadas (que tienen una base  $W_B$  de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ , una parte superior  $W_T$  de 12  $\mu\text{m}$  y una profundidad (altura  $h$ ) de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ , la distancia entre los bordes enfrentados de dos ranuras adyacentes de aproximadamente 1,775  $\mu\text{m}$ ) se rellenaron con una composición de liberación consistente en 5 % en peso de Ethocel™ Std. 100 (The Dow Chemical Company) en 1-butanol (Sigma Aldrich). La composición se aplicó a la membrana modelada utilizando un raspador (MDC Longlife Multiblade, Daetwyler) colocado en un ángulo de 65-70° con respecto a la superficie normal. La cuchilla biselada de acero inoxidable tenía una anchura de 20 mm, un grosor de 0.2 mm, un ángulo de bisel de 3°, una longitud de bisel de 2.7 mm y un radio de punta de 18  $\mu\text{m}$ . La fuerza utilizada fue de 3N/cm. El raspador estaba paralelo al eje del troquel de rotación 102, perpendicular a las ranuras generadas por la regla 106, y en movimiento relativo con la membrana flexible, la dirección de movimiento era paralela a las líneas 510. La membrana se calentó luego con una pistola de aire caliente hasta que la composición de liberación se convirtió en una película sustancialmente seca. La temperatura de calentamiento/secado se seleccionó para evitar la deformación de la membrana (<70°C para CPP). En el presente ejemplo, la composición de liberación se aplicó en una sola etapa.

Después de la formación de una película de liberación delgada que recubre las paredes de las ranuras, se cargó una pasta de metal dentro de las ranuras. La pasta metálica incluía a) partículas de plata (perlas de 1-3  $\mu\text{m}$ ) y fritas de vidrio a base de óxido de plomo (trozos de 1-3  $\mu\text{m}$ ), constituyendo el 60% en volumen de sólidos, estando presentes las fritas de vidrio a aproximadamente 3-5 % vol. de las partículas eléctricamente conductoras; b) un adhesivo de poliamida, Uni-Rez® 2720 o Uni-Rez® 147, que constituye aproximadamente el 40% en volumen de los sólidos; y pentanol, que constituye 40% en volumen de la pasta total. Cuando se convirtió al % en peso de la composición total, dicha pasta metálica estaba compuesta por 87.3-88.7% en peso de partículas de plata, 1.3-2.7% en peso de fritas de vidrio, 6% en peso de adhesivo y 4% en peso de portador.

Cada etapa de carga de la pasta de metal fue seguida por una eliminación sustancial del vehículo orgánico y el secado de la composición con una pistola de aire caliente. Por lo general, se necesitaron tres pasadas para llenar completamente las ranuras al nivel de la superficie de la membrana flexible.

Si se deseaba una capa de recubrimiento adhesivo adicional, se aplicaba mediante una barra de alambre de 6  $\mu\text{m}$ , teniendo el recubrimiento adhesivo seco un grosor inferior a 2  $\mu\text{m}$ . El recubrimiento adhesivo aplicado en algunos experimentos incluyó un 10% en peso de Uni-Rez® 2720, en una mezcla de disolventes que consiste en butanol y acetato de pentilo (en una proporción de peso por peso de 1:5). Se prepararon recubrimientos adhesivos alternativos utilizando adhesivos de poliamida de fusión en caliente adicionales que incluyen Uni-Rez® 2620 de Kraton Corporation, E.U.A., Macromelt® 6211, Macromelt® 6224, Macromelt® 6238 y Macromelt® 6239, de Henkel, Alemania, y Versamid® 744 y Versamid® 754 de Gabriel Performance Products, E.U.A. 10% en peso de cada adhesivo de poliamida de fusión en caliente se mezcló con 90% en peso de disolventes orgánicos. Los adhesivos de poliamida Macromelt® y Versamid® se mezclaron en propilenglicol metil éter (tal como el comercialmente disponible como

Dowanol™ PM de Dow Chemical Company). Los adhesivos de poliamida Uni-Rez®2620 y Uni-Rez®2720 se aplicaron en otros disolventes adicionales, cada uno de ellos mezclado en (a) 90% en peso de butanol, (b) 90% en peso de pentanol, (c) 15% en peso de butanol y 75% en peso de acetato de amilo y (d) 15% en peso de pentanol y 75% en peso de acetato de amilo; todos los disolventes son suministrados por Sigma-Aldrich a un nivel de pureza de por lo menos 95%. Todas las composiciones de recubrimiento adhesivo mencionadas anteriormente basadas en adhesivos de poliamida de fusión en caliente resultaron satisfactorias para la transferencia de patrones desde la membrana al sustrato.

En una serie adicional de experimentos, se probaron diferentes polímeros adhesivos y se encontraron que eran igualmente adecuados. Los otros tres recubrimientos adhesivos alternativos consistieron en (a) 20% en peso de una resina de goma completamente hidrogenada (Foral™ AX-E de Eastman Chemical Company) en 80% en peso de Dowanol™ PM, y (b) 10% en peso de una resina fenólica terpénica (Sylvaprint® 3523 o Sylvaprint®7002 de Arizona Chemical) en 90% en peso de Dowanol™ PM.

La Figura 5C muestra una imagen de micrografía tomada por un microscopio de escaneo láser confocal que muestra una ranura de un sustrato flexible relleno de pasta metálica (consulte, por ejemplo, 140 en la Figura 1A). Como se puede ver, la ranura se llena sustancialmente hasta el nivel de la superficie de la membrana flexible, mientras que las áreas que la rodean están sustancialmente libres de composición seca. Para tal imagen, se omitió un recubrimiento adhesivo.

La membrana flexible que incluye las ranuras estampadas rellenas con composición seca se puso en contacto con una oblea de silicio dopada con boro texturado que tiene un lado del emisor dopado con fósforo y un recubrimiento antirreflectante de nitruro de silicio. Tales obleas pueden asumir una variedad de tamaños (por ejemplo, 156x156 mm o 125x125 mm) y espesores (por ejemplo, en el rango de 150-300 μm), los utilizados en el presente ejemplo tienen una forma cuadrada de unos 156mm de lado y un espesor de alrededor de 200 μm. La membrana se presionó contra la oblea a una presión de 6 kg/cm<sup>2</sup>, pasando a través de un estrechamiento 156 a una velocidad de 5 cm/s. Los rodillos de presión 152 y 154 se calentaron a aproximadamente 130-140°C. El recubrimiento adhesivo, si lo hubiera, fluyó hacia la textura de la superficie de la oblea de Si, a la que se adhirió después de enfriar la oblea nuevamente a la temperatura ambiente. La membrana de CPP se despegó luego de la oblea, mientras que la capa de recubrimiento de adhesivo y el patrón metálico se transfirieron a la oblea y permanecieron sobre ella después de la eliminación de la membrana. Los patrones metálicos transferidos se sinterizaron y se quemaron a un perfil de temperatura que alcanzó una temperatura máxima de aproximadamente 750°C en un horno de cinta solar Despatch CDF-SL. Los patrones tratados de este modo se mantuvieron a una temperatura de 700°C o superior, generalmente durante por lo menos 5 a 20 segundos, antes de volver a enfriar a temperatura ambiente.

La resistencia de contacto ( $R_c$ ) de las líneas conductoras resultantes se midió con el Método de Longitud de Transferencia (TLM). Los valores de  $R_c$  estuvieron entre 0.05 y 0.1 cm, los valores por debajo de 0.2 Ωcm se consideraron altamente satisfactorios, lo que representa una pérdida de eficiencia de menos de 0.1% en comparación con un contacto óptimo que tiene un  $R_c$  nulo.

La Figura 5D muestra una imagen la micrografía tomada por un microscopio de escaneo láser confocal (LEXT OLS4000 3D de Olympus Corporation) que muestra una línea de contacto hecha de pasta metálica (como se rellena en la ranura que se muestra en la Figura 5C) transferida a una oblea (consulte, por ejemplo, 140' en Figura 1D) y sinterizado como se describe arriba. Como se ve en la figura, la línea de metal sinterizado retuvo sustancialmente la forma de las reglas que definen las ranuras en las que se preparó.

Una ventaja del proceso de la presente divulgación es que los conductores pueden ser muy estrechos (por ejemplo, - 20-25 μm o menos, la mitad o menos que los valores típicos de la técnica), al tiempo que conservan una altura suficiente, como puede evaluarse mediante una proporción de aspecto relativamente alta, la ASP es de aproximadamente 1:1 en el presente ejemplo.

Una celda solar se preparó de manera similar, utilizando la misma membrana y el mismo patrón de ranuras, al reemplazar las composiciones no acuosas descritas anteriormente por las acuosas. El recubrimiento de liberación se preparó usando una composición de liberación que incluye 10% en peso de Methocel™ 5 (The Dow Chemical Company) en agua desionizada. La composición de liberación se aplicó dos veces y se secó, después de lo cual el lado ranurado de la membrana se expuso a un tratamiento de corona cerrada (BD-20AC Laboratory Corona Treater, de Electro-Technic Products).

Luego se cargó una pasta metálica a base de agua dentro de las ranuras. La pasta metálica incluía a) partículas de plata (perlas de 1-3 μm) y fritas de vidrio a base de óxido de plomo (trozos de 1-3 μm), constituyendo el 60% en volumen de sólidos, estando presentes las fritas de vidrio a aproximadamente 3-5 % vol. de las partículas eléctricamente conductoras; b) un adhesivo de poli (2-etil-2-oxazolona), Aquazol® 5, que constituye aproximadamente el 40% en volumen de los sólidos; y agua desionizada, constituyendo el 40% en volumen de la pasta total. Cuando se convirtió en % en peso de la composición total, dicha pasta metálica estaba compuesta por 87.3-88.7% en peso de partículas de plata, 1.3-2.7% en peso de fritas de vidrio, 6% en peso de adhesivo y 4% en peso de portador. El metal acuoso pegado se cargó en seis etapas de llenado/secado.

Finalmente, se aplicó un recubrimiento adhesivo a base de agua a toda la superficie de la membrana cargada. El recubrimiento adhesivo acuoso consistió en 5% en peso de Aquazol® 5 (una poli (2-etil-2-oxazolina) de Polymer Chemistry Innovations), 1% en peso de butanol, 0.25% en peso de BYK®-349 y 0.075% en peso de BYK® -333 (ambos agentes humectantes de BYK), todos en agua desionizada.

5 Líneas de rejilla reflectantes de luz

Al considerar el uso particular del presente método para la preparación de una membrana flexible utilizada para la fabricación de celdas solares, se pueden implementar etapas adicionales opcionales. Como saben los expertos en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, un problema recurrente es el compromiso entre el número y el tamaño de las líneas de la red y la reducción de la cantidad de corriente fotoeléctrica que se puede generar debido a su sombreado.

10 El sombreado de la superficie de captación de luz de tales dispositivos por las redes de líneas conductoras (líneas de dedos y líneas colectoras) puede ascender hasta alrededor del 5 al 10% de la superficie, lo que puede afectar la eficiencia resultante de la conversión fotovoltaica. La luz que incide sobre las líneas conductoras puede reflejarse en el entorno, perdiéndose esta energía para las áreas de captación de luz sin obstrucciones adyacentes a las líneas de la rejilla. La selección adecuada de las reglas que forman el perfil de ranura dentro de la membrana flexible (por lo tanto, afecta el contorno resultante y el tamaño de las líneas conductoras que se pueden preparar en la misma) puede reducir dicha sombra. Por ejemplo, la forma de las reglas (y las líneas conductoras que pueden resultar de las mismas) puede mejorar o facilitar la reflexión o el redireccionamiento de la luz que incide sobre la superficie de captación de luz fotovoltaica no obstruida del futuro sustrato (el "área activa"), disminuyendo por lo tanto el sombreado óptico efectivo de la rejilla. Por razones similares, se espera que los dedos y las líneas colectoras que tienen una superficie relativamente lisa proporcionen una mayor reflectividad/menor difusividad de la luz que las líneas conductoras similares que tienen una superficie relativamente más áspera. Una menor difusividad de las líneas conductoras cuando sus pendientes de otro modo redireccionarían adecuadamente la luz incidente al área activa (por ejemplo, formando un ángulo de 45° o más) del sustrato de captación de luz también puede disminuir el efecto de sombreado de la rejilla, una mayor parte de la luz incidente se dirige correctamente. A la inversa, las líneas conductoras que tienen formas y/o pendientes que de otro modo reflejarían la luz incidente lejos del área de sustrato disponible pueden beneficiarse de una mayor difusividad que puede aumentar la cantidad de luz que se dirige a la superficie fotovoltaica libre de líneas de rejilla. Preferiblemente, la forma, el tamaño y/o el espaciado de las reglas/ranuras/líneas conductoras facilitan o mejoran el redireccionamiento de la luz a áreas activas en respuesta a una amplia gama de ángulos de luz incidente. Sin embargo, la capacidad de utilizar la luz incidente desde un amplio rango de ángulos puede no ser esencial si los paneles solares que incluyen dichas celdas están equipados con un mecanismo de seguimiento que sigue el movimiento del sol, lo que limita los rangos de ángulo de luz incidente que inciden en las líneas conductoras y mantiene suficiente área activa de la superficie fotovoltaica a medida que avanza el día.

35 Se puede considerar que el volumen limitado por cualquier par de líneas de rejilla reflectantes actúa como un embudo de luz que puede reducir el efecto del sombreado real, al aumentar la exposición del área fotovoltaica libre de líneas de rejilla a la luz, lo que mejora la eficiencia de la celda solar o de un panel solar formado por una pluralidad interconectada de tales celdas. La forma de este "embudo" se deriva de las formas de las líneas conductoras que lo bordean y el perfil de sus superficies reflectantes. Como se explicó anteriormente, las caras de una línea conductora pueden tener un rango de propiedades de reflexión o difusión de la luz, mientras que siguen siendo adecuadas para su uso previsto. Por lo tanto, los términos "superficie(s) reflectante(s)" o "cara(s) reflectante(s)" de una línea de rejilla no tienen la intención de limitar tales superficies a las paredes ideales tipo espejo.

45 Teóricamente se puede demostrar, usando los principios de la óptica de haces, que, para muchas condiciones de iluminación, mientras mayor es el ángulo entre la superficie reflectante de las líneas de la rejilla y la superficie de la celda solar (0° es paralelo a la superficie de la oblea y 90° es perpendicular) mayor será la cantidad de luz que puede reflejarse en el área no obstruida de la celda solar. Tomando, por ejemplo, una línea de rejilla en forma de V inversa ideal que tiene caras reflectantes sustancialmente lisas y perfectamente especulares que carecen esencialmente de cualquier reflexión difusiva que forme un ángulo de menos de 45° con la superficie de captación de luz de la celda solar, un haz de luz incidente perpendicular a la superficie solar de la celda se reflejará hacia atrás (por ejemplo, hacia el aire) y no contribuirá a la conversión fotovoltaica ni a la generación de corriente, lo que resultará en un sombreado óptico efectivo que es equivalente al sombreado geométrico. En contraste, una línea con una forma similar que tiene caras de espejo idealmente reflectantes que forman un ángulo de más de 45° reflejará totalmente un haz de luz perpendicular incidente a la superficie de la celda solar, lo que dará como resultado un sombreado óptico efectivo nulo.

Lo anterior describe una situación muy particular y al calcular las pérdidas de luz para condiciones de operación de celdas solares estándar, se deben considerar los siguientes factores:

55 1. Las pérdidas deben integrarse para varios ángulos de luz incidente e intensidades, de acuerdo con las condiciones de iluminación a medida que avanza el día o las estaciones.

2. Las celdas solares generalmente están encapsuladas (por ejemplo, en vidrio y adhesivo) para la protección, ya que los materiales encapsulados pueden cambiar la trayectoria de la luz óptica y la intensidad de los haces incidentes y

reflejados. Los haces de luz pueden reflejarse desde la superficie de la rejilla a la cápsula protectora - interfaz de aire, pasar por la reflexión interna total y redirigirse a la superficie de la celda solar.

3. La superficie de las líneas de la red solar rara vez son idealmente lisas y la luz generalmente se refleja de manera difusa. La distribución espacial y la intensidad de la luz difractada en los diversos ángulos incidentes pueden depender de la rugosidad de la superficie

Las pérdidas de luz teóricas considerando los factores anteriores pueden calcularse mediante óptica de haces, lo que sugiere que el sombreado óptico efectivo puede reducirse a medida que aumenta el ángulo de las caras de las líneas conductoras con respecto a la superficie de captación solar. Para las caras que forman un ángulo mayor a 45°, el sombreado óptico efectivo es inferior al 30% del sombreado geométrico real para la superficie totalmente difusiva (superficie de Lambert), y dicho sombreado disminuye a medida que el ángulo aumenta. Cuando la difusividad de las superficies de las líneas disminuye (por ejemplo, al reducir la rugosidad/aumentar la suavidad), el sombreado óptico efectivo puede disminuir aún más, hasta el 0% para las superficies ideales tipo espejo, como se explicó anteriormente. Cualquiera de los enfoques anteriores para reducir el sombreado de las líneas conductoras, incluso mediante la selección de un perfil favorable a las líneas y/o, dependiendo del ángulo formado por la superficie reflectante, al aumentar la reflectividad de la luz incidente hacia el área activa del sustrato de recolección y/o al disminuir la difusividad de la luz que se aleja del área activa de la oblea, es deseable para aumentar la eficiencia de conversión fotovoltaica de una celda solar preparada utilizando una membrana flexible de acuerdo con las presentes enseñanzas.

Con base en los principios anteriores, una regla/ranura/línea conductora puede tener adecuadamente un perfil trapezoidal, preferiblemente con un ancho superior plano pequeño  $W_T$  para disminuir la pérdida de luz (por ejemplo, tener un  $W_T$  de 5  $\mu\text{m}$  o menos) o tener un perfil triangular. La base para tales perfiles puede tener ventajosamente una anchura  $W_B$  entre aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ . Cuando la rejilla se va a usar en asociación con una funda protectora adecuada que puede redireccionar por lo menos parte de la luz al área de captación de luz activa de un sustrato solar, el ángulo entre la cara de la línea y el sustrato (representado en la Figura 5B) puede ser de por lo menos 25°, por lo menos 30°, por lo menos 40°, por lo menos 45°, por lo menos 50°, por lo menos 60° o por lo menos 70°. En ausencia de encapsulación adicional, las caras de las líneas conductoras son preferiblemente relativamente pobres o esencialmente no difusivas, siendo particularmente ventajosa la ausencia total de difusividad producida por las superficies en forma de espejo. En tal caso, el ángulo entre las caras de tales líneas reflectantes/poco difusivas es altamente especular y el sustrato puede ser de por lo menos 60°, por lo menos 65° o por lo menos 70°. Ya sea que esté o no encapsulado, el ángulo entre la cara de una línea conductora y el sustrato es de 85° como máximo, como máximo 82.5°, como máximo 80°, como máximo 77.5° o como máximo 75°. Ventajosamente, el ángulo formado por la cara de la línea conductora y el sustrato está entre 60° y 85°, o en el rango de 65° a 82.5° o de 70° a 80°. Cuando las líneas conductoras deben servir en aplicaciones distintas de la preparación de celdas solares, en particular con caras que reflejan la luz, pueden ser adecuados ángulos adicionales entre el sustrato y la cara de la línea que se eleva desde allí. Por lo tanto, en algunas realizaciones, este ángulo puede estar dentro del rango de 20° a 90°.

Se apreciará que, si bien el ángulo formado por un lado de la ranura con respecto a la superficie de la membrana se puede diseñar para que sea constante hasta el vértice de un perfil de sección transversal de la ranura en la membrana flexible antes de la carga, dichos ángulos pueden variar levemente durante el proceso, en particular una vez que el patrón conductor se transfiere a su sustrato y se sinteriza sobre él para formar una celda solar de producto final. Por ejemplo, suponiendo una ranura que tiene un perfil de sección transversal triangular, las caras del triángulo forman un ángulo de 45° con la superficie de la membrana, una línea conductora de una celda solar que resulta de dicha ranura podría tener menos perfil triangular perfecto. Teniendo en cuenta solo la mitad de su perfil, desde la base del sustrato de la celda solar hasta la parte superior de la línea conductora, el ángulo en un primer segmento puede ser menor a 45°, el perfil de la línea tiene una pendiente inicial baja o al contrario, si forma un ángulo de más de 45°, el perfil de la línea tiene una pendiente inicial de "escalera", y dichos ángulos varían aún más a medida que la mitad del perfil de la línea alcanza su vértice. El perfil puede ser ligeramente convexo o cóncavo, o alternar segmentos convexos, cóncavos y rectos. Para tener en cuenta los perfiles de las líneas conductoras resultantes, que pueden formar un ángulo variable como se considera en diferentes puntos a lo largo de la pendiente formada entre la base y la parte superior de la línea, se puede preferir considerar el promedio del ángulo como la media de  $\tan^{-1}$  de la pendiente del perfil (= derivada) en cada sub-segmento a lo largo de la cara decreciente. Tal valor también puede ser referido como la pendiente promedio. Usando dicho método, y suponiendo que, en el ejemplo ilustrativo detallado anteriormente, los ángulos de la forma triangular promedian 45°, incluso si fluctúan por debajo y por encima de este valor a lo largo de diferentes sub-segmentos, entonces la pendiente promedio del perfil medio sería de 1.

Por lo tanto, en algunas realizaciones, la pendiente promediada de un lado de una línea conductora que se eleva desde la base del sustrato de la celda solar hasta el vértice de la línea (es decir, una cara decreciente) puede ser de por lo menos 0.50 (~26°), por lo menos 0.75 (~37°), por lo menos 0.85 (~40°), o por lo menos 1 (45°), o por lo menos 1.15 (~49°), por lo menos 1.3 (~53°), por lo menos 1.5 (~56°), o por lo menos 1.7 (~60°). En algunas realizaciones, la pendiente promedio es de como máximo 8 (~83°), máximo 6 (~80°), máximo 4 (~76°) o máximo 2 (~63°).

Además, y alternativamente, a la selección de una forma más favorable para la sección transversal de una línea conductora, se puede aplicar un recubrimiento modificador de la luz a las líneas conductoras de una manera similar a la descrita para la capa de liberación opcional. Como se usa en el presente documento, el término "modificación de la

luz” se refiere a cualquier tipo de recubrimiento que pueda reducir el sombreado o aumentar la recolección y conversión fotovoltaica. El recubrimiento puede realizar cualquiera de las siguientes acciones: aumentar la suavidad o disminuir la rugosidad de la línea conductora, aumentar la reflectividad de la luz incidente hacia el área activa (ya sea directa o indirectamente como resultado de un estuche protector opcional) o disminuir la difusividad de la luz desde el área activa.

En resumen, se usa una composición que mejora la reflectividad o que reduce la difusividad que incluye un material que refleja la luz para recubrir las paredes de las ranuras, de modo que, al transferirlas al sustrato, las líneas transferidas se recubren con una capa delgada del material reflectante, de manera tal para reducir o prevenir el sombreado.

Ejemplo de patrón con caras reflectantes de luz

La membrana flexible utilizada en el presente ejemplo fue la película de polipropileno fundido mencionada anteriormente (CPP de 50  $\mu\text{m}$  de espesor; RollCast™ 14) modelada con un troquel giratorio 102 cuyo perfil de reglas 106 es trapezoidal, con una base que tiene un ancho  $W_B$  de 20  $\mu\text{m}$  una parte superior plana con un ancho  $W_T$  de 12  $\mu\text{m}$ , y una altura  $h$  de 32  $\mu\text{m}$ . Dicho perfil proporciona ranuras que tienen paredes inclinadas que forman idealmente un ángulo pronunciado de aproximadamente 83° con la superficie de la película, sin embargo, como las dimensiones reales de la sección transversal de una ranura resultante y la línea longitudinal posterior divergen levemente produciendo mediciones más cercanas al ancho de la base  $W_B$  de 25  $\mu\text{m}$ , un ancho superior  $W_T$  de 12  $\mu\text{m}$  y una altura  $h$  de 25  $\mu\text{m}$ , el ángulo entre las superficies reflectantes y su sustrato es de hecho de aproximadamente 75°. Dicho ángulo, calculado en función de los tamaños logrados dentro de la membrana flexible, puede disminuir ligeramente después de las etapas subsiguientes de laminación, sinterización y disparo.

Las ranuras así formadas, separadas entre sí por una distancia  $d$  de aproximadamente 1.8 mm, se rellenaron con una composición de liberación que consistía en 5% en peso de Ethocel™ Std. 100 en 1-butanol, aplicado a la membrana modelada y posteriormente secada como se describe anteriormente.

Después de la formación de una película de liberación delgada que recubre las paredes de las ranuras, se depositó una capa de tinta de nanoplatea que contenía aproximadamente 40% en peso de perlas de plata con un tamaño de partícula inferior a 100 nm dentro de las ranuras. Entre los ejemplos no limitativos de tintas de nanoplatea adecuadas se incluye el metal de tinta de nanoplatea sobre JS-A101 y JS-A102 de NovaCentrix® y hay numerosas fuentes disponibles comercialmente de tintas de nano de metal que tienen un tamaño de partícula promedio (por ejemplo, tamaño de partícula promedio  $z$  determinado por DLS) entre aproximadamente 40 nm y 200 nm o entre aproximadamente 30 nm y 100 nm que puede ser adecuado. La tinta nano plateada se depositó sobre la película de liberación que ya cubría las ranuras con una cuchilla por el mismo método descrito anteriormente y se secó durante aproximadamente 10 minutos con una pistola de aire caliente para formar una capa delgada de nanoplatea.

A las ranuras recubiertas ahora con una película de liberación en contacto con la membrana flexible y una capa de nanoplatea, se agregó el núcleo de la línea conductora. El interior de la línea se preparó como se detalla anteriormente en 3 etapas de deposición de pasta metálica, seguido de la aplicación de una capa de recubrimiento adhesivo. Las ranuras rellenas se transfirieron a la oblea de Si por laminación, se sinterizaron y se dispararon de la misma manera descrita en el ejemplo anterior.

Un control fue preparado de manera similar, careciendo de la capa de nanoplatea. La rejilla disparada de las líneas que tienen la capa de nanoplatea mostró una menor difusividad de luz en comparación con la rejilla preparada sin la capa de tinta de nanoplatea. Tales hallazgos fueron establecidos por observadores entrenados independientes al inclinar por lo menos cinco rejillas de cada tipo contra una fuente de luz constante, y la difusividad relativa de las rejillas se clasificó de manera ciega. Por lo tanto, se asumió que la capa de nanoplatea mejoró la suavidad/disminuyó la rugosidad de las caras exteriores de las líneas conductoras, una hipótesis confirmada por el estudio microscópico de las caras reflectantes de las líneas utilizando un microscopio de escaneo láser confocal (Olympus® LEXT OLS4000 3D).

Mientras que en el presente ejemplo, la tinta de nanoplatea se aplicó a las ranuras después de la formación de una capa de liberación, esta etapa anterior no se considera esencial y una tinta adecuadamente formulada puede lograr satisfactoriamente la liberación de las líneas conductoras de la membrana flexible en el futuro laminado. Se cree que además de la plata ejemplificada anteriormente, las tintas nano metálicas que incluyen aluminio, cromo, cobalto, cobre, oro, óxido de indio y estaño, molibdeno, níquel, paladio y platino también pueden aumentar la reflectividad de las rejillas (o disminuir su difusividad). Si bien el material que mejora la reflectancia de las caras de las líneas puede ser un metal conductor, aleación u óxido metálico, esto no es esencial, la capa de mejora reflectiva, si se aplica, sirve principalmente para reducir el sombreado y mejorar la eficiencia de la energía solar resultante, la capacidad de la línea para conducir la corriente eléctrica es predominantemente proporcionada por su núcleo.

El material reflectante de la luz puede estar hecho de nanopartículas de plata. Puede estar presente en la composición reflectante en cantidades de 1 a 20 % en vol. Una vez seco, el recubrimiento reflectante de la luz puede tener un grosor en el rango de 0.2 a 10  $\mu\text{m}$ .

## Pluralidad de conjuntos de ranuras

En las realizaciones de la invención detalladas anteriormente, se describió una membrana flexible en la que se formó un patrón de ranuras, y luego se cargó con las composiciones de interés antes de la laminación sobre el sustrato de elección para la transferencia del patrón de la composición seca a la misma. Si se deben formar patrones distintos (por ejemplo, con diferentes formas, diferentes dimensiones, diferentes perfiles, diferentes composiciones y diferencias similares) en un mismo sustrato, el método de acuerdo con las presentes enseñanzas puede ser adecuado. Por ejemplo, una primera membrana con un primer patrón se puede aplicar sobre una primera superficie del sustrato, mientras que una segunda membrana con un segundo patrón se puede aplicar sobre una segunda superficie del sustrato. La primera y segunda superficie del sustrato pueden estar en el mismo lado del sustrato, típicamente en áreas que no se superponen, pero también pueden estar en lados opuestos. Además, cada patrón en cada membrana puede cargarse con composiciones iguales o diferentes.

A modo de ejemplo, en una celda solar las líneas conductoras del lado de captación de luz (la cara solar) pueden formarse mediante la transferencia de un primer patrón de una primera composición desde una primera membrana y el electrodo posterior puede formarse mediante la transferencia de un segundo patrón de una segunda composición a partir de una segunda membrana. Preferiblemente, los distintos patrones se transfieren concomitantemente durante la etapa de laminación en la que se aplica presión simultáneamente en ambas membranas, cada una frente a su cara respectiva del sustrato.

Los distintos patrones que deben transferirse a un mismo lado de un sustrato pueden obtenerse ventajosamente usando una sola membrana como se explica a continuación. La Figura 6 representa una membrana que tiene una pluralidad de conjuntos de ranuras, cada una rellena con un material diferente. Dicha membrana puede utilizarse para proporcionar diferentes patrones de materiales sobre el sustrato. A modo de ejemplo, el primer patrón puede proporcionar la formación de barras colectoras, mientras que el segundo patrón puede permitir la preparación de las líneas de rejilla de dedos. En tal caso, mientras que los dos patrones pueden incluso intersectarse en algunas áreas, las composiciones del primer y segundo patrón pueden diferir, por ejemplo, en la cantidad de fritas de vidrio. En este ejemplo ilustrativo, mientras que las composiciones del segundo patrón debido a que forman las líneas de la rejilla incluirían fritas de vidrio para poner en contacto adecuadamente eléctricamente al sustrato en la celda solar terminada, las composiciones del primer patrón debido a la forma de las líneas colectoras no necesitarían altas cantidades de fritas de vidrio. En algunas realizaciones, las composiciones que sirven para la preparación de las líneas colectoras pueden estar incluso desprovistas de fritas de vidrio, ya que dichas líneas se utilizan principalmente para interconectar las líneas de la red en lugar de conectar eléctricamente el sustrato.

En la Figura 6, un patrón de ranura simbolizado por la ranura 110A está grabado en relieve en la membrana 100A. El primer patrón de ranura se rellena luego con una primera composición 120A, con la ayuda de un raspador 130A, cuya acción está respaldada por el rodillo de presión 132A, o por cualquier otro método deseado. Como se describe con más detalle anteriormente, tal como en relación con las Figuras 1A-1D, y 3A-3D, se puede utilizar una pluralidad de etapas de llenado y se puede utilizar una pluralidad de estaciones de llenado y/o secado y/o raspadores (no mostrados). De manera similar, se puede incluir opcionalmente una estación de limpieza, para facilitar la eliminación de la composición en los espacios entre las ranuras.

Una vez que las ranuras del primer patrón se llenan como se muestra a modo de ejemplo con 140a, 140b, 140c, etc., se forma un segundo conjunto de ranuras simbolizados por la ranura 112 en la membrana. El segundo conjunto de ranuras se llena luego con una segunda composición 120B que utiliza un raspador 130B, cuya acción está respaldada por el rodillo 132B de presión, o cualquier otro método deseado. Como las ranuras del primer patrón 140a, 140b, 140c ya están llenas, la segunda composición 120B se aplica a las ranuras del segundo patrón. Los segundos conjuntos de ranuras pueden llenarse mediante una sola o una pluralidad de etapas de llenado, raspadores, ayudas de flujo y similares, hasta que se logre un nivel deseado de relleno 142. Por lo tanto, la membrana puede llevar una pluralidad de patrones de ranura y cada uno de los patrones de ranura puede utilizar una composición que proporciona un conjunto deseado de características. Si bien en esta figura los dos patrones de ranuras están ilustrados respectivamente por las ranuras 110a y 112, que pueden parecer paralelas entre sí en la vista representada, esto no es así, y las ranuras de un patrón pueden asumir cualquier posición y orientación deseadas respecto a las ranuras del segundo patrón.

La Figura 6 también muestra que se pueden utilizar diferentes métodos para formar las ranuras. Mientras que el primer conjunto de ranuras se representa formando un gofrado por el rodillo de troquel 102A (104A representa un rodillo de presión correspondiente), el segundo conjunto de ranuras se forma utilizando un método alternativo simbolizado por el número 150. Dicho dispositivo de formación de ranuras puede ser uno de los muchos dispositivos, que van desde un punzón dedicado hasta una fuente de láser para la ablación selectiva de partes de la membrana 100A o, en ciertos casos, para causar la contracción de la membrana por calentamiento. Alternativamente, el patrón de ranuras puede formarse sobre una membrana flexible mediante una técnica de modelado, tal como la fotolitografía.

Una vez que las ranuras de la membrana se llenan con varias composiciones, se puede aplicar un recubrimiento adhesivo, como se muestra en 250, como se ve en la Figura 3D, y la membrana se puede poner en contacto con el sustrato para transferir las composiciones estampadas a la misma, como se describió anteriormente.

Se apreciará fácilmente que el presente método puede facilitar el registro adecuado entre varios patrones y el sustrato. Los patrones se pueden separar entre sí en la membrana flexible de una manera que puede facilitar adicionalmente dicho registro.

5 La Figura 1E representa varios elementos de línea discontinua que reflejan las etapas del proceso dirigidas a producir una membrana con una pluralidad de composiciones, para su posterior transferencia a un sustrato. Después de que se rellenan las primeras ranuras 315 del patrón, se produce un conjunto adicional de ranuras 340 en la membrana de cualquier manera deseada. El segundo conjunto de ranuras se carga 345 luego con una segunda composición (la carga se realiza opcionalmente en ciclos repetidos de llenado y secado de un conjunto de composiciones que difieren de la composición o conjunto de composiciones utilizadas para rellenar las ranuras del patrón anterior). Esas etapas del proceso para patrones distintos al primer patrón se pueden repetir cualquier cantidad de veces que se desee, como se muestra en la línea de puntos 355. Una vez que todos los patrones deseados se formaron en la membrana y se cargaron con las pastas de materiales deseadas, el proceso continúa 350 en contacto con la membrana y la posterior transferencia de los materiales al sustrato (lo que implica etapas como las descritas anteriormente 320, 325 y 330), la etapa final 335 se adaptó para sinterizar los materiales de todos los patrones transferidos. En algunas realizaciones, las etapas del proceso no se realizan de manera continua ni necesariamente por la misma entidad. En ciertas realizaciones, el material puede no estar completamente sinterizado, y en algunas realizaciones las temperaturas y otras condiciones ambientales se ajustan para evitar daños a las numerosas composiciones.

20 En la descripción y las reivindicaciones de la presente divulgación, cada uno de los verbos “comprende” “incluye” y “tiene”, y sus conjugados, se utilizan para indicar que el objeto u objetos del verbo no son necesariamente una lista completa de miembros, componentes, elementos, etapas o partes del sujeto o sujetos del verbo.

Como se usa en este documento, la forma singular “un”, “uno”, “una”, “el” y “la” incluyen referencias plurales y significa “por lo menos uno” o “uno o más”, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

25 Los términos de posición o de movimiento tales como “superior”, “inferior”, “derecha”, “izquierda”, “debajo”, “abajo”, “rebajado”, “bajo”, “encima”, “arriba”, “elevado”, “alto”, “vertical”, “horizontal”, “atrás”, “adelante”, “corriente arriba” y “corriente abajo”, así como las variaciones gramaticales de los mismos, se pueden usar en este documento solo para fines de ejemplo, para ilustrar el posicionamiento relativo, la colocación o el desplazamiento de ciertos componentes, para indicar un primer y un segundo componente en las ilustraciones actuales o para hacer ambas cosas. Dichos términos no necesariamente indican que, por ejemplo, un componente “inferior” esté debajo de un componente “superior”, ya que tales direcciones, componentes o ambos pueden voltearse, rotarse, moverse en el espacio, colocarse en una orientación o posición diagonal, colocarse horizontal o verticalmente, o modificarse similarmente.

A menos que se indique lo contrario, el uso de la expresión “y/o” entre los dos últimos miembros de una lista de opciones para la selección indica que una selección de una o más de las opciones enumeradas es apropiada y puede hacerse.

35 En la divulgación, a menos que se indique lo contrario, los adjetivos como “sustancialmente” y “aproximadamente” que modifican una condición o característica de relación de una característica o características de una realización de la presente tecnología, deben entenderse en el sentido de que la condición o característica está definida dentro de tolerancias que son aceptables para el funcionamiento de la realización para una aplicación para la cual está destinada, o dentro de las variaciones esperadas de la medición que se está realizando y/o del instrumento de medición que se está utilizando. Además, a menos que se indique lo contrario, los términos utilizados en esta divulgación deben interpretarse como que tienen tolerancias que pueden apartarse del significado preciso del término relevante, pero permitirían que la invención o la porción correspondiente de la misma funcionen y operen como se describe, y como lo entiende un experto en la técnica.

45 Ciertas marcas a las que se hace referencia en este documento pueden ser ley común o marcas registradas de terceros. El uso de estas marcas es a modo de ejemplo y no debe interpretarse como descriptivo ni debe limitar el alcance de esta divulgación al material asociado solo con dichas marcas.

Aunque esta divulgación se ha descrito en términos de ciertas realizaciones y métodos generalmente asociados, las alteraciones y permutaciones de las realizaciones y métodos serán evidentes para los expertos en la materia. La presente divulgación debe entenderse como no limitada por los ejemplos específicos descritos en este documento.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para aplicar un patrón de conductores eléctricos a un sustrato formado por una superficie de una celda solar, cuyo método comprende:

a) proporcionar una membrana (100) flexible,

5 b) formar un patrón de ranuras (110, Fig 1A) en una primera superficie de la membrana, correspondiendo el patrón al menos parcialmente a un patrón deseado de conductores eléctricos para ser aplicados al sustrato,

10 c) cargar en las ranuras una composición (120, Fig 1B) que incluye, como componentes de la composición, partículas eléctricamente conductoras y un adhesivo, siendo realizada dicha carga en una o más subetapas de tal manera que al completar la etapa de carga la composición llena sustancialmente las ranuras, se nivela con la primera superficie de la membrana, y las partes de la primera superficie entre las ranuras están sustancialmente desprovistas de la composición,

d) poner en contacto la membrana con el sustrato (150, Fig. 1C) con la primera superficie de la membrana orientada hacia el sustrato,

15 e) aplicar presión a la membrana (100, Fig. 1D) para provocar que la composición se cargue en las ranuras en la primera superficie de la membrana para adherirse al sustrato,

f) separar la membrana (100, Fig. 1D) del sustrato (150) para transferir la composición de las ranuras en la primera superficie de la membrana al sustrato, y

20 g) aplicar energía (335, Fig. 1E) suficiente para sinterizar las partículas eléctricamente conductoras con el fin de volver eléctricamente conductor el patrón de composición transferido al sustrato desde las ranuras y hacer que la composición se fusione con el sustrato.

2. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la composición cargada en las ranuras comprende, como un componente de composición adicional, un portador líquido para formar una composición húmeda, y en el que la etapa de carga comprende realizar, al menos una vez, un ciclo de llenado que incluye las etapas de:

(i) aplicar un exceso de la composición húmeda a la totalidad de la primera superficie de la membrana,

25 (ii) eliminar exceso de composición húmeda de la primera superficie para dejar la composición húmeda sustancialmente solo dentro de las ranuras en la primera superficie de la membrana, y

(iii) secar sustancialmente la composición húmeda dentro de las ranuras retirando el portador líquido para dejar la composición seca,

30 siendo repetidas las etapas (i), (ii) y (iii), según sea necesario, hasta que la composición seca llene sustancialmente las ranuras, niveladas con la primera superficie de la membrana.

3. Un método como se reivindica en la reivindicación 2, en el que la membrana se limpia para eliminar la composición de partes de la membrana entre las ranuras bien sea antes o después de la etapa (iii) de al menos el último ciclo de llenado.

35 4. Un método como se reivindica en la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que las proporciones relativas de los componentes de la composición se varían entre ciclos de llenado.

5. Un método como se reivindica en una cualquiera de la reivindicación 2 a la reivindicación 4, en el que los materiales de la composición se varían entre ciclos de llenado.

40 6. Un método como se reivindica en una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 5, en el que se aplica un recubrimiento desprendible a las ranuras de la membrana y se seca sobre las mismas, antes de cargar la composición en las ranuras.

7. Un método como se reivindica en una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 6, que comprende además, antes de la etapa c), las etapas de:

A. aplicar un recubrimiento modificador de luz a la primera superficie de la membrana,

B. limpiar la primera superficie para dejar el recubrimiento sustancialmente solo dentro de las ranuras, y

45 C. posteriormente, secar el recubrimiento modificador de luz, antes o después del limpiado de la primera superficie, para dejar el recubrimiento modificador de luz seco solo en las paredes de las ranuras.

8. Un método como se reivindica en una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 7, en el que antes de poner en contacto dicha membrana con dicho sustrato de acuerdo con la etapa d), se aplica un recubrimiento adhesivo a la primera superficie de la membrana para recubrir cualquier composición presente en las ranuras, siendo secado dicho recubrimiento adhesivo antes de entrar en contacto con el sustrato.
- 5 9. Un método como se reivindica en una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 8, en el que al menos dos ranuras en el patrón, o dos segmentos diferentes de la misma ranura, difieren entre sí en profundidad y/o anchura.
- 10 10. Un método como se reivindica en una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 9, en el que el sustrato comprende una oblea semiconductor, y en el que al menos una de las composiciones que se cargan en una o más subetapas de la etapa de carga incluye una fritada de vidrio, como componente adicional de la composición, siendo calentados el sustrato y la composición, siguiendo la etapa f), para hacer que la composición se fusione con el sustrato.
11. Un método como se reivindica en la reivindicación 10, en el que el calentamiento del sustrato y la composición, para hacer que la composición se fusione con el sustrato, que se produce antes de la etapa g) de sinterizar las partículas eléctricamente conductoras de la composición.
- 15 12. Un método como se reivindica en la reivindicación 10, en el que el calentamiento del sustrato y la composición, para hacer que la composición se fusione con el sustrato, se produce después de la etapa g) de sinterizar las partículas eléctricamente conductoras de la composición.
13. Un método como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la membrana flexible se selecciona de una membrana preformada de polímero plástico y un polímero plástico fundido.
- 20 14. Un método como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la etapa e), en la que se aplica presión, se realiza a una temperatura en el rango de 60°C hasta 200°C.
- 25 15. Un método como se reivindica en una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 14, en el que las ranuras forman líneas rectas o curvas contiguas o distintas, teniendo al menos una porción de cada línea un perfil de sección transversal ahusado seleccionado de un perfil triangular, trapezoidal, poligonal, semicircular o semielíptico, teniendo cualquiera de los perfiles al menos un ancho de base  $W_B$  y una altura  $h$ , siendo la relación de aspecto adimensional ASP entre la altura y el ancho base en el rango de 5:1 a 1:5, 3:1 a 1:2, 2:1 a 1:1 o 1.75:1 a 1:1.75.

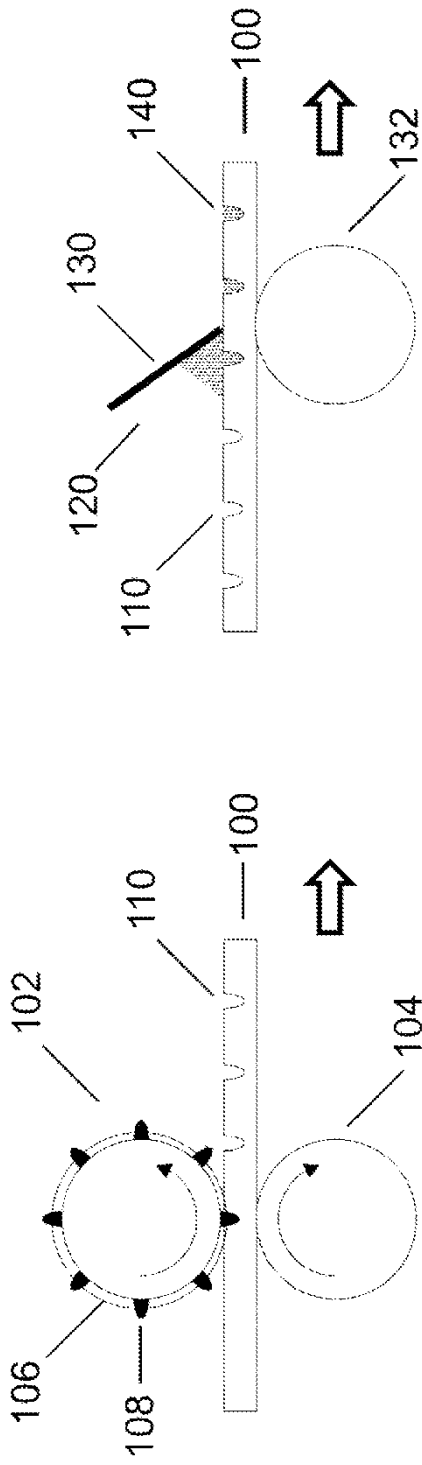


FIG. 1B

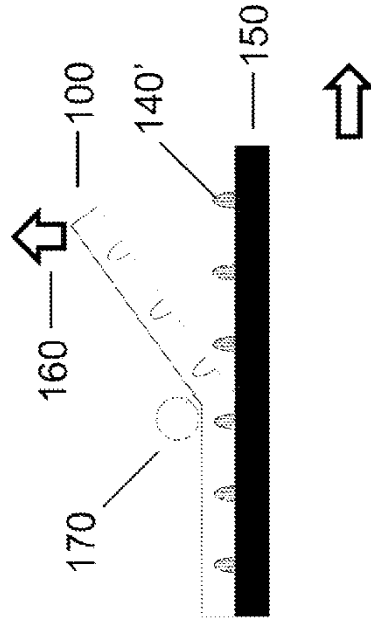


FIG. 1A

FIG. 1D

FIG. 1C

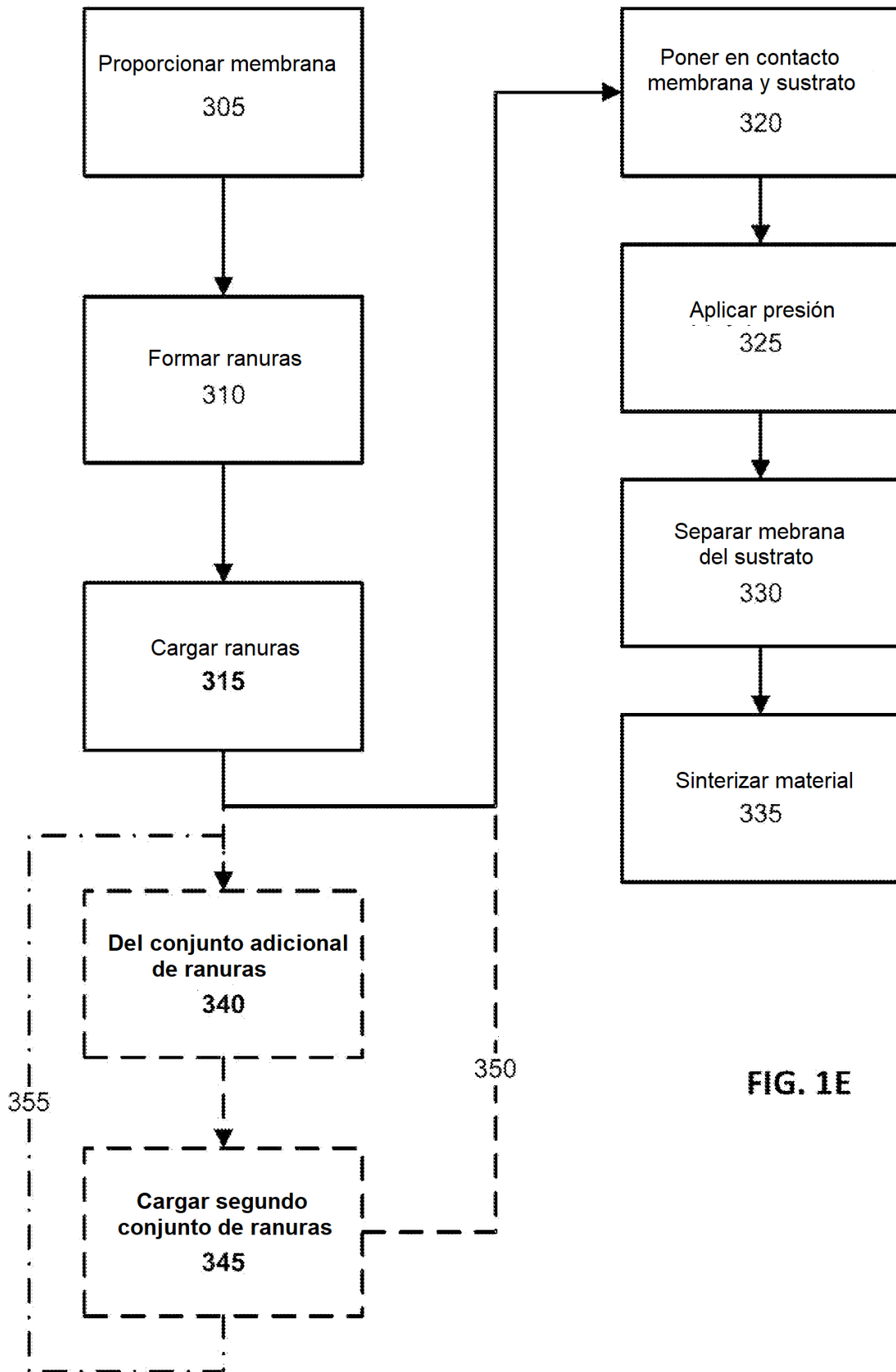


FIG. 1E

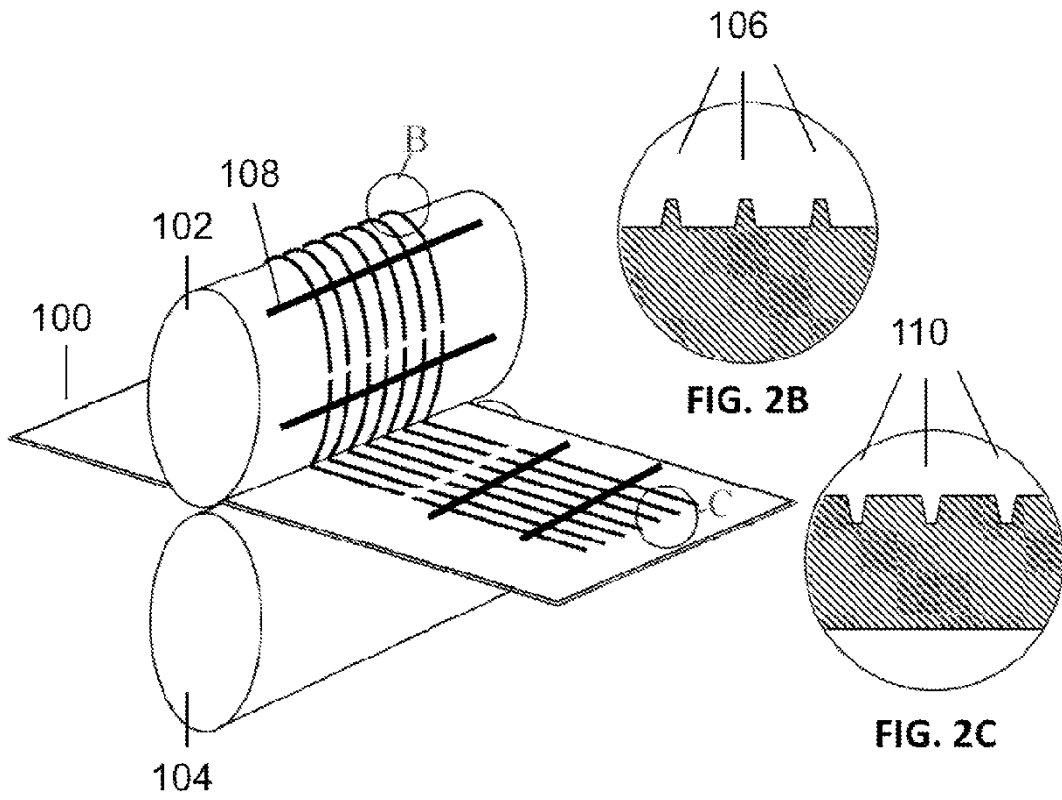


FIG. 2A

FIG. 2B

FIG. 2C

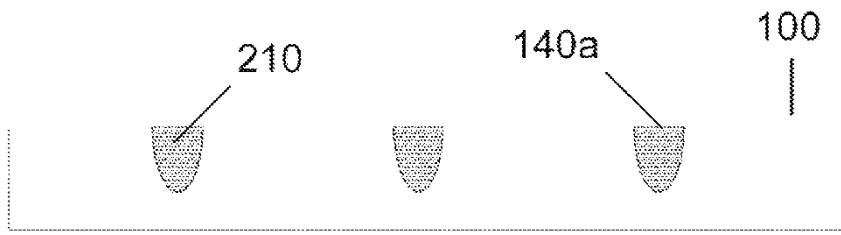


FIG. 3A

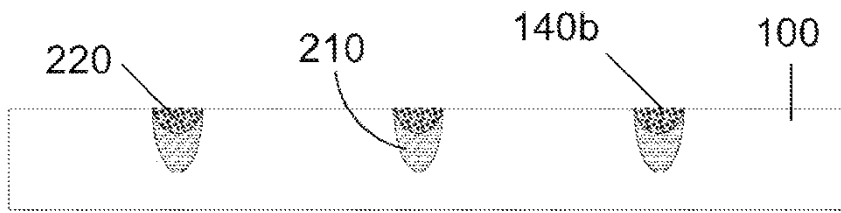


FIG. 3B

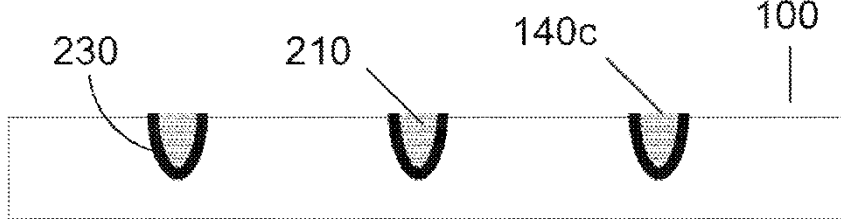


FIG. 3C

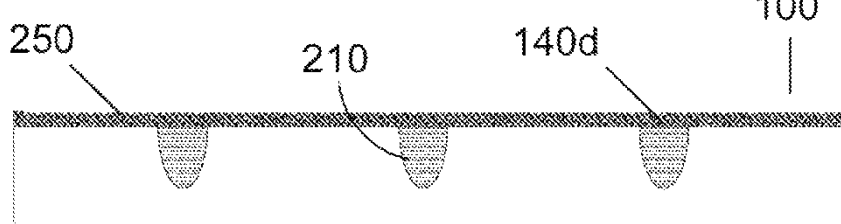


FIG. 3D

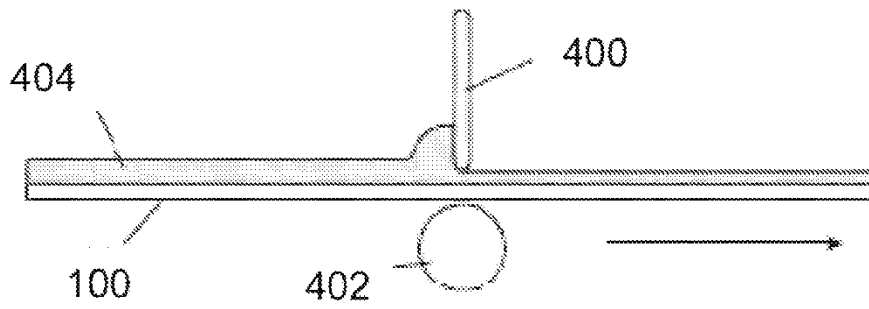


FIG. 4A

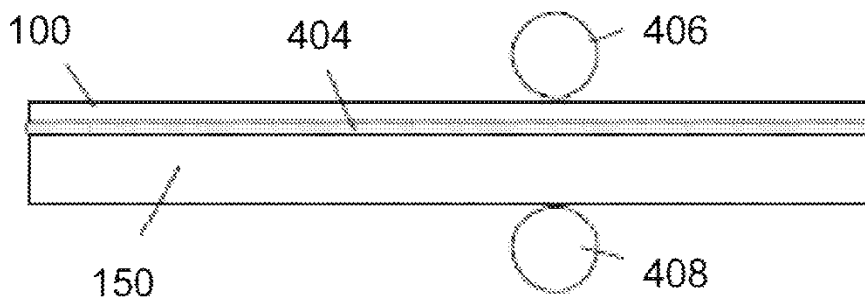


FIG. 4B

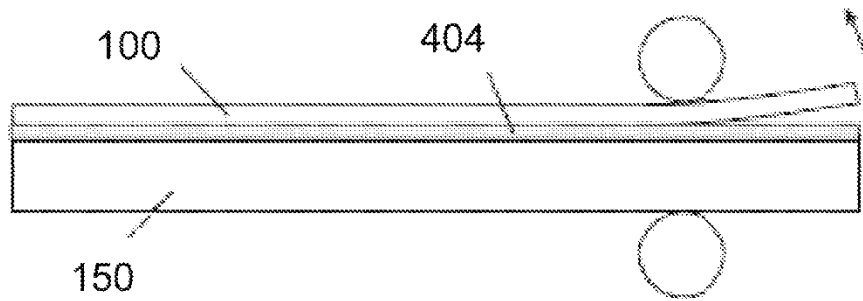


FIG. 4C

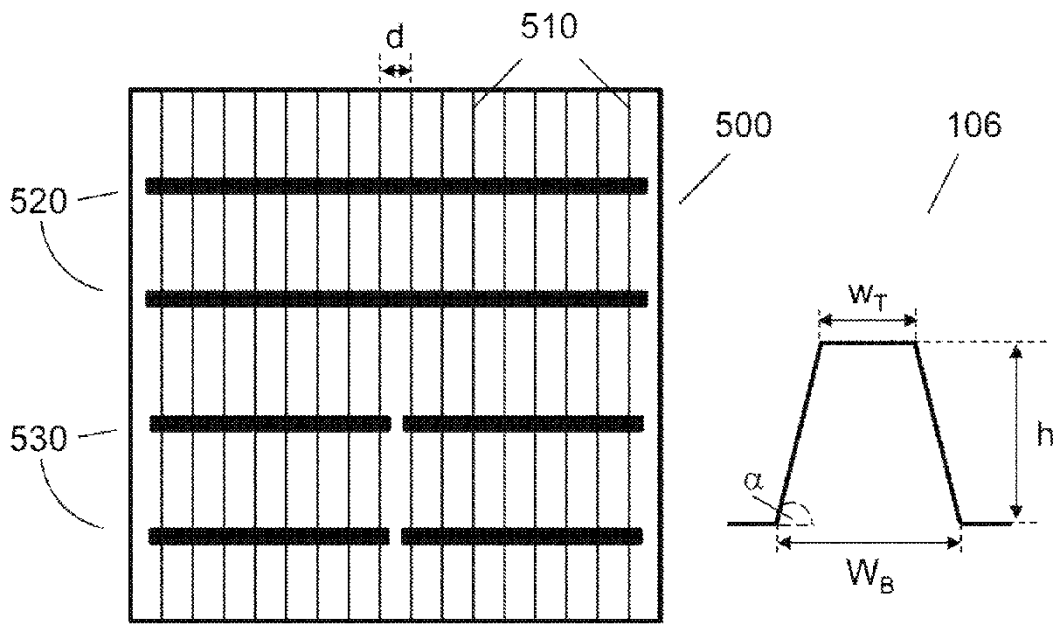


FIG. 5A

FIG. 5B

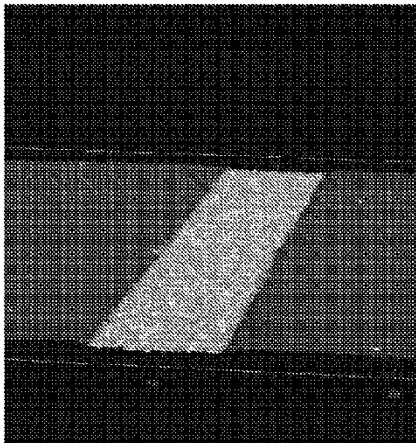


FIG. 5C

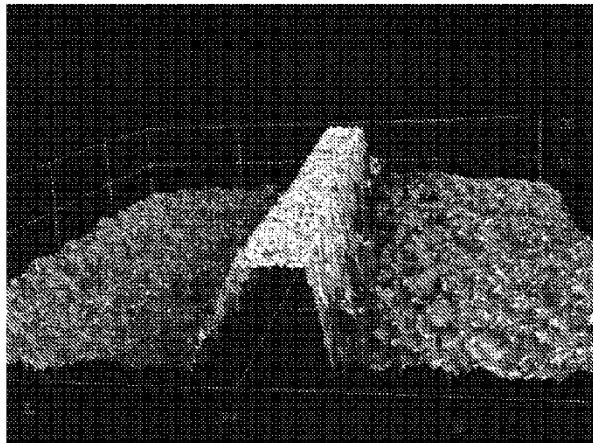


FIG. 5D

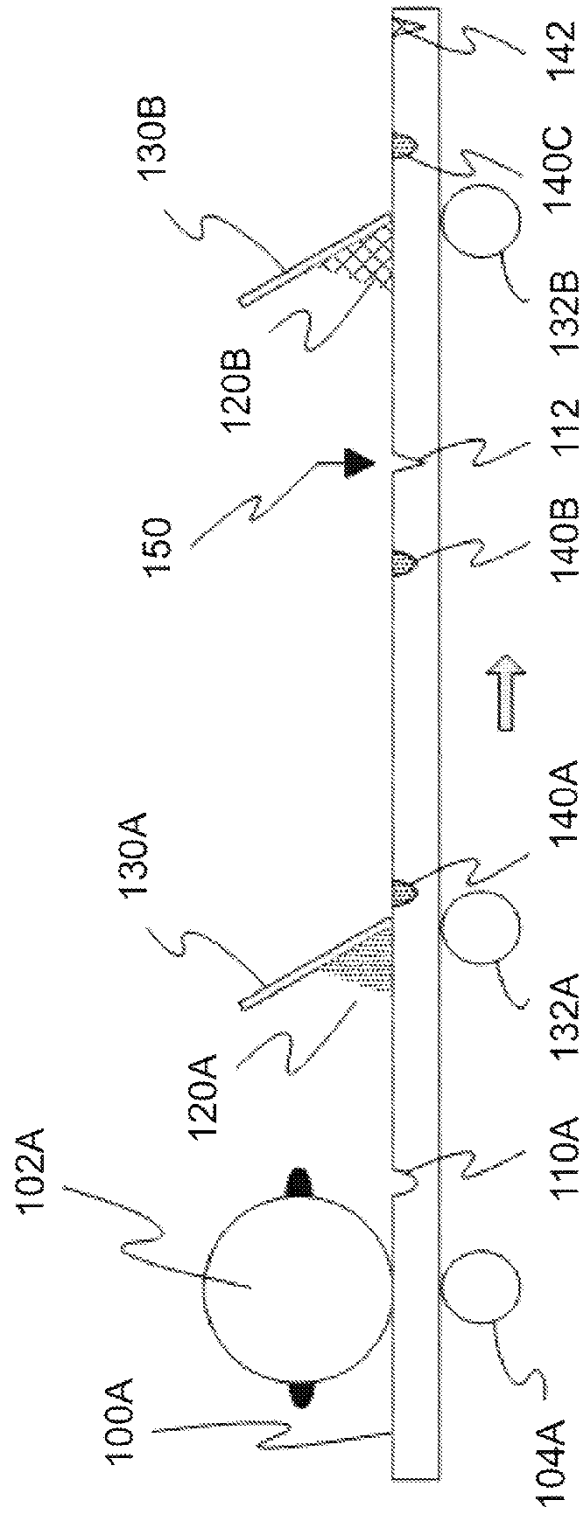


FIG. 6