

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 905**

51 Int. Cl.:

H01L 31/0224 (2006.01) **H01L 31/028** (2006.01)
H01B 1/16 (2006.01) **H01L 31/05** (2014.01)
C03C 3/12 (2006.01)
H01B 1/20 (2006.01)
H01L 31/068 (2012.01)
C03C 8/14 (2006.01)
C03C 8/10 (2006.01)
C03C 8/18 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2013 E 13002029 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2654086**

54 Título: **Pasta para una película gruesa, conductora para contactos de células solares**

30 Prioridad:

17.04.2012 US 201261625383 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2019

73 Titular/es:

**HERAEUS PRECIOUS METALS NORTH AMERICA
CONSHOCKEN LLC (100.0%)
24 Union Hill Road
West Conshohocken, PA 19428, US**

72 Inventor/es:

**ZHANG, WEIMING;
WANG, LEI y
HÖRTEIS, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 703 905 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

Pasta para una película gruesa, conductora para contactos de células solares

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a pastas electroconductoras utilizadas en la tecnología de paneles solares. Específicamente, en un aspecto, la presente invención se refiere a una composición para una pasta electroconductora, que comprende un componente metálico conductor, un sistema de reacción inorgánico y un vehículo orgánico. Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para producir una célula solar, mediante la aplicación de una pasta electroconductora —que comprende un metal electroconductor, un sistema de reacción inorgánico y un vehículo orgánico— a una oblea de silicio.

10 Antecedentes de la invención

Las células solares son dispositivos que convierten la energía de la luz en electricidad, mediante el efecto fotovoltaico. La energía solar es una fuente de energía verde atractiva porque es sostenible y solo genera subproductos no contaminantes. Por consiguiente, hoy en día la investigación está haciendo foco principalmente en el desarrollo de células solares más eficientes, reduciendo al mismo tiempo los costos de material y fabricación de manera continua. Cuando la luz incide en una célula solar, una fracción de la luz incidente se refleja en la superficie y el resto se transmite a la célula solar. La luz/los fotones transmitidos son absorbidos por la célula solar, que generalmente está hecha de un material semiconductor, como el silicio. La energía fotónica absorbida excita los electrones provenientes de los átomos del material semiconductor, generando pares de electrones-agujeros. Estos pares de electrones-agujeros se separan luego mediante uniones p-n y se recogen mediante electrodos conductores que se aplican en la superficie de la célula solar.

Las células solares más comunes son aquellas basadas en silicio, más en particular, una unión p-n hecha de silicio, mediante la aplicación de una capa de difusión de dopante sobre el sustrato de silicio, junto con dos capas de contacto eléctrico o electrodos. En un semiconductor del tipo p, se añaden átomos dopantes al semiconductor para aumentar el número de portadores de carga libre (agujeros positivos). Esencialmente, el material dopante quita de los átomos semiconductores aquellos electrones externos que se han unido de un modo endeble. El propósito del dopaje del tipo p es crear una gran cantidad de agujeros. En el caso del silicio, se sustituye un átomo trivalente en la red cristalina. Un ejemplo de un semiconductor del tipo p es el silicio con un dopante de boro o aluminio. Las células solares también pueden estar hechas de semiconductores del tipo n. En un semiconductor del tipo n, los átomos dopantes proporcionan electrones adicionales al sustrato hospedador, creando un exceso de portadores de carga de electrones negativos. Los átomos dopantes, los donantes, suelen tener un electrón de valencia más que un tipo de los átomos del huésped. El ejemplo más común es la sustitución atómica en sólidos del grupo IV (silicio, germanio, estaño) que contienen cuatro electrones de valencia por elementos del grupo V (fósforo, arsénico, antimonio) que contienen cinco electrones de valencia unidos libremente. Un ejemplo de un semiconductor del tipo n es el silicio con un dopante de fósforo.

Para minimizar el reflejo de la luz solar mediante la célula solar, se aplica un recubrimiento antirreflejante (ARC, *antireflection coating*), como por ejemplo, nitruro de silicio (SiN_x), óxido de silicio (SiO_2), óxido de alúmina (Al_2O_3) u óxido de titanio (TiO_2) a la capa de difusión del tipo n o del tipo p, con el propósito de aumentar la cantidad de luz absorbida en la célula solar. El ARC generalmente no es conductor y también puede pasivar la superficie del sustrato de silicio.

Para los procesos de metalización de células solares de silicio, se suele aplicar primero un contacto trasero al sustrato de silicio. Un proceso típico consiste en aplicar una pasta de plata o una pasta de plata/aluminio en la parte posterior para formar placas de soldadura, seguido de una pasta de aluminio aplicada a toda la parte posterior del sustrato. En segundo lugar, utilizando una pasta electroconductora, es posible estampar con estarcido un contacto metálico en la capa antirreflejante, en la parte frontal (después de que se seque la pasta de la parte posterior), que servirá como electrodo frontal. Esta capa de contactos eléctricos en la parte frontal o en el frente de la célula, por donde entra la luz, generalmente está presente en un patrón reticular, formado por “líneas delgadas” y “barras colectoras”, en lugar de ser una capa entera, porque los materiales en forma de retícula metálica, por lo general, no son transparentes a la luz. El sustrato de silicio, con la parte frontal impresa y la pasta de la parte posterior, se caldea a una temperatura de 700-975°C aproximadamente. Después del caldeo, la pasta que está en la parte frontal se graba por ataque químico a través de la capa de ARC, forma un contacto eléctrico entre los contactos de la retícula y el semiconductor, y convierte las pastas metálicas en electrodos de metal sobre la superficie receptora de la luz de la célula solar. La pasta que está en la parte posterior se suele caldear al mismo tiempo que la pasta de la parte frontal, y forma contacto eléctrico con la parte posterior del sustrato de silicio. Los electrodos metálicos resultantes permiten que la electricidad fluya hacia y desde las células solares conectadas en un panel solar.

Para ensamblar un módulo solar, se conectan varias células solares en serie y/o en paralelo y, preferiblemente, los extremos de los electrodos de la primera célula y de la última célula se conectan al cableado de salida. Las células solares suelen estar encapsuladas en una resina termoplástica transparente, como caucho de silicio o etilvinilacetato. Se coloca una lámina de vidrio transparente en la superficie frontal de la resina termoplástica transparente de encapsulamiento. Un material protector de refuerzo, por ejemplo, una lámina de tereftalato de polietileno, revestida

- 5 con una película de fluoruro de polivinilo, que tiene buenas propiedades mecánicas y buena resistencia a la intemperie, se coloca debajo de la resina termoplástica de encapsulamiento. Estos materiales en capas pueden calentarse en un horno de vacío apropiado, para eliminar el aire, y luego integrarse en un cuerpo, por calentamiento y compresión. Además, dado que las células solares normalmente se dejan al aire libre durante mucho tiempo, es conveniente cubrir la circunferencia de la célula solar con un material para marcos que consiste en aluminio o similar.
- 10 Una pasta electroconductora típica contiene partículas metálicas, una frita de vidrio y un vehículo orgánico. Estos componentes generalmente se seleccionan para aprovechar al máximo el potencial teórico de la célula solar resultante. Por ejemplo, es conveniente maximizar el contacto entre la pasta metálica y la superficie de silicio, y las propias partículas metálicas, de modo que los portadores de carga puedan fluir a través de la interfaz y las líneas delgadas hacia las barras colectoras. Las partículas de vidrio en la composición se graban a través de la capa de revestimiento antirreflejante al producirse el caldeo, lo cual contribuye a crear el contacto entre el metal y el silicio del tipo n +. Por otro lado, el vidrio no debe ser tan agresivo como para desviar la unión p-n después del caldeo. Por lo tanto, el objetivo es minimizar la resistencia de contacto, manteniendo intacta al mismo tiempo la unión p-n, para lograr una mayor eficiencia. Las composiciones conocidas tienen una alta resistencia de contacto debido al efecto aislante del vidrio en la interfaz de la capa metálica y la oblea de silicio, así como otras desventajas, como la alta recombinación en el área de contacto. Además, se sabe que la frita de vidrio tiene amplios intervalos de temperatura de fusión, lo que hace que su comportamiento sea muy dependiente de los parámetros de procesamiento. Por consiguiente, se desea encontrar composiciones para pastas electroconductoras con propiedades eléctricas mejoradas.
- 15 La publicación de solicitud de patente estadounidense número 2011/0308595 A1 describe una pasta para una película gruesa, destinada a la impresión de la parte frontal de un dispositivo de célula solar, que tiene una o más capas aislantes. La pasta para la película gruesa comprende un metal conductor de la electricidad y óxido de plomo-telurio disperso en un medio orgánico. El óxido de plomo-telurio está presente en una cantidad de 0,5 a 15% en peso de sólidos de la pasta y la relación molar del plomo al telurio varía entre 5/95 y 95/5. El óxido de plomo-telurio (Pb-Te-O) se prepara mezclando TeO_2 y polvos de óxido de plomo, calentando la mezcla de polvos al aire o en una atmósfera que contenga oxígeno para formar una masa fundida, reviniendo la masa fundida, moliendo y triturando en un molino de bolas el material revenido y cribando el material molido para obtener un polvo con el tamaño de partícula deseado.
- 20 La patente de los EE. UU. n.º 5.066.621 describe una composición de vidrio selladora, que comprende, expresado como porcentaje en peso, 13-50% de óxido de plomo, 20-50% de óxido de vanadio, 2-40% de óxido de telurio, hasta 40% de óxido de selenio, hasta 10% de óxido de fósforo, hasta 5% de óxido de niobio, hasta 20% de óxido de bismuto, hasta 5% de óxido de cobre y hasta 10% de óxido de boro, y una formulación conductora de la electricidad que comprende, expresado como porcentaje en peso, 50-77% de plata, 8-34% de una composición de vidrio selladora, como se describió anteriormente, 0,2-1,5% de resina y tixótropo y 10-20% de disolvente orgánico. La patente '621 describe óxido de telurio en un intervalo preferido de 9-30% en peso.
- 25 La publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2011/0192457 describe una pasta electroconductora que contiene una partícula electroconductora, un aglutinante orgánico, un disolvente, una frita de vidrio y un compuesto orgánico que incluye metal alcalinotérreo, un metal con un bajo punto de fusión o un compuesto asociado a un metal con un bajo punto de fusión. La publicación '457 describe el uso de una frita de vidrio sin plomo, por ejemplo, una frita de vidrio que contiene bismuto (Bi) y una frita de vidrio que contiene bario (Ba).
- 30 Las patentes estadounidenses números 7.736.546 y 7.935.279 describen fritas de vidrio libres de plomo, sin plomo añadido intencionalmente, que comprenden TeO_2 y uno o más de los siguientes: Bi_2O_3 , SiO_2 , y combinaciones de los mismos. Las patentes también describen tintas conductoras que comprenden las fritas de vidrio, y artículos que tienen aplicadas dichas tintas conductoras. El TeO_2 se incorpora con uno o más de los Bi_2O_3 , SiO_2 , en una matriz de vidrio sin plomo.
- 35 La solicitud de patente estadounidense número 2011/232746 A1 describe el uso de un óxido de plomo-telurio-boro.
- 40 La solicitud de patente estadounidense número 2012/031484 A1 describe el uso de un vidrio que comprende PbO , SiO_2 y B_2O_3 .
- 45 La solicitud de patente japonesa número JP H05-128910 A describe el uso de $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ o $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ en la producción de resistores basados en Ru.
- 50 La solicitud de patente estadounidense número 6.071.437 A describe el uso de metal V, Mo o W en una pasta de electrodo para mejorar la sinterización.
- La solicitud de patente estadounidense número 4.945.071 A describe el uso de vidrios con bajos puntos de ablandamiento.
- La solicitud de patente internacional número WO 92/00925 A1 describe una composición de vidrio de bajo punto de fusión que comprende TeO_2 , óxido de cobre y uno o más óxidos de Mg, Ba, Ti, Nb, Ta, Mo, W, Ag, Zn, B y Ti.
- 55 La solicitud de patente europea número EP 2617689 A1 se dirige a una pasta que comprende telurio elemental. La denegación respecto de la reivindicación 1 en este documento se refiere al ejemplo comparativo 33J, que se presenta

en los párrafos [0109] y [0110] del documento de patente con el número EP 2617689 A1.

Compendio de la invención

Los objetos según la presente invención se resuelven mediante el tema central de las reivindicaciones 1 a 18. Las siguientes secciones describen el tema central con más detalle.

- 5 La presente invención proporciona una composición para una pasta electroconductora, que comprende partículas metálicas, un vehículo orgánico y un sistema de reacción inorgánico; el sistema de reacción inorgánico para la pasta electroconductora comprende una composición formadora de una matriz que contiene plomo y un aditivo de óxido de telurio, en donde la composición que contiene plomo representa entre el 5 y el 95% en peso del sistema de reacción inorgánico, y el aditivo de óxido de telurio representa entre el 5 y el 95% en peso del sistema de reacción inorgánico.
- 10 Según otro aspecto de la presente invención, el sistema de reacción inorgánico comprende una composición formadora de una matriz que contiene plomo, en un porcentaje de entre 10 y 90% en peso del sistema de reacción inorgánico y un aditivo de óxido de telurio, en un porcentaje de entre el 10 y el 60% en peso del sistema de reacción inorgánico.
- 15 El aditivo de óxido de telurio puede ser uno o más de los siguientes: dióxido de telurio, trióxido de telurio y/o cualquier compuesto de telurio que se convierta en óxido de telurio a una temperatura de 200-1000°C.
- Según un aspecto adicional de la presente invención, el aditivo de óxido de telurio tiene un tamaño de partícula promedio de menos de 10 μM . Más preferiblemente, el aditivo de óxido de telurio tiene un tamaño de partícula promedio de menos de 1 μM .
- 20 Según otro aspecto de la presente invención, la composición formadora de una matriz que contiene plomo es una frita de vidrio, con una estructura amorfa, y también puede incorporar fases o compuestos cristalinos. Según otro aspecto de la invención, la composición formadora de una matriz que contiene plomo comprende óxido de plomo. Según otro aspecto más todavía de la invención, la composición formadora de una matriz que contiene plomo comprende entre aproximadamente 10 y 90% en peso, preferiblemente, alrededor de 25-85% en peso, de óxido de plomo. En otra realización, la composición que contiene plomo es una composición de bajo contenido de plomo, que comprende alrededor de 5 a 45% en peso, preferiblemente, alrededor de 10 a 15% en peso, de óxido de plomo.
- 25 Según un aspecto más de la presente invención, el sistema de reacción inorgánico tiene una relación porcentual en peso del aditivo de PbO:óxido de telurio de 95:5 a 5:95. Preferiblemente, el sistema de reacción inorgánico tiene una relación porcentual en peso del aditivo de PbO:óxido de telurio de 10:1 a 1:10 y, más preferiblemente, la relación porcentual en peso del aditivo de PbO:óxido de telurio es de 5:1 a 1:5.
- 30 Según un aspecto de la presente invención, las partículas metálicas de la pasta electroconductora son de al menos uno de los siguientes materiales: plata, oro, cobre o níquel. Según otro aspecto de la presente invención, las partículas metálicas de la pasta electroconductora son de plata. Según otro aspecto de la presente invención, las partículas metálicas de la pasta electroconductora comprenden aproximadamente el 50-95% en peso de la pasta.
- 35 Según otro aspecto de la invención, el vehículo orgánico comprende uno o más de lo siguiente: un aglutinante, un tensioactivo, un disolvente orgánico y un agente tixotrópico. Según otro aspecto de la presente invención, el aglutinante puede estar presente en aproximadamente 1-10% en peso de vehículo orgánico y comprende al menos uno de los siguientes: etilcelulosa o resina fenólica, resina acrílica, de polivinil butiral o de poliéster, policarbonato, resinas de polietileno o poliuretano o derivados de colofonia. El tensioactivo puede estar presente en aproximadamente 1-10% en peso del vehículo orgánico y comprende al menos uno de los siguientes: óxido de polietileno, polietilenglicol,
- 40 benzotriazol, ácido poli(etilenglicol)acético, ácido láurico, ácido oleico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido linólico, ácido esteárico, ácido palmítico, sales de estearato, sales de palmitato y mezclas de los mismos. El disolvente orgánico puede estar presente en aproximadamente 50-90% en peso del vehículo orgánico y comprende al menos uno de los siguientes: carbitol, terpineol, hexilcarbitol, texanol, butilcarbitol, acetato de butilcarbitol, dimetiladipato o glicol éter. El agente tixotrópico puede estar presente en aproximadamente 0,1-5% en peso del vehículo orgánico y comprende
- 45 agentes tixotrópicos conocidos en la técnica.
- La presente invención proporciona, además, un método para producir una célula solar, aplicando la pasta electroconductora de la presente invención a una oblea de silicio y caldeando la oblea de silicio. Según un aspecto de la presente invención, la oblea de silicio tiene una resistencia laminar superior a 60 Ω/\square . Según otro aspecto de la presente invención, la oblea de silicio tiene una resistencia laminar superior a 65 Ω/\square . Según aún otro aspecto más de
- 50 la presente invención, la oblea de silicio tiene una resistencia laminar superior a 70 Ω/\square . Según un aspecto adicional de la presente invención, la oblea de silicio tiene una resistencia laminar superior a 90 Ω/\square . Según un aspecto adicional de la presente invención, la oblea de silicio tiene una resistencia laminar superior a 95 Ω/\square .
- También es posible preparar un módulo de célula solar que comprende células solares interconectadas eléctricamente, fabricadas con la pasta electroconductora de la presente invención.
- 55 La presente invención proporciona, además, un método para producir una célula solar, que comprende las etapas de

proporcionar una oblea de silicio, aplicar la pasta electroconductoras de la presente invención a la oblea de silicio, y caldear la oblea de silicio según un perfil apropiado.

Según un aspecto de la presente invención, la oblea de silicio comprende, además, un revestimiento antirreflejante. Según otro aspecto de la invención, la pasta electroconductoras de la presente invención se aplica a la superficie receptora de luz de la oblea de silicio.

Descripción detallada

La presente invención se refiere a composiciones para pastas electroconductoras, tales como las que se usan en la fabricación de células solares. Las pastas electroconductoras comprenden, por lo general, partículas metálicas, una frita de vidrio (un material amorfo o parcialmente cristalino) y un vehículo orgánico. Si bien no se limitan a una aplicación de este tipo, tales pastas se pueden usar para formar una capa de contacto eléctrico o electrodo en una célula solar. Específicamente, las pastas pueden aplicarse al lado frontal de una célula solar o al lado posterior de una célula solar y proporcionar el camino por el cual se produce la conductividad entre las células.

La composición para una pasta electroconductoras de la presente invención comprende un sistema de reacción inorgánico (IRS, *inorganic reaction system*). El IRS de la presente invención provee un medio de suministro para las partículas metálicas, lo que les permite migrar desde la pasta hasta la interfaz del conductor metálico y el sustrato semiconductor. El IRS de la presente invención también provee un medio de reacción para que los componentes de la pasta se sometan a reacciones físicas y químicas en la interfaz. Las reacciones físicas incluyen, entre otras, fusión, disolución, difusión, sinterizado, precipitación y cristalización. Las reacciones químicas incluyen, entre otras, síntesis (formación de nuevos enlaces químicos) y descomposición, reducción y oxidación, así como también, transición de fase. Por último, el IRS de la presente invención actúa como un medio de adhesión, que promueve la unión entre el conductor metálico y el sustrato semiconductor, asegurando así un desempeño confiable de los contactos eléctricos durante la vida útil del dispositivo solar. Aunque apuntan a lograr los mismos efectos, las composiciones para fritas de vidrio existentes pueden dar como resultado una alta resistencia de contacto, debido al efecto aislante del vidrio en la interfaz de la capa metálica y la oblea de silicio. El IRS de la presente invención actúa como un medio de administración, reacción y adhesión, pero proporciona una resistencia de contacto mucho menor y una mayor eficiencia de la célula en general.

Más específicamente, el IRS de la presente invención proporciona un mejor contacto óhmico y Schottky entre el conductor metálico (por ejemplo, la plata) y el emisor de semiconductores (por ejemplo, el sustrato de silicio) en la célula solar. El IRS de la presente invención es un medio reactivo con respecto al silicio y crea áreas activas en el emisor de silicio que mejoran los mecanismos de contacto en general, como por ejemplo, a través del contacto directo o la tunelización. Las propiedades de contacto mejoradas proveen un mejor contacto óhmico y un mejor contacto Schottky, y, por lo tanto, un mejor rendimiento general de las células solares.

El IRS de la presente invención puede comprender materiales cristalinos o parcialmente cristalinos. Puede comprender varios compuestos que incluyen, entre otros, óxidos, sales, fluoruros y sulfuros, así como aleaciones y materiales elementales.

La realización preferida de la presente invención se refiere a un IRS como el que se usa en una pasta electroconductoras, que comprende una composición formadora de una matriz que contiene plomo y un aditivo de óxido de telurio. La composición formadora de una matriz se fusiona o se sinteriza a la temperatura de caldeo del IRS de la presente invención y/o de la pasta electroconductoras que comprende un IRS, según la presente invención. La composición formadora de una matriz puede ser un vidrio, una cerámica o cualquier compuesto conocido por un experto en la técnica que pueda formar una matriz a temperatura elevada. Una realización preferida de la composición formadora de una matriz que contiene plomo es una frita de vidrio que contiene plomo. Más preferiblemente, una frita de vidrio comprende óxido de plomo como material de partida. La composición formadora de una matriz que contiene plomo varía entre 5 y 95% en peso del IRS, más preferiblemente, entre 25 y 60% en peso del IRS. Además, la composición formadora de una matriz que contiene plomo comprende aproximadamente 5-95% en peso, preferiblemente alrededor de 10-90% en peso, más preferiblemente 25-85% en peso, e incluso más preferiblemente alrededor de 45-75% en peso de óxido de plomo. En otra realización, la composición formadora de una matriz de plomo puede tener un contenido de plomo relativamente bajo, por ejemplo, de entre aproximadamente 5 y 45% en peso, preferiblemente, de alrededor de 10-40% en peso, y más preferiblemente, de alrededor de 10-15% en peso de óxido de plomo.

Tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, el término aditivo se refiere a un componente del IRS que es discreto, en particular, que no es parte de una composición formadora de una matriz. El aditivo se proporciona directamente en el IRS. En la realización preferida, cuando la composición formadora de una matriz que contiene plomo es una frita de vidrio que contiene plomo, el aditivo de óxido de telurio no es una parte de la frita de vidrio que contiene plomo.

La inclusión del aditivo de óxido de telurio mejora considerablemente el contacto con el emisor de semiconductores y reduce la resistencia en serie. El óxido de telurio como aditivo realiza una reacción termodinámica totalmente diferente en una oblea de silicio, en comparación con el vidrio, los compuestos o la composición de telurita que contienen plomo.

5 El óxido de telurio tiene una alta reactividad con el silicio. La reacción entre el TeO_2 y el Si tiene un cambio de energía libre de Gibbs a 1000 K de $\Delta G = -140,949$ Kcal/mol. La reacción entre el PbO y el Si tiene un $\Delta G = -59,249$ Kcal/mol. Para el vidrio de Pb-Te-O, el ΔG debería ser aún más pequeño. Los sólidos de PbO y Pb-Te-O tienen un ΔG más pequeño que el óxido de telurio, lo que sugiere una menor reactividad con el silicio. (Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon, K. J. Hubbard y D. G. Schlom, *J. Mater. Res.*, Vol. 11, No. 11, (1996)). Se cree que una alta reactividad con la oblea de silicio podría derivar en la formación de puntos de contacto reactivos en la oblea de silicio. La alta reactividad del óxido de telurio también puede contribuir a la formación de contacto en ciertas obleas de alta eficiencia con baja concentración de dopaje en la superficie. Además, con el óxido de telurio como aditivo, el sistema IRS se puede adaptar fácilmente a diferentes fritas de vidrio y químicas de vidrio, para una variedad de aplicaciones con pastas electroconductoras.

10 La incorporación de óxido de telurio como un aditivo en el IRS también le confiere una gran flexibilidad a la formulación para la pasta de metalización en aplicaciones industriales. En lugar de hacer sólidos de Pb-Te-O como una frita de vidrio y usar dicho material en la formulación de la pasta, la utilización del óxido de telurio como aditivo permite que la reactividad de la pasta pueda ajustarse fácilmente, para adaptarse a las diversas estructuras de emisores y obleas de Si (tales como distintas concentraciones de dopaje).

15 La tendencia industrial para la producción de células solares se está inclinando hacia el proceso de caldeo rápido, con una velocidad de cinta y perfiles de caldeo "Spike" muy altos. La alta reactividad controlable de la pasta de metalización según la presente invención, con aditivo de óxido de telurio, es muy adecuada para dicho proceso.

20 El aditivo de óxido de telurio se encuentra entre el 5% y el 95% en peso del IRS, más preferiblemente, entre el 10% y el 60% en peso del IRS. En algunas realizaciones, el aditivo de óxido de telurio puede comprender partículas submicrónicas que tienen un D50 inferior a 1 μM . En otras realizaciones, el aditivo de óxido de telurio puede ser inferior a 10 μM , en el tamaño de partícula promedio (D50).

25 El aditivo de óxido de telurio es preferiblemente dióxido de telurio (TeO_2), aunque también se puede usar trióxido de telurio (TeO_3). Además de los óxidos de telurio, se pueden usar otros compuestos de telurio-oxígeno, entre los que se incluyen, entre otros, el compuesto de ácido de telurio, ácido telurico, los compuestos teluricos orgánicos y cualquier compuesto telurico que produzca óxido de telurio durante el proceso de caldeo.

30 En una realización preferida, la composición que contiene plomo es un tipo de frita de vidrio (con una estructura amorfa, y también puede incorporar fases o compuestos cristalinos), que tengan compuestos que contengan plomo como materiales de partida. Cuanto mayor sea la cantidad de plomo en la frita de vidrio, más baja será la temperatura de transición vítrea del vidrio. Sin embargo, las mayores cantidades de plomo también pueden causar una derivación en el sustrato semiconductor, lo que disminuye la eficiencia de la célula solar resultante. En una realización preferida, se usa óxido de plomo. Más preferiblemente, la frita de vidrio contiene aproximadamente 35-95% en peso de óxido de plomo, preferiblemente alrededor de 40-85% en peso de óxido de plomo.

35 El IRS de la presente invención puede tener una relación porcentual en peso del aditivo de PbO :óxido de telurio de 95:5 a 5:95. Preferiblemente, la relación porcentual en peso del aditivo de PbO :óxido de telurio es de 10:1 a 1:10. Más preferiblemente, la relación porcentual en peso del aditivo de PbO :óxido de telurio es de 5:1 a 1:5.

40 Las fritas de vidrio de la presente invención también pueden incluir otros óxidos o compuestos conocidos por los expertos en la técnica para fabricar fritas de vidrio. Por ejemplo, óxidos y compuestos de silicio, boro, aluminio, bismuto, litio, sodio, magnesio, zinc, titanio y circonio. Otros formadores de matrices de vidrio o modificadores de vidrio, como el óxido de germanio, el óxido de vanadio, el óxido de tungsteno, los óxidos de molibdeno, los óxidos de niobio, los óxidos de estaño, los óxidos de indio y otros compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos (como K, Rb, Cs y Be, Ca, Sr, Ba), los óxidos de tierras raras (como La_2O_3 , óxidos de cerio), los óxidos de fósforo o los fosfatos metálicos, los óxidos de metales de transición (tales como los óxidos de cobre y los óxidos de cromo), los haluros metálicos (como los fluoruros de plomo y fluoruros de zinc) también pueden ser parte de la composición del vidrio.

45 La frita de vidrio que contiene plomo puede fabricarse mediante cualquier proceso conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, los componentes de frita de vidrio, en forma de polvo, se pueden mezclar entre sí en una mezcladora V-comb. Luego, la mezcla se calienta a una temperatura muy elevada (de alrededor de 1200°C) durante aproximadamente 30-40 minutos. El vidrio se reviene, adquiriendo una consistencia similar a la arena. Después, este polvo de vidrio se muele —por ejemplo, en un molino de bolas o molino de chorro— hasta obtener un polvo fino. La frita de vidrio que contiene plomo puede comprender, de un modo alternativo, óxidos de plomo, sales de haluros de plomo, calcogenuros de plomo, carbonato de plomo, sulfato de plomo, fosfato de plomo, nitrato de plomo y compuestos de plomo organometálicos o compuestos que pueden formar óxidos o sales de plomo durante la descomposición térmica. En otra realización, el óxido de plomo puede mezclarse directamente con otros componentes del IRS de la presente invención, sin la necesidad de procesar primero el óxido de plomo en forma de una frita de vidrio.

55 El IRS de la presente invención se puede crear a través de cualquier número de procesos conocidos por un experto en la técnica. Por ejemplo, las partículas del IRS, que tienen un tamaño de partícula promedio de alrededor de 0,1-10 μM (D50) se mezclan a partir de diferentes materias primas del IRS. El tamaño de partícula promedio depende del tamaño de partícula de las materias primas del IRS y del proceso de mezcla. Un buen proceso de mezcla debe dar

como resultado una mezcla bien dispersada de los componentes del IRS.

En otro ejemplo, la síntesis en estado sólido convencional puede usarse para preparar el IRS. En este caso, las materias primas se sellan en un tubo de cuarzo fundido o en un tubo de tantalio o platino al vacío, y luego se calientan a 700-1200°C. Los materiales permanecen a esta temperatura elevada durante 12 a 48 horas y luego se enfrían lentamente (0,1°C/minuto) a temperatura ambiente. En algunos casos, las reacciones en estado sólido pueden llevarse a cabo en un crisol de alúmina en el aire.

En otro ejemplo, la coprecipitación se puede usar para formar el IRS. En este proceso, los elementos metálicos se reducen y coprecipitan con otros óxidos metálicos o hidróxidos, a partir de una solución que contiene cationes metálicos, ajustando los niveles de pH o incorporando agentes reductores. Los precipitados de estos metales, óxidos metálicos o hidróxidos se secan y se caldean al vacío, a 400-600°C y se forman polvos finos de los compuestos.

El IRS según la presente invención también puede comprender aditivos adicionales, que pueden ser cualesquiera óxidos y compuestos conocidos por los expertos en la técnica como útiles como aditivos. Por ejemplo, boro, aluminio, bismuto, litio, sodio, magnesio, zinc, fosfato. Otros formadores de matriz de vidrio o modificadores de vidrio, tales como el óxido de germanio, el óxido de vanadio, el óxido de tungsteno, los óxidos de molibdeno, los óxidos de niobio, los óxidos de estaño, los óxidos de indio y otros compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos (como K, Rb, Cs y Be, Ca, Sr, Ba), los óxidos de tierras raras (como La_2O_3 , óxidos de cerio), los óxidos de fósforo o los fosfatos metálicos, los óxidos de metales de transición (como los óxidos de cobre y los óxidos de cromo), los haluros metálicos (como los fluoruros de plomo y fluoruros de zinc) también pueden utilizarse como aditivos para ajustar las propiedades del vidrio, tales como la temperatura de transición del vidrio.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición para una pasta electroconductora que comprende partículas metálicas, el IRS de la presente invención y un vehículo orgánico. Las partículas metálicas preferidas son de plata, pero pueden ser de cualquier metal conductor conocido o de una mezcla de los mismos, que incluyen, entre otros, oro, cobre o níquel. Las partículas metálicas representan aproximadamente el 50-95% en peso del contenido sólido de la pasta, preferiblemente alrededor del 75-95% en peso del contenido sólido de la pasta. El IRS representa aproximadamente el 1-10% en peso del contenido sólido de la pasta, preferiblemente, alrededor del 2-8% en peso, más preferiblemente, alrededor del 5% del contenido sólido de la pasta. La cantidad de aditivo de óxido de telurio también se puede medir en función del porcentaje en peso de la pasta. Típicamente, el aditivo de óxido de telurio puede ser de 0,1 a 5% en peso de la pasta. Más preferiblemente, del 0,3 al 5% en peso de la pasta.

El vehículo orgánico puede comprender un aglutinante y un disolvente, así como un tensioactivo y un agente tixotrópico. Las composiciones típicas del vehículo orgánico son conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, un aglutinante común para tales aplicaciones es una resina celulósica o fenólica, y los disolventes comunes pueden ser uno cualquiera entre los siguientes: carbitol, terpineol, hexilcarbitol, texanol, butilcarbitol, acetato de butilcarbitol o dimetiladipato o glicoléteres. El vehículo orgánico también incluye tensioactivos y agentes tixotrópicos conocidos por los expertos en la técnica. Los tensioactivos pueden incluir, aunque sin limitaciones, óxido de polietileno, polietilenglicol, benzotriazol, ácido poli(etilenglicol)acético, ácido láurico, ácido oleico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido linólico, ácido esteárico, ácido palmítico, sales de estearato, sales de palmitato y mezclas de los mismos. El vehículo orgánico representa aproximadamente el 1-20% en peso de la pasta, preferiblemente, alrededor del 5-15% en peso de la pasta. El agente tixotrópico representa aproximadamente el 0,1-5% en peso de la pasta.

Para formar una pasta electroconductora, los materiales del IRS se combinan con partículas electroconductoras, por ejemplo, plata y un vehículo orgánico utilizando cualquier método conocido en la técnica para preparar una composición de pasta. El método de preparación no es crítico, siempre y cuando dé como resultado una pasta dispersada en forma homogénea. Los componentes se pueden mezclar, por ejemplo, en una mezcladora, y luego se los puede hacer pasar a través de un molino de tres rodillos, por ejemplo, para formar una pasta uniforme dispersa. Además de mezclar todos los componentes simultáneamente, las materias primas del IRS se pueden moler en forma conjunta con partículas de plata en un molino de bolas, durante 2-24 horas, para lograr una mezcla homogénea de IRS y partículas de plata, que luego se combinan con el disolvente orgánico en una mezcladora.

Una pasta de este tipo se puede utilizar para formar una célula solar, aplicando la pasta a la capa antirreflejante sobre el sustrato de silicio, por ejemplo, mediante impresión con estarcido, y luego secando y caldeando para formar un electrodo sobre el sustrato de silicio.

Las realizaciones preferidas, según se ha descrito con anterioridad, del sistema IRS de la presente invención con una composición formadora de una matriz que contiene plomo y un aditivo de óxido de telurio y una pasta electroconductora fabricada a partir de estos, por lo general, se aplican a la superficie receptora de luz de una oblea de silicio. Por lo general, la pasta electroconductora de la presente invención se imprime con estarcido sobre el ARC de una oblea de silicio. También es posible utilizar otros métodos de aplicación, tales como por ejemplo, la técnica de estampado con clichés, para aplicar la pasta electroconductora. Sin embargo, lo anterior no excluye la incorporación del sistema IRS de la presente invención en una pasta electroconductora que ha de emplearse en la parte posterior de la oblea de silicio.

Ejemplo 1

Tal como se muestra en la tabla 1, se prepararon unas pastas electroconductoras ejemplares, T1-T4, con un IRS que comprendía una frita de vidrio, la cual comprendía aproximadamente 43% de PbO (en el IRS) y varios aditivos de óxidos metálicos. En particular, la pasta electroconductora T1 ejemplar comprendía 1,5% en peso de pasta de óxido de bismuto (Bi_2O_3); la T2 comprendía 1,5% en peso de pasta de óxido de telurio (TeO_2); la T3 comprendía 1,5% en peso de pasta de óxido de estaño (SnO) y la T4 comprendía 1,5% en peso de pasta de trióxido de antimonio (SB_2O_3). Se añadieron unas partículas de plata, en una cantidad de aproximadamente 85% en peso (de la pasta) y un vehículo orgánico, en una cantidad de aproximadamente 1-10% en peso (de la pasta), para formar las pastas ejemplares. Se prepararon células solares de ejemplo, utilizando obleas de silicio del tipo p ligeramente dopadas, con una resistencia laminar de $80 \Omega/\square$.

Tabla 1. Aditivos de óxidos de metal en formulaciones para pastas electroconductoras

Componentes del IRS		Pasta de referencia	T1	T2	T3	T4
Frita de vidrio con plomo	Vidrio A (43% de PbO)	4,6	3,1	3,1	3,1	3,1
Aditivos de óxido	Bi_2O_3		1,5			
	TeO_2			1,5		
	SnO				1,5	
	SB_2O_3					1,5
% total del IRS en la pasta		4,60	4,60	4,60	4,60	4,60
% en peso del PbO en el IRS		43,48%	43,48%	43,48%	43,48%	43,48%

La pasta se imprimió con estarcido en la parte frontal de las obleas de silicio, a una velocidad de 150 mm/s, utilizando una rejilla de calandrado de: 325 (malla) * 0,9 (mil, diámetro del alambre) * 0,6 (mil, espesor de emulsión) * 70 μm (apertura de las líneas delgadas). También se aplicó una pasta de aluminio en la parte posterior o reverso de la oblea de silicio. La oblea impresa se secó a 150°C y luego se caldeó, a un perfil con una temperatura máxima cercana a los $750\text{-}900^\circ\text{C}$, durante unos pocos segundos, en un horno de infrarrojos lineal, de varias zonas. Como referencia, se utilizó una pasta comercial.

Todas las células solares se probaron utilizando un dispositivo de prueba I-V. Para simular la luz solar, se utilizó una lámpara de arco Xe en el dispositivo de prueba I-V, con una intensidad conocida, y la superficie frontal de la célula solar se irradió para generar la curva I-V. Basándose en esta curva, se determinaron varios parámetros comunes a este método de medición, los cuales brindaron una comparación del rendimiento eléctrico, incluida la eficiencia de la célula solar (Eta , %), la resistencia en serie a tres intensidades de iluminación estándar ($\text{Rs}3 \text{ m}\Omega$) y el factor de relleno (FF , *fill factor* %). Los investigadores siempre utilizan la medición directa de la resistencia de contacto mediante la técnica de cuatro sondas, pero la precisión de la medición depende mucho de la preparación de las muestras. Por lo tanto, cuando la resistividad de la línea delgada (generalmente el mismo material de plata y la misma condición de caldeo) y la geometría de la línea delgada (en relación con la impresión) son idénticas, la resistencia en serie $\text{Rs}3$, proporcionada por el dispositivo de prueba H.A.L.M. IV se puede utilizar para evaluar el comportamiento de contacto eléctrico del pasta conductora respecto del sustrato de silicio. Por lo general, cuanto menor es la $\text{Rs}3$, mejor es el comportamiento de contacto de las pastas de plata. Los datos para la pasta de referencia se normalizaron a 1. Los datos relevantes para las pastas experimentales se calcularon dividiendo la medición apropiada por los datos de la célula de referencia normalizados. Los datos de rendimiento eléctrico seleccionados para las pastas ejemplares T1-T4 se compilan en la tabla 2.

Por los datos presentados en la tabla 2 se desprende que la pasta ejemplar T2, con el aditivo de óxido de telurio, mejora inesperadamente la resistencia en serie, según se muestra a través de una significativa reducción de la medición de $\text{Rs}3$, que también deriva en un aumento de la eficiencia de la célula solar y la ganancia del factor de relleno. Otros óxidos metálicos probados no mostraron efectos beneficiosos similares, aunque también se sabe que estos óxidos metálicos modifican la temperatura de ablandamiento del vidrio y ajustan la fluidez del vidrio.

Tabla 2. Rendimiento eléctrico de la célula solar producida utilizando formulaciones para pastas electroconductoras que comprenden aditivos de óxidos metálicos

	Pasta de referencia	T1	T2	T3	T4
Eta	1,0000	1,0006	1,0077	1,0036	0,8349
FF	1,0000	1,0052	1,0081	1,0040	0,8366
Rs3	1,0000	0,9771	0,9462	1,0548	4,9133

Ejemplo 2

5 Se prepararon varias pastas ejemplares E1-E22, con cuatro fritas de vidrio: A (43% de PbO), B (60% de PbO), C (67% de PbO), D (73% de PbO) y varias cantidades de aditivo de óxido de telurio. Los detalles de las formulaciones para las pastas ejemplares y el contenido de PBO y de TeO₂, así como también, la relación en peso de cada pasta ejemplar se representan en la tabla 3. Se prepararon unas células solares ejemplares, utilizando obleas de silicio monocristalinas o policristalinas, con una resistencia laminar variable, mediante el proceso del ejemplo 1 antes explicado. Más específicamente, los datos de rendimiento eléctrico seleccionados de células solares preparadas con la oblea de silicio multicristalina tipo 1A (resistencia laminar de 70Ω/□) se presentan en la tabla 4; los datos de rendimiento eléctrico de las células solares preparadas con la oblea de silicio multicristalino 1B (resistencia laminar de 95Ω/□) se presentan en la tabla 5; los datos de rendimiento eléctrico de las células solares preparadas con la oblea de silicio monocristalino tipo 2 (resistencia laminar de 65Ω/□) se presentan en la tabla 6; los datos de rendimiento eléctrico de las células solares preparadas con la oblea de silicio monocristalino tipo 3 (resistencia laminar de 90Ω/□) se presentan en la tabla 7; los datos de rendimiento eléctrico de las células solares preparadas con la oblea de silicio multicristalina tipo 4 (resistencia laminar de 60Ω/□) se presentan en la tabla 8; los datos de rendimiento eléctrico de las células solares preparadas con la oblea de silicio monocristalina tipo 5 (resistencia laminar de 60Ω/□) se presentan en la tabla 9; los datos de rendimiento eléctrico de las células solares preparadas con la oblea de silicio multicristalina el tipo 6 (resistencia laminar de 70Ω/□) se presentan en la tabla 10; los datos de rendimiento eléctrico de las células solares preparadas con la oblea de silicio monocristalina tipo 7 (resistencia laminar de 70Ω/□) se presentan en la tabla 11 y los datos de rendimiento eléctrico de las células solares preparadas con oblea de silicio multicristalina tipo 8 (resistencia laminar de 65Ω/□) se presentan en la tabla 12. Todos los datos están normalizados contra la pasta de referencia de la oblea de silicio tipo 1A. En particular, la eficiencia relativa, el factor de relleno relativo y las mediciones relativas de Rs3 para todas las pastas E1-E22 ejemplares, en todos los demás tipos de obleas de silicio se normalizan frente a las mediciones de eficiencia, al factor de relleno y a la Rs3 de la pasta de referencia en la oblea de silicio tipo 1A, respectivamente.

Tabla 3. Formulaciones del IRS con aditivo de óxidos de telurio (% en peso del componente en la pasta)

Componentes del IRS	Componentes del IRS	Pasta de referencia	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Frita de vidrio con plomo	Vidrio A (43% de PbO)	4,6	3,1	2,9	2,7							
	Vidrio B (60% de PbO)					2,09						
	Vidrio C (67% de PbO)						3,1	3,1	3,1	2,79	2,48	2,79
	Vidrio D (73% de PbO)											
TeO ₂ (% en peso de la pasta)			1,5	1,5	1,5	2,51	1,5	1,2	1	0,7	0,8	0,9
IRS total (% en peso de la pasta)		4,6	4,6	4,4	4,2	4,6	4,3	4,1	3,49	3,49	3,28	3,69
% en peso del PbO en el IRS		43,48%	43,73%	45,72%	47,89%	26,88%	45,00%	48,14%	50,49%	53,38%	50,49%	50,49%
% en peso del TeO ₂ en el IRS		-	32,61%	34,09%	35,71%	54,57%	32,61%	27,91%	24,39%	20,06%	24,39%	24,39%
Relación PbO/TeO ₂ en peso		-	0,90	0,88	0,86	0,22	0,93	1,24	1,57	2,13	1,57	1,57

ES 2 703 905 T3

Tabla 3. Formulaciones del IRS con aditivo de óxidos de telurio (% en peso del componente en la pasta).
(Continuación)

Componentes del IRS	Componentes del IRS	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E17	E18	E19	E20	E21	E22
Frita de vidrio con plomo	Vidrio A (43% de PbO)												
	Vidrio B (80% de PbO)												
	Vidrio C (67% de PbO)	2,79	3,1	2,66	2,48	2,61	2,03	2,17	1,96				
	Vidrio D (73% de PbO)									3,2	2,7	2,2	1,7
TeO ₂ (% en peso de la pasta)		0,6	0,5	0,9	0,6	0,9	0,5	0,7	0,7	1	1	1	1
IRS total (% en peso de la pasta)		3,39	3,6	3,555	3,08	3,51	2,53	2,87	2,66	4,2	3,7	3,2	2,7
% en peso del PbO en el IRS		54,96%	57,50%	52,41%	53,77%	53,08%	57,27%	50,49%	54,47%	55,24%	50,16%	43,50%	34,37%
% en peso del TeO ₂ en el IRS		17,70%	13,89%	25,32%	19,48%	25,64%	19,76%	24,39%	26,32%	23,81%	27,03%	31,25%	37,04%
Relación PbO/TeO ₂ en peso		2,56	3,57	1,55	2,22	1,54	2,33	1,57	1,53	1,77	1,35	0,96	0,58

5

Tabla 4. Rendimiento eléctrico de la célula solar producida utilizando formulaciones para pastas electroconductoras que comprenden un aditivo de óxidos de telurio, en una oblea de silicio tipo 1A

	Pasta de referencia	E1	E19	E20	E21	E22
Eta	1,0000	1,0056	1,0134	1,0202	1,0212	1,0111
FF	1,0000	1,0131	1,0144	1,0137	1,0189	1,0132
Rs3	1,0000	0,7963	0,6804	0,6748	0,8198	0,8076

Tabla 5. Rendimiento eléctrico de la célula solar producida utilizando formulaciones para pastas electroconductoras que comprenden un aditivo de óxidos de telurio, en una oblea de silicio tipo 1B

	Pasta de referencia	E16	E17
Eta	1,0053	1,0201	1,0272
FF	0,9808	0,9973	1,0032
Rs3	1,4524	0,8204	0,7654

Tabla 6. Rendimiento eléctrico de la célula solar producida utilizando formulaciones para pastas electroconductoras que comprenden un aditivo de óxidos de telurio, en una oblea de silicio tipo 2

	Pasta de referencia	E1	E2	E3	E4
Eta	1,0378	1,0809	1,0856	1,0773	1,0773
FF	0,9912	1,0242	1,0279	1,0119	0,9901
Rs3	0,9526	0,4839	0,4938	0,6154	0,8897

10 Tabla 7. Rendimiento eléctrico de la célula solar producida utilizando formulaciones para pastas electroconductoras que comprenden un aditivo de óxidos de telurio, en una oblea de silicio tipo 3

	Pasta de referencia	E1	E2
Eta	0,8040	1,1063	0,9976
FF	0,7360	1,0130	0,9105
Rs3	4,1267	0,6909	1,9430

Tabla 8. Rendimiento eléctrico de la célula solar producida utilizando formulaciones para pastas electroconductoras que comprenden un aditivo de óxidos de telurio, en una oblea de silicio tipo 4

	Pasta de referencia	E10	E11	E12	E13	E14	E15
Eta	0,9787	0,9876	0,9900	0,9911	0,9841	0,9900	0,9876
FF	0,9926	1,0097	1,0091	0,9966	1,0087	1,0083	1,0099
Rs3	0,7915	0,6491	0,6647	0,8200	0,6847	0,6676	0,6636

Tabla 9. Rendimiento eléctrico de la célula solar producida utilizando formulaciones para pastas electroconductoras que comprenden un aditivo de óxidos de telurio, en una oblea de silicio tipo 5

	Pasta de referencia	E5	E6	E7	E8	E10	E15
Eta	0,9669	0,9805	0,9876	0,9876	0,9852	0,9935	0,9935
FF	0,9917	1,0097	1,0105	1,0117	1,0092	1,0097	1,0099
Rs3	1,0455	0,6733	0,6488	0,6597	0,6985	0,6491	0,6636

5 Tabla 10. Rendimiento eléctrico de la célula solar producida utilizando formulaciones para pastas electroconductoras que comprenden un aditivo de óxidos de telurio, en una oblea de silicio tipo 6

	Pasta de referencia	E5	E6	E7	E8	E9
Eta	0,9693	0,9829	0,9882	0,9947	0,9953	0,9811
FF	0,9900	1,0157	1,0154	1,0156	1,0174	1,0140
Rs3	1,1562	0,5718	0,5524	0,5713	0,5595	0,5728

Tabla 11. Rendimiento eléctrico de la célula solar producida utilizando formulaciones para pastas electroconductoras que comprenden un aditivo de óxidos de telurio, en una oblea de silicio tipo 7

	Pasta de referencia	E16	E17	E18
Eta	1,0915	1,1175	1,1163	1,1151
FF	1,0144	1,0329	1,0345	1,0333
Rs3	0,7726	0,5379	0,5366	0,5337

10 Tabla 12. Rendimiento eléctrico de la célula solar producida utilizando formulaciones para pastas electroconductoras que comprenden un aditivo de óxidos de telurio, en una oblea de silicio tipo 8

	Pasta de referencia	E11	E16
Eta	0,9658	0,9752	0,9929
FF	0,9689	0,9946	0,9987
Rs3	1,1484	0,8387	0,9133

Como se refleja en las tablas 4-12, se muestra que las pastas E1-E22 ejemplares producen células solares con una resistencia en serie mejorada en general, como lo demuestran las mediciones Rs3. La mejora en la resistencia en serie también contribuye a optimizar el rendimiento general de las células solares. Para todos los tipos de obleas de silicio probadas, las pastas ejemplares superan a la pasta de referencia, en términos de eficiencia relativa y/o factor de relleno. La mejora más drástica sobre la pasta de referencia comercial se muestra a través de las pastas ejemplares que comprenden los aditivos de óxido de telurio según la presente invención, con obleas de silicio de alta resistencia laminar, por ejemplo, la oblea del tipo 3 (monocristalina con $90\Omega/\square$ de resistencia laminar). La pasta de referencia tuvo un mal desempeño con este tipo de oblea de silicio, lo cual redundaba en una resistencia en serie deficiente y en un rendimiento general inferior de la célula solar. Las pastas E1 y E2 ejemplares, que comprenden el mismo tipo de fritada de vidrio que contiene PbO que la pasta de referencia, mostraron un rendimiento notablemente superior, con respecto a la pasta de referencia, lo que provee muy buenas mediciones de resistencia en serie y un rendimiento general superior de las células solares.

Los datos de rendimiento eléctrico para la pasta de referencia que se muestran en las tablas 4-12 también demuestran

5 a las claras una persistente dificultad para la tecnología de pasta de metalización. La misma pasta de referencia, aplicada utilizando exactamente el mismo procedimiento de impresión con estarcido y caldeo, en una serie de obleas de silicio de resistencia laminar variable, produjo células solares con características de rendimiento despreciables. Por ejemplo, la eficiencia relevante de las células para la pasta de referencia en las tablas 4-12 es de 0,8040 a 1,0915, que representa una diferencia de más del 28%. Como proceso industrial, una variación tan significativa no es aceptable. Por lo tanto, la composición para la pasta debe modificarse para cada tipo de oblea de silicio, si se desea lograr un rendimiento óptimo de las células solares resultantes. El proceso de modificación suele llevar mucho tiempo, ya que una pasta electroconductora comprende una serie de componentes, cuya capacidad puede necesitar optimizarse.

10 La presente invención incorpora un aditivo de óxido de telurio. Como aditivo, y no como parte de la composición formadora de una matriz, la cantidad de aditivo de óxido de telurio puede ajustarse fácilmente para los diferentes tipos de obleas de silicio. Se cree que la reactividad del sistema IRS puede regularse ajustando el aditivo de óxido de telurio. Los datos presentados en las tablas 4-12 muestran que al ajustar las composiciones formadoras de matriz que contienen plomo y el aditivo de óxido de telurio, es de esperar que el rendimiento de todas las obleas de silicio probadas sea óptimo. Para las pastas E1-E22 ejemplares, se ajustan los tipos y las cantidades de fritas de vidrio que contienen plomo y las cantidades de óxido de telurio. Como se ha mostrado más arriba, las células solares resultantes superan a la pasta de referencia en términos de eficiencia relativa y/o factor de relleno (tablas 4-12). Esto se verifica particularmente para las obleas de silicio en las que la pasta de referencia no tiene un buen rendimiento (tabla 7).

20 Estas y otras ventajas de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la memoria descriptiva anterior. Por consiguiente, los expertos en la técnica reconocerán que pueden realizarse cambios o modificaciones en las realizaciones descritas anteriormente, sin apartarse de los conceptos creativos generales de la invención. Las dimensiones específicas de cualquier realización particular se describen solo con fines ilustrativos. Por lo tanto, debe entenderse que esta invención no se limita a las realizaciones particulares descritas en este documento, sino que pretende incluir todos los cambios y modificaciones que están dentro del alcance de la invención. En la siguiente sección, se describen algunos de los aspectos y realizaciones preferidos de la invención. Estos aspectos y realizaciones no pretenden limitar la invención reflejada en las reivindicaciones.

25 Un primer aspecto de la invención consiste en una composición para una pasta electroconductora que comprende lo siguiente:

partículas metálicas;

30 un sistema de reacción inorgánico y

un vehículo orgánico;

35 en la que el sistema de reacción inorgánico para la composición para una pasta electroconductora comprende una composición formadora de una matriz que contiene plomo y un aditivo de óxido de telurio, en donde la composición que contiene plomo representa entre el 5 y el 95% en peso del sistema de reacción inorgánico, y el aditivo de óxido de telurio representa entre el 5 y el 95% en peso del sistema de reacción inorgánico.

En una primera realización del primer aspecto de la invención, la composición formadora de una matriz que contiene plomo representa entre el 10 y el 90% en peso del sistema de reacción inorgánico, y el aditivo de óxido de telurio representa entre el 10 y 60% en peso del sistema de reacción inorgánico.

40 En una segunda realización del primer aspecto de la invención o de una de sus realizaciones, el aditivo de óxido de telurio es de un tamaño de partícula promedio de menos de 10 μM .

En una tercera realización del primer aspecto de la invención o de una de sus realizaciones, el aditivo de óxido de telurio es de un tamaño de partícula promedio de menos de 1 μM .

45 En una cuarta realización del primer aspecto de la invención o de una de sus realizaciones, la composición formadora de una matriz que contiene plomo es una fritada de vidrio, preferiblemente, con una estructura amorfa, y también puede incorporar fases o compuestos cristalinos.

En una quinta realización del primer aspecto de la invención o de una de sus realizaciones, la composición formadora de una matriz que contiene plomo comprende óxido de plomo.

50 En una sexta realización del primer aspecto de la invención o de una de sus realizaciones, la composición formadora de una matriz que contiene plomo comprende entre aproximadamente 10 y 90% en peso, preferiblemente, alrededor del 25-85% en peso de óxido de plomo, o la composición formadora de una matriz que contiene plomo comprende entre aproximadamente 5 y 45% en peso, preferiblemente, alrededor de 10-15% en peso de óxido de plomo.

En una séptima realización del primer aspecto de la invención o de una de sus realizaciones, el sistema de reacción inorgánico tiene una relación porcentual en peso del aditivo de PbO :óxido de telurio de 95:5 a 5:95, preferiblemente el sistema de reacción inorgánico tiene una relación porcentual en peso del aditivo de PbO :óxido de telurio de 10:1 a

1:10, y más preferiblemente, la relación porcentual en peso del aditivo de PbO:óxido de telurio es de 5:1 a 1:5.

En una octava realización del primer aspecto de la invención, las partículas metálicas son de al menos uno de los siguientes materiales: plata, oro, cobre o níquel.

En una novena realización del primer aspecto de la invención, las partículas metálicas son de plata.

5 En una décima realización del primer aspecto de la invención, las partículas metálicas representan aproximadamente el 50-95% en peso del contenido sólido de la pasta.

En una undécima realización del primer aspecto de la invención, el vehículo orgánico comprende un aglutinante, un tensioactivo, un disolvente orgánico y un agente tixotrópico.

10 En una duodécima realización del primer aspecto de la invención, el vehículo orgánico comprende un aglutinante que comprende al menos uno de los siguientes: resina de etilcelulosa o fenólica, resina acrílica, resina de poliéster o polivinil butiral, policarbonato, polietileno o poliuretano, o derivados de colofonia.

15 En una decimotercera realización del primer aspecto de la invención, el vehículo orgánico comprende un tensioactivo que comprende al menos uno de los siguientes: óxido de polietileno, polietilenglicol, benzotriazol, ácido poli(etilenglicol) acético, ácido láurico, ácido oleico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido linólico, ácido esteárico, ácido palmítico, sales de estearato, sales de palmitato y mezclas de los mismos.

En una decimocuarta realización del primer aspecto de la invención, el vehículo orgánico comprende un disolvente que comprende al menos uno de los siguientes: carbitol, terpineol, hexilcarbitol, texanol, butilcarbitol, acetato de butilcarbitol, o dimetiladipato o glicoléter.

20 En una decimoquinta realización del primer aspecto de la invención, el aglutinante representa aproximadamente 1-10% en peso del vehículo orgánico.

En una decimosexta realización del primer aspecto de la invención, el tensioactivo es de aproximadamente 1-10% en peso del vehículo orgánico.

En una decimoséptima realización del primer aspecto de la invención, el disolvente orgánico representa aproximadamente 50-90% en peso del vehículo orgánico.

25 En una decimooctava realización del primer aspecto de la invención, el tixótropo representa aproximadamente 0,1-5% en peso del vehículo orgánico.

Un segundo aspecto de la invención consiste en un método para producir una célula solar aplicando una composición para una pasta electroconductora según el primer aspecto de la invención a una oblea de silicio y caldeando la oblea de silicio según un perfil apropiado.

30 En una primera realización del segundo aspecto de la invención, la resistencia laminar de la oblea de silicio es de 60 Ω/\square .

En una segunda realización del segundo aspecto de la invención, la resistencia laminar de la oblea de silicio es de 65 Ω/\square .

35 En una tercera realización del segundo aspecto de la invención, la resistencia laminar de la oblea de silicio es de 70 Ω/\square .

En una cuarta realización del segundo aspecto de la invención, la resistencia laminar de la oblea de silicio es de 90 Ω/\square .

En una quinta realización del segundo aspecto de la invención, la resistencia laminar de la oblea de silicio es de 95 Ω/\square .

40

REIVINDICACIONES

1. Una composición para una pasta electroconductora que comprende lo siguiente:
partículas metálicas;
un sistema de reacción inorgánico y
- 5 un vehículo orgánico;
en la que el sistema de reacción inorgánico para la composición para una pasta electroconductora comprende una composición formadora de una matriz que contiene plomo y un aditivo de óxido de telurio, en donde la composición que contiene plomo representa entre el 5 y 95% en peso del sistema de reacción inorgánico, y el aditivo de óxido de telurio representa entre el 5 y el 95% en peso del sistema de reacción inorgánico;
- 10 en donde se deniega la siguiente pasta:
una pasta que comprende lo siguiente:
85% en peso (basado en la pasta) de partículas de plata;
un sistema de reacción inorgánico que comprende 3,1% en peso (basado en la pasta) de una frita de vidrio que contiene plomo, que contiene un total de 57,55% de PbO (basado en el sistema de reacción inorgánico);
- 15 0,375% en peso (basado en la pasta) de aditivo de dióxido de telurio y
1-15% en peso (basado en la pasta) de un vehículo orgánico.
2. La composición para una pasta electroconductora según la reivindicación 1, en la que la composición formadora de una matriz que contiene plomo representa entre el 10 y el 90% en peso del sistema de reacción inorgánico, y el aditivo de óxido de telurio representa entre el 10 y 60% en peso del sistema de reacción inorgánico.
- 20 3. La composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 1-2, en la que el aditivo de óxido de telurio tiene un tamaño de partícula promedio de menos de 10 μM o menos de 1 μM .
4. La composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 1-3, en la que la composición formadora de una matriz que contiene plomo es una frita de vidrio, preferiblemente con una estructura amorfa, y también puede incorporar fases o compuestos cristalinos.
- 25 5. La composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 1-4, en la que la composición formadora de una matriz que contiene plomo comprende óxido de plomo.
6. La composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición formadora de una matriz que contiene plomo comprende entre 10 y 90% en peso, preferiblemente, 25-85% en peso de óxido de plomo.
- 30 7. La composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 1-5, en la que la composición formadora de una matriz que contiene plomo comprende entre 5 y 45% en peso, preferiblemente, 10-15% en peso de óxido de plomo.
8. La composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 1-7, en la que el sistema de reacción inorgánico tiene una relación porcentual en peso del aditivo de PbO:óxido de telurio de 95:5 a 5:95, preferiblemente, el sistema de reacción inorgánica tiene una relación porcentual en peso del aditivo de PbO:óxido de telurio de 10:1 a 1:10 y, más preferiblemente, la relación porcentual en peso del aditivo de PbO:óxido de telurio es de 5: 1 a 1: 5.
- 35 9. La composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 1-8, en donde las partículas metálicas son de plata, oro, cobre o níquel, de al menos uno de ellos.
10. La composición para una pasta electroconductora según en las reivindicaciones 1-9, en donde las partículas metálicas son de plata.
- 40 11. La composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 1-10, en la que las partículas metálicas representan aproximadamente el 50-95% en peso del contenido sólido de la pasta.
12. La composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 1-11, en la que el vehículo orgánico comprende un aglutinante, un tensioactivo, un disolvente orgánico y un agente tixotrópico.
- 45 13. La composición para una pasta electroconductora según la reivindicación 12, en la que el vehículo orgánico comprende un aglutinante que comprende al menos uno de los siguientes: una resina de etilcelulosa o fenólica, una resina acrílica, de polivinil butiral o de poliéster, resinas de policarbonato, polietileno o poliuretano o derivados de

colofonia.

- 5 14. La composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 12-13, en la que el vehículo orgánico comprende un tensioactivo que comprende al menos uno de los siguientes: óxido de polietileno, polietilenglicol, benzotriazol, ácido poli(etilenglicol) acético, ácido láurico, ácido oleico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido linólico, ácido esteárico, ácido palmítico, sales de estearato, sales de palmitato y mezclas de los mismos.
15. La composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 12-14, en la que el vehículo orgánico comprende un disolvente, que comprende al menos uno de los siguientes: carbitol, terpineol, hexilcarbitol, texanol, butilcarbitol, acetato de butilcarbitol o dimetiladipato o glicoléter.
- 10 16. La composición para una pasta electroconductora según en las reivindicaciones 12-14, en donde el aglutinante representa 1-10% en peso del vehículo orgánico, el tensioactivo representa 1-10% en peso del vehículo orgánico, el solvente orgánico representa 50-90% en peso del vehículo orgánico, y el tixótrofo representa 0,1-5% en peso del vehículo orgánico.
17. Un método para producir una célula solar aplicando una composición para una pasta electroconductora según las reivindicaciones 1-16, a una oblea de silicio y caldeando la oblea de silicio.
- 15 18. El método según la reivindicación 17, en el que la resistencia laminar de la oblea de silicio es de $60 \Omega/\square$ o $65 \Omega/\square$ o $70 \Omega/\square$ o $90 \Omega/\square$ o $95 \Omega/\square$.