

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 410**

51 Int. Cl.:
H01B 1/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09720025 .7**

96 Fecha de presentación: **11.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2250650**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2010**

54 Título: **PASTAS DE ALUMINIO Y SU USO EN LA PRODUCCIÓN DE CELDAS SOLARES DE SILICIO.**

30 Prioridad:
13.03.2008 US 36208

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.11.2011

73 Titular/es:
**E. I. du Pont de Nemours and Company
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898**

72 Inventor/es:
**YOUNG, Richard, John Sheffield;
ROSE, Michael y
PRINCE, Alistair, Graeme**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 410 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

Pastas de aluminio y su uso en la producción de celdas solares de silicio

Campo de la invención

5 La presente invención se dirige a unas pastas de aluminio, y a su uso en la producción de celdas solares de silicio, es decir, en la producción de electrodos posteriores de aluminio de celdas solares de silicio y las respectivas celdas solares de silicio.

Antecedentes técnicos de la invención

10 Una estructura convencional de una celda solar con una base de tipo p tiene un electrodo negativo que, típicamente, está en la cara anterior o cara expuesta al sol de la celda y un electrodo positivo en la cara posterior. Es bien sabido que una radiación de una longitud de onda apropiada que incide en una unión p-n de un cuerpo semiconductor sirve como fuente de energía externa para generar pares electrón-hueco en ese cuerpo. La diferencia de potencial que existe en una unión p-n provoca que los huecos y los electrones se muevan a través de la unión en direcciones opuestas, y de ese modo dan lugar al flujo de una corriente eléctrica que es capaz de suministrar energía a un circuito externo. La mayoría de las celdas solares tiene forma de una oblea de silicio que se ha metalizado, es decir, 15 que se ha provisto con contactos metálicos que son eléctricamente conductores.

20 Generalmente, durante la conformación de una celda solar de silicio, una pasta de aluminio se estampa con estarcido y se seca sobre la cara posterior de la oblea de silicio. Luego, se cuece la oblea a una temperatura por encima del punto de fusión del aluminio para formar una masa fundida de aluminio y silicio; posteriormente, durante la fase de enfriamiento, se forma una capa de silicio de crecimiento epitaxial que se dopa con aluminio. Generalmente, esta capa se denomina capa de campo superficial posterior (BSF, del inglés "Back Surface Field"), y sirve para mejorar la eficacia de la conversión de energía de la celda solar.

25 Normalmente, la mayoría de las celdas solares generadoras de energía eléctrica usadas son celdas solares de silicio. Generalmente, en la producción en masa, la corriente de proceso se encamina a conseguir una máxima simplificación y a minimizar los costes de fabricación. En particular, los electrodos se fabrican usando un método tal como la estampación con estarcido de una pasta metálica.

Más adelante, conjuntamente con la Figura 1, se describe un ejemplo de este método de producción. La Figura 1A muestra un sustrato de silicio tipo p, 10.

30 En la Figura 1B, se forma una capa de difusión de tipo n, 20, del tipo de conductividad inversa mediante la difusión térmica de fósforo (P) o similar. Normalmente, como fuente de difusión de fósforo gaseoso se usa oxocloruro de fósforo (POCl_3); otras fuentes líquidas son el ácido fosfórico y similares. En ausencia de cualquier modificación particular, la capa de difusión, 20, se forma sobre toda la superficie del sustrato de silicio, 10. La unión p-n se forma donde la concentración del dopante de tipo p iguala la concentración del dopante de tipo n; las celdas convencionales que tienen una unión p-n próxima a la cara expuesta al sol, tienen una profundidad de unión entre 0,05 y 0,5 μm .

35 Después de la formación de esta capa de difusión, se retira el vidrio superficial sobrante del resto de las superficies mediante ataque ácido con un ácido tal como el ácido fluorhídrico.

A continuación, sobre la capa de difusión de tipo n, 20, se forma un revestimiento antirreflejante (ARC), 30, hasta un espesor entre 0,05 y 0,1 μm , de la manera mostrada en la Figura 1D, mediante un procedimiento tal como, por ejemplo, la deposición química en fase vapor asistida por plasma (DQV).

40 Como se muestra en la Figura 1E, una pasta de plata de cara anterior (pasta de plata conformadora de un electrodo anterior), 500, para el electrodo anterior, se estampa con estarcido y luego se seca sobre el revestimiento antirreflejante, 30. Además, una pasta de plata o plata/aluminio de cara posterior, 70, y una pasta de aluminio, 60, se estampan luego con estarcido (o algún otro método de aplicación), y sucesivamente se secan sobre la cara posterior del sustrato. Normalmente, la pasta de plata o plata/aluminio de cara posterior se estampa con estarcido sobre el silicio, primero como dos franjas (barras de distribución) paralelas o como unos rectángulos (lengüetas) preparados para soldar unas tiras de interconexión (cintas de cobre presoldadas); luego la pasta de aluminio se estampa en las áreas desnudas con un ligero solapamiento sobre la plata o plata/aluminio de cara posterior. En algunos casos, se estampa la pasta de plata o plata/aluminio después de que se ha estampado la pasta de aluminio. Luego, típicamente, se lleva a cabo una cocción en un horno de cinta transportadora durante un periodo de 1 a 5 minutos, alcanzando la oblea una temperatura pico en el intervalo de 700 a 900°C. Los electrodos anterior y posterior se pueden cocer secuencialmente o co-cocer (cocer conjuntamente).

55 Por consiguiente, como se muestra en la Figura 1F, el aluminio fundido procedente de la pasta disuelve el silicio durante el procedimiento de cocción, y luego, al enfriarse, forma una capa eutéctica que crece epitaxialmente a partir de la base de silicio, 10, formando una capa p^+ , 40, que contiene una alta concentración del dopante de aluminio. Generalmente, esta capa se denomina capa de campo superficial posterior (BSF) y sirve para mejorar la eficacia de

la conversión de energía de la celda solar. Generalmente, en la superficie de esta capa epitaxial está presente una capa delgada de aluminio.

La pasta de aluminio se transforma mediante cocción de un estado seco, 60, en un electrodo posterior de aluminio, 61. La pasta de plata o plata/aluminio de cara posterior, 70, se cuece al mismo tiempo, convirtiéndose en un electrodo posterior de plata o plata/aluminio, 71. Durante la cocción, la línea de separación entre el aluminio de cara posterior y la plata o plata/aluminio de cara posterior adquiere el estado de una aleación, y también se conecta eléctricamente. El electrodo de aluminio supone la mayoría de la superficie del electrodo posterior, debido en parte a la necesidad de formar una capa p^+ , 40. Puesto que es imposible soldar en un electrodo de aluminio, sobre algunas partes de la cara posterior se forma un electrodo posterior de plata o plata/aluminio (a menudo, como unas barras de distribución de 2 a 6 mm de ancho) como un electrodo que sirve para interconectar las celdas solares por medio de cintas de cobre presoldadas o similares. Además, la pasta de plata de la cara anterior, 500, se sinteriza y penetra a través del revestimiento antirreflejante, 30, durante la cocción, y de ese modo puede ponerse en contacto eléctricamente con la capa de tipo n, 20. Generalmente, este tipo de procedimiento se denomina "cocción directa". Este estado de cocido directo es evidente en la capa 501 de la Figura 1F.

Un problema asociado con la pasta de aluminio es la formación de polvo y la transferencia de polvo de aluminio o de alúmina libres a otras superficies metálicas, reduciendo de ese modo la soldabilidad y la adherencia de las cintas fijadas a dicha superficie. Esto es particularmente importante cuando el procedimiento de cocción se realiza con celdas solares apiladas.

La patente US-A-2007/0079868 describe unas composiciones de película delgada de aluminio que se pueden usar en la formación de electrodos posteriores de aluminio de celdas solares de silicio. Aparte del polvo de aluminio, un medio orgánico como vehículo y una frita de vidrio como constituyente opcional, las composiciones de película delgada de aluminio comprenden dióxido de silicio amorfo como constituyente esencial. En particular, el dióxido de silicio amorfo sirve para reducir la tendencia al arqueamiento de las celdas solares de silicio.

La patente EP-1087646 describe unas pastas de aluminio que comprenden una frita de vidrio de silicato de cinc en un medio orgánico.

La patente EP-1713092 describe unas composiciones de película delgada conductoras que comprenden unas pastas de plata con aditivos de resinato de cinc.

Se ha encontrado ahora que se puede obtener composiciones de película delgada de aluminio, con un rendimiento similar o incluso mejor, cuando las composiciones de película delgada de aluminio descritas en la patente US-A-2007/0079868 comprenden ciertos componentes orgánicos de cinc, en lugar, o además, del dióxido de silicio amorfo. Con las nuevas composiciones de película delgada de aluminio se puede minimizar o incluso eliminar el problema de la formación de polvo de aluminio descrito anteriormente. El uso de dichas composiciones nuevas de película delgada de aluminio en la producción de electrodos posteriores de aluminio de celdas solares de silicio da lugar a celdas solares de silicio que presentan, no sólo una buena adherencia del campo superficial posterior de aluminio cocido con la cara posterior de la oblea de silicio, sino también un mejor rendimiento eléctrico.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a unas pastas de aluminio (composiciones de película delgada de aluminio) para uso en la conformación de electrodos posteriores de aluminio de tipo p de celdas solares de silicio. Se refiere, además, al procedimiento para la conformación y el uso de pastas de aluminio en la producción de celdas solares de silicio, y a las celdas solares de silicio mismas.

La presente invención se dirige a unas pastas de aluminio que comprenden aluminio en forma de partículas, un componente orgánico de cinc, un vehículo orgánico y, como componentes opcionales: dióxido de silicio amorfo y una o más composiciones de frita de vidrio.

La presente invención se dirige, además, a un procedimiento de conformación de una celda solar de silicio y a la celda solar de silicio misma, que utiliza una oblea de silicio que tiene una región de tipo p y una región de tipo n, y una unión p-n, que comprende: aplicar, en particular, una estampación con estarcido a una pasta de aluminio de la presente invención sobre la cara posterior de la oblea de silicio, y cocer la superficie estampada, con lo que la oblea alcanza una temperatura pico en el intervalo de 700 a 900°C.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra, a modo de ejemplo, la fabricación de una celda solar de silicio.

A continuación se explican las referencias numéricas mostradas en la Figura 1.

- 10: oblea de silicio de tipo p,
- 20: capa de difusión de tipo n,

- 30: revestimiento antirreflejante, por ejemplo, de SiN_x , TiO_x , SiO_x ,
- 40: capa p^+ (campo superficial posterior, BSF),
- 60: pasta de aluminio conformada sobre la cara posterior,
- 61: electrodo posterior de aluminio (obtenido cociendo una pasta de aluminio de cara posterior),
- 5 70: pasta de plata o plata/aluminio conformada sobre la cara posterior,
- 71: electrodo posterior de plata o plata/aluminio (obtenido cociendo una pasta de plata o plata/aluminio de cara posterior),
- 500: pasta de plata conformada sobre la cara anterior,
- 501: electrodo anterior de plata (obtenido cociendo una pasta de plata de cara anterior).

10 Las Figuras 2A-D explican el procedimiento de fabricación para fabricar una celda solar de silicio que usa una pasta de aluminio electroconductora de la presente invención. A continuación se explican las referencias numéricas mostradas en la Figura 2.

- 102: sustrato de silicio (oblea de silicio),
- 104: electrodo de la cara de la superficie receptora de la luz,
- 15 106: composición de pasta para el electrodo primero,
- 108: pasta electroconductora para el electrodo segundo,
- 110: electrodo primero,
- 112: electrodo segundo.

Descripción detallada de la invención

20 Las pastas de aluminio de la presente invención comprenden aluminio en forma de partículas, un componente orgánico de cinc, un vehículo orgánico (medio orgánico) y, en una realización, también una o más fritas de vidrio.

El aluminio en forma de partículas puede comprender aluminio o una aleación de aluminio con uno o más metales distintos como, por ejemplo, cinc, estaño, plata y magnesio. En el caso de las aleaciones de aluminio, el contenido de aluminio es, por ejemplo, 99,7 a menos de 100% en peso. El aluminio en forma de partículas puede comprender 25 partículas de aluminio de varias formas; por ejemplo, escamas de aluminio, polvo de aluminio de forma esférica, polvo de aluminio en forma nodular (de forma irregular) o cualquiera de sus combinaciones. En una realización, el aluminio en forma de partículas está en forma de polvo de aluminio. El polvo de aluminio presenta un tamaño medio de partículas (diámetro medio de partículas) determinado por medio de dispersión de láser de, por ejemplo, 4 a 10 μm . El aluminio en forma de partículas puede estar presente en las pastas de aluminio de la presente invención en una proporción de 50 a 80% en peso, o, en una realización, 70 a 75% en peso, basado en la composición total de la 30 pasta de aluminio.

En la presente descripción y las reivindicaciones, se usa la expresión "composición total de la pasta de aluminio". Se ha de entender por ella la composición de la pasta de aluminio conforme se suministra al usuario o cliente.

35 Todas las afirmaciones hechas en la presente descripción y las reivindicaciones, en relación con los tamaños medios de partículas, se refieren a los tamaños medios de partículas de los materiales importantes como están presentes en la composición de pasta de aluminio conforme se suministra al usuario o cliente.

El aluminio en forma de partículas presente en las pastas de aluminio puede estar acompañado por otro(s) metal(es) en forma de partículas, tal(es) como, por ejemplo, polvos de plata o de aleaciones de plata. La proporción de tal(es) 40 otro(s) metal(es) en forma de partículas es, por ejemplo, 0 a 10% en peso, basado en el total de aluminio en forma de partículas más el(los) metal(es) en forma de partículas.

Las pastas de aluminio de la presente invención comprenden un componente orgánico de cinc; en una realización, el componente orgánico de cinc puede ser un componente orgánico de cinc líquido. La expresión "componente orgánico de cinc" se refiere aquí a compuestos orgánicos de cinc sólidos y a componentes orgánicos de cinc 45 líquidos. La expresión "componente orgánico de cinc líquido" indica una solución de uno o más componentes orgánicos de cinc en un(os) solvente(s), o, en una realización, uno o más compuestos orgánicos de cinc líquidos mismos.

En una realización no limitativa, el componente orgánico de cinc de las pastas de aluminio de la presente invención no contiene sustancialmente cinc metálico no oxidado; en una realización adicional, más del 90% del componente orgánico de cinc puede no contener cinc metálico no oxidado; en una realización adicional, más del 95%, 97% ó 50 99% del componente orgánico de cinc puede no contener cinc metálico no oxidado. En una realización, el componente orgánico de cinc puede no contener cinc metálico no oxidado.

En el contexto de la presente invención, la expresión "compuesto orgánico de cinc" incluye los compuestos de cinc tales que comprenden al menos un resto orgánico en la molécula. Los compuestos orgánicos de cinc son estables o esencialmente estables, por ejemplo, en presencia de oxígeno atmosférico o aire húmedo, bajo las condiciones reinantes durante la preparación, almacenamiento y aplicación de las pastas de aluminio de la presente invención. Lo mismo es cierto bajo las condiciones de aplicación, en particular, bajo las condiciones reinantes durante la 55 estampación con estarcido de las pastas de aluminio sobre la cara posterior de las obleas de silicio. Sin embargo,

5 durante la cocción de las pastas de aluminio, la parte orgánica de los compuestos orgánicos de cinc se retira, o se retira esencialmente, por ejemplo, se quema y/o se carboniza. En una realización, los compuestos orgánicos de cinc como tales tienen un contenido de cinc en el intervalo de 15 a 30% en peso. Los compuestos orgánicos de cinc pueden comprender compuestos orgánicos de cinc covalentes; en particular, pueden comprender compuestos de una sal orgánica de cinc. Los ejemplos de compuestos de una sal orgánica de cinc adecuados incluyen, en particular, los resinosos de cinc (sales de cinc de resinas ácidas, en particular, resinas con grupos carboxilo) y los carboxilatos de cinc (sales de cinc de un ácido carboxílico). En una realización, el compuesto orgánico de cinc puede ser el neodecanoato de cinc, que es líquido a temperatura ambiente. El neodecanoato de cinc está disponible comercialmente, por ejemplo, en Shepherd Chemical Company. En el caso de los compuestos orgánicos de cinc líquidos, tales como el neodecanoato de cinc, se puede(n) usar el(los) compuesto(s) orgánico(s) de cinc líquido(s) no disuelto(s) mismo(s) cuando se preparan las pastas de aluminio de la presente invención; el neodecanoato de cinc puede formar el componente orgánico de cinc líquido.

10 El componente orgánico de cinc puede estar presente en las pastas de aluminio de la presente invención en una proporción que corresponde a una contribución de cinc de 0,05 a 0,6% en peso, o, en una realización, 0,1 a 0,25% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio. En el caso del neodecanoato de cinc, su proporción en las pastas de aluminio puede estar en el intervalo de 0,5 a 3,0% en peso, o, en una realización, 0,5 a 1,2% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio.

15 En una realización, las pastas de aluminio de la presente invención comprenden al menos una composición de frita de vidrio como aglutinante inorgánico. Las composiciones de frita de vidrio pueden contener PbO; en una realización, las composiciones de frita de vidrio pueden no contener plomo. Las composiciones de frita de vidrio pueden comprender aquellas composiciones que al cocer experimentan una recristalización o una separación de fases y liberan una frita con una fase separada que tiene un punto de ablandamiento menor que el punto de ablandamiento original.

20 El punto de ablandamiento (original) (temperatura de transición vítrea, determinada mediante análisis térmico diferencial, ATD, a una velocidad de calentamiento de 10K/min) de las composiciones de frita de vidrio puede estar en el intervalo de 325 a 600°C.

25 Las fritas de vidrio presentan unos tamaños medios de partículas (diámetros medios de partículas) determinados por medio de dispersión de láser de, por ejemplo, 2 a 20 µm. En el caso de las pastas de aluminio que comprenden una(s) frita(s) de vidrio, el contenido de frita(s) de vidrio puede ser 0,01 a 5% en peso, o, en una realización, 0,1 a 2% en peso, o, en una realización adicional, 0,2 a 1,25% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio.

30 Algunas de las fritas de vidrio útiles en las pastas de aluminio son convencionales en la técnica. Algunos ejemplos incluyen los vidrios de borosilicato y aluminosilicato. Los ejemplos incluyen además las combinaciones de óxidos tales como: B₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, CdO, CaO, BaO, ZnO, Na₂O, Li₂O, PbO y ZrO₂, que se pueden usar independientemente o en combinación para formar aglutinantes de vidrio.

35 Las fritas de vidrio convencionales pueden ser las fritas de borosilicato, tales como las fritas de borosilicato de plomo, bismuto, cadmio, bario, calcio u otras fritas de borosilicato de un metal alcalinotérreo. La preparación de tales fritas de vidrio es muy conocida y consiste, por ejemplo, en fundir conjuntamente los constituyentes del vidrio en forma de óxidos de los constituyentes, y verter en agua tal composición fundida para formar la frita. Desde luego, los ingredientes de la carga pueden ser cualquiera de los compuestos que producen los óxidos deseados bajo las condiciones usuales de la producción de fritas. Por ejemplo, el óxido bórico se obtiene a partir de ácido bórico, el dióxido de silicio se produce a partir de sílex, el óxido de bario se produce a partir de carbonato de bario, etc.

40 El vidrio se puede moler en un molino de bolas con agua o con un líquido inerte de baja viscosidad, un líquido orgánico de bajo punto de ebullición, para reducir el tamaño de partículas de la frita y obtener una frita de tamaño sustancialmente uniforme. Luego, se puede sedimentar en agua o en dicho líquido orgánico, para separar los finos, y el fluido sobrante que contiene los finos se puede retirar. También se pueden usar otros métodos de clasificación.

45 Los vidrios se preparan mediante técnicas convencionales de fabricación de vidrio, mezclando los componentes deseados en las proporciones deseadas y calentando la mezcla para formar una masa fundida. Como es bien sabido en la técnica, el calentamiento se debe realizar hasta una temperatura pico y durante un tiempo, de tal modo que la masa fundida se vuelva enteramente líquida y homogénea.

50 Las pastas de aluminio de la presente invención pueden comprender dióxido de silicio amorfo. El dióxido de silicio amorfo es un polvo finamente dividido. En una realización, puede tener un tamaño medio de partículas (diámetro medio de partículas) determinado por medio de dispersión de láser de, por ejemplo, 5 a 100 nm. Particularmente, este comprende una sílice producida sintéticamente, por ejemplo, sílice pirogénica o sílice producida mediante precipitación. Tales sílices son suministradas por varios productores en una amplia variedad de tipos.

55 En el caso de que las pastas de aluminio de la presente invención comprendan dióxido de silicio amorfo, este último puede estar presente en las pastas de aluminio en una proporción de, por ejemplo, por encima de 0 a 0,5% en peso,

por ejemplo, 0,01 a 0,5% en peso, o, en una realización, 0,05 a 0,1% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio.

Las pastas de aluminio de la presente invención comprenden un vehículo orgánico. Como vehículo orgánico se puede usar una amplia variedad de materiales viscosos inertes. El vehículo orgánico puede ser aquel en el que los constituyentes en forma de partículas (aluminio en forma de partículas, dióxido de silicio amorfo si hay, frita de vidrio si hay) son dispersables con un grado adecuado de estabilidad. Las propiedades, en particular las propiedades reológicas, del vehículo orgánico pueden ser tales que confieran a la composición de pasta de aluminio unas buenas propiedades de aplicación, incluidas una dispersión estable de los sólidos insolubles, una viscosidad y una tixotropía apropiadas para su aplicación, en particular para su estampación con estarcido, una humectabilidad apropiada del sustrato de oblea de silicio y de los sólidos de la pasta, una buena velocidad de secado y unas buenas propiedades de cocción. El vehículo orgánico usado en las pastas de aluminio de la presente invención puede ser un líquido inerte no acuoso. El vehículo orgánico puede ser un solvente orgánico o una mezcla de un solvente orgánico; en una realización, el vehículo orgánico puede ser una solución de un(os) polímero(s) orgánico(s) en un(os) solvente(s) orgánico(s). En una realización, el polímero usado para este propósito puede ser la celulosa de etilo. Otros ejemplos de polímeros que se pueden usar, solos o en combinación, incluyen la celulosa de etilhidroxietilo, la colofonia de madera, las resinas fenólicas y los poli(metacrilatos) de alcoholes inferiores. Los ejemplos de solventes orgánicos adecuados comprenden los ésteres de alcohol y los terpenos, tales como el alfa o el beta-terpineol o sus mezclas con otros solventes, tales como queroseno, dibutilftalato, dietilenglicol butil éter, acetato de dietilenglicol butil éter, hexilenglicol y alcoholes de elevado punto de ebullición. Además, en el vehículo orgánico se pueden incluir solventes orgánicos volátiles para fomentar un endurecimiento rápido después de la aplicación de la pasta de aluminio sobre la cara posterior de la oblea de silicio. Para obtener las exigencias de viscosidad y volatilidad deseadas se pueden formular varias combinaciones de estos y de otros solventes.

El contenido de solvente orgánico en las pastas de aluminio de la presente invención puede estar en el intervalo de 5 a 25% en peso, o, en una realización, 10 a 20% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio. Las cantidades 5 a 25% en peso incluyen una posible contribución de un solvente orgánico procedente de un componente orgánico de cinc líquido.

El(los) polímero(s) orgánico(s) puede(n) estar presente(s) en el vehículo orgánico en una proporción en el intervalo de 0 a 20% en peso, o, en una realización, 5 a 10% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio.

Las pastas de aluminio de la presente invención pueden comprender uno o más aditivos orgánicos, por ejemplo, tensioactivos, espesantes, modificadores reológicos y estabilizantes. El(los) aditivo(s) orgánico(s) puede(n) ser parte del vehículo orgánico. Sin embargo, también es posible añadir separadamente el(los) aditivo(s) orgánico(s) cuando se preparan las pastas de aluminio. El(los) aditivo(s) orgánico(s) puede(n) estar presente(s) en las pastas de aluminio de la presente invención en una proporción total de, por ejemplo, 0 a 10% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio.

El contenido de vehículo orgánico en las pastas de aluminio de la presente invención puede depender del método de aplicación de la pasta y de la clase de vehículo orgánico usado, y puede variar. En una realización, puede ser de 20 a 45% en peso, o, en una realización, puede estar en el intervalo de 22 a 35% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio. Las cantidades 20 a 45% en peso incluyen un(os) solvente(s) orgánico(s), un(os) posible(s) polímero(s) orgánico(s) y un(os) posible(s) aditivo(s).

En una realización, las pastas de aluminio de la presente invención comprenden:

70 a 75% en peso de aluminio en forma de partículas,
 un(os) componente(s) orgánico(s) de cinc en una proporción correspondiente a una contribución de cinc de
 0,1 a 0,25% en peso, en particular, 0,5 a 1,2% en peso de neodecanoato de cinc,
 0,2 a 1,25% en peso de una o más fritas de vidrio,
 0 a 0,5% en peso de dióxido de silicio amorfo,
 10 a 20% en peso de uno o más solventes orgánicos,
 5 a 10% en peso de uno o más polímeros orgánicos, y
 0 a 5% en peso de uno o más aditivos orgánicos.

Las pastas de aluminio de la presente invención son composiciones viscosas que se pueden preparar mediante mezclado mecánico del aluminio en forma de partículas, el componente orgánico de cinc, la(s) composición(es) de frita opcional(es) y el dióxido de silicio amorfo opcional con el vehículo orgánico. En una realización, se puede usar el método de fabricación de mezclado en polvo, una técnica de dispersión que es equivalente a la tradicional molienda con rodillos; también se puede usar la molienda con rodillos u otra técnica de mezclado.

Las pastas de aluminio de la presente invención se pueden usar en la fabricación de electrodos posteriores de aluminio de celdas solares de silicio, o respectivamente en la fabricación de celdas solares de silicio. La fabricación se puede realizar mediante la aplicación de pastas de aluminio en la cara posterior de unas obleas de silicio, es decir, en las partes superficiales de las mismas que están o no recubiertas por otras pastas metálicas de cara posterior, como, en particular, las pastas de plata o plata/aluminio de cara posterior. Las obleas de silicio pueden

comprender silicio monocristalino o policristalino. En una realización, las obleas de silicio pueden tener una superficie de 100 a 250 cm² y un espesor de 180 a 300 µm. Sin embargo, las pastas de aluminio de la presente invención se pueden usar satisfactoriamente incluso para la producción de electrodos posteriores de aluminio sobre la cara posterior de unas obleas de silicio que sean más grandes y/o que tengan un espesor menor, por ejemplo, 5 unas obleas de silicio que tienen un espesor por debajo de 180 µm, en particular en el intervalo de 140 a menos de 180 µm, y/o una superficie en el intervalo de por encima de 250 a 400 cm².

Las pastas de aluminio se aplican con un espesor de película seca de, por ejemplo, 15 a 60 µm. El método de aplicación de la pasta de aluminio puede ser el de estampación, por ejemplo, la estampación con tampón de silicona, o, en una realización, la estampación con estarcido. La viscosidad de aplicación de las pastas de aluminio de la presente invención puede ser 20 a 200 Pa·s, cuando se mide con una velocidad del vástago de 10 rpm y 25°C, mediante una vasija auxiliar, usando un viscosímetro Brookfield HBT y un vástago número 14.

Después de la aplicación de las pastas de aluminio en la cara posterior de las obleas de silicio, éstas se pueden secar, por ejemplo, durante un periodo de 1 a 100 minutos, alcanzando las obleas una temperatura pico en el intervalo de 100 a 300°C. El secado se puede llevar a cabo haciendo uso de, por ejemplo, unos secadores de cinta transportadora, rotativos o estacionarios, en particular, unos secadores de cinta transportadora por IR (infrarrojos).

Después de su aplicación o, en una realización, después de su aplicación y secado, las pastas de aluminio de la presente invención se cuecen para formar unos electrodos posteriores de aluminio. La cocción se puede realizar, por ejemplo, durante un periodo de 1 a 5 minutos, alcanzando las obleas una temperatura pico en el intervalo de 700 a 900°C. La cocción se puede llevar a cabo haciendo uso de, por ejemplo, unos hornos de cinta transportadora simples o multizona, en particular unos hornos de cinta transportadora por IR multizona. La cocción se produce en presencia de oxígeno, en particular, en presencia de aire. Durante la cocción se puede retirar la sustancia orgánica, que incluye el material orgánico no volátil y la parte orgánica no evaporada durante la posible etapa de secado, es decir, se quema y/o se carboniza, en particular, se quema. La sustancia orgánica retirada durante la cocción incluye el(los) solvente(s) orgánico(s), el(los) posible(s) polímero(s) orgánico(s), el(los) posible(s) aditivo(s) orgánico(s) y los restos orgánicos del uno o más compuestos orgánicos de cinc. El cinc puede permanecer como óxido de cinc después de la cocción. En el caso de que las pastas de aluminio comprendan una(s) fritas de vidrio, puede haber un procedimiento adicional que tiene lugar durante la cocción denominado sinterización de la(s) fritas de vidrio. La cocción se puede realizar según la llamada co-cocción, conjuntamente con las pastas metálicas adicionales que se han aplicado a la oblea de silicio, es decir, las pastas metálicas de cara anterior y/o de cara posterior que se han aplicado para conformar unos electrodos de cara anterior y/o de cara posterior sobre la superficie de las obleas durante el procedimiento de cocción. Una realización incluye unas pastas de plata de cara anterior y unas pastas de plata o plata/aluminio de cara posterior.

A continuación, con referencia a la Figura 2, se explica un ejemplo no limitativo en el que se prepara una celda solar de silicio usando una pasta de aluminio de la presente invención.

Primero, se prepara un sustrato 102 de oblea de silicio. Sobre la cara receptora de luz (superficie de la cara anterior) de la oblea de silicio, normalmente con la unión p-n próxima a la superficie, se instalan unos electrodos 104 de cara anterior (por ejemplo, unos electrodos compuestos principalmente por plata) (Figura 2A). Sobre la cara posterior de la oblea de silicio se pulveriza una pasta electroconductora de plata o plata/aluminio (por ejemplo, PV202 o PV502 o PV583 o PV581, disponibles comercialmente en E.I. Du Pont de Nemours and Company) para conformar, bien unas barras de distribución o bien unas lengüetas para permitir la interconexión con otras celdas solares dispuestas en una configuración eléctrica paralela. Sobre la cara posterior de la oblea de silicio, una nueva pasta de aluminio de la presente invención usada como electrodo de cara posterior (o contacto de tipo p) para una celda solar, 106, se pulveriza mediante estampación con estarcido usando un patrón que permite un ligero solapamiento con la pasta de plata o plata/aluminio referida antes, etc., y luego se seca (Figura 2B). El secado de las pastas se realiza, por ejemplo, en un secador de cinta transportadora de IR durante un periodo de 1 a 10 minutos, alcanzando la oblea una temperatura pico de 100 a 300°C. Además, la pasta de aluminio puede tener un espesor de película seca de 15 a 60 µm, y el espesor de la pasta de plata o plata/aluminio puede ser 15 a 30 µm. Además, la parte solapada de la pasta de aluminio y la pasta de plata o plata/aluminio puede ser aproximadamente 0,5 a 2,5 mm.

A continuación, el sustrato obtenido se cuece, por ejemplo, en un horno de cinta transportadora durante un periodo de 1 a 5 minutos, alcanzando la oblea una temperatura pico de 700 a 900°C, de modo que se obtiene la celda solar de silicio deseada (Figura 2D). A partir de la pasta de aluminio se forma un electrodo, 110, en el que se ha cocido dicha pasta para retirar la sustancia orgánica y, en el caso de que la pasta de aluminio comprenda una fritas de vidrio, sinterizar esta última.

La celda solar de silicio obtenida usando la pasta de aluminio de la presente invención, como se muestra en la Figura 2D, tiene unos electrodos 104 sobre la cara (superficie) receptora de luz del sustrato de silicio 102, unos electrodos de aluminio 110 compuestos principalmente por aluminio y unos electrodos de plata o plata/aluminio 112 compuestos principalmente por plata y aluminio (conformados mediante la cocción de una pasta 108 de plata o plata/aluminio), sobre la cara posterior.

Ejemplos

Los ejemplos citados aquí se refieren a pastas de metalización de película delgada cocidas sobre celdas solares convencionales que tienen un revestimiento antirreflejante de nitruro de silicio y un conductor de plata de cara anterior de película delgada de contacto tipo n.

- 5 La presente invención se puede aplicar en un amplio intervalo de dispositivos semiconductores, aunque es especialmente eficaz en elementos receptores de luz, tales como fotodiodos y celdas solares. La argumentación que sigue describe cómo se conforma una celda solar utilizando la(s) composición(es) de la presente invención y cómo se ensaya para sus propiedades tecnológicas.

(1) Fabricación de una celda solar

- 10 Se conformó una celda solar de la siguiente manera:

15 (i) Sobre la cara posterior de un sustrato de Si (una oblea de silicio microcristalino con un espesor de 200 μm , de 243 cm^2 de superficie, silicio en masa de tipo p (boro), con un emisor de POCl_3 difuso de tipo n, superficie texturizada con ácido, revestimiento antirreflejante (ARC) de SiN_x sobre el emisor de la oblea, aplicado mediante DQV) con un electrodo de plata de 20 μm de espesor sobre la superficie anterior (PV145 Ag, composición disponible comercialmente en E.I. Du Pont de Nemours and Company), una pasta de Ag/Al (PV202, una composición de Ag/Al disponible comercialmente en E.I. Du Pont de Nemours and Company) se estampó y se secó como unas barras de distribución de 5 mm de ancho. Luego, la pasta de aluminio para el electrodo de cara posterior de la celda solar se estampó con estarcido en una película seca de 30 μm de espesor que proporcionaba, en ambos bordes, un solapamiento de 1 mm de la película de aluminio con la barra de distribución de Ag/Al para asegurar la continuidad eléctrica. La pasta de aluminio estampada con estarcido se secó antes de la cocción.

20 Las pastas de aluminio del ejemplo comprendían 72% en peso de polvo de aluminio atomizado con aire (tamaño medio de partículas: 6 μm), 26% en peso de un vehículo orgánico de unas resinas polimeras y unos solventes orgánicos, 0,07% en peso de sílice amorfa. Las pastas de aluminio de los ejemplos A a D (según la invención) comprendían unas adiciones de neodecanoato de cinc en el intervalo de 0,7 a 1,5% en peso, en tanto que la pasta de aluminio del ejemplo de control (ejemplo comparativo) no comprendía una adición de compuestos orgánicos de cinc.

25 (ii) Luego, las obleas estampadas se cocieron en un horno Centrotherm con una velocidad de cinta transportadora de 3.000 mm/min con unas zonas de temperatura definidas como zona 1 = 450°C, zona 2 = 520°C, zona 3 = 570°C y la zona final fijada en 950°C; de este modo las obleas alcanzaron una temperatura pico de 850°C. Después de la cocción, las obleas metalizadas se convirtieron en dispositivos fotovoltaicos funcionales.

Se tomó la medida del rendimiento eléctrico y de la adherencia después de la cocción.

(2) Procedimientos de ensayo

Eficacia

35 Las celdas solares, conformadas de acuerdo con el método descrito antes, se pusieron en un aparato comercial de medida I-V (suministrado por EETS Ltd.) con el propósito de medir las eficacias de la conversión de luz. La lámpara del aparato de medida I-V simulaba una luz solar de una intensidad conocida (aproximadamente 1.000 W/m^2) e iluminaba el emisor de la celda. Posteriormente, las metalizaciones estampadas sobre las celdas cocidas se pusieron en contacto con cuatro sondas eléctricas. Para calcular la curva de respuesta I-V, se midió la corriente fotoeléctrica (Voc, voltaje a circuito abierto; Isc, corriente de cortocircuito) generada por las celdas solares sobre una determinada disposición de resistencias. Posteriormente, a partir de la curva de respuesta I-V se obtuvieron los valores del factor de llenado (FF) y de la eficacia (Ef).

Adherencia después de la cocción

45 Con el fin de medir la resistencia cohesiva de las metalizaciones de Al, se determinó la cantidad de material retirado de la superficie de la oblea cocida usando un ensayo de desprendimiento. Con este fin, se aplicó una capa transparente de cinta adhesiva, y posteriormente se desprendió. La adherencia que figura en la Tabla 1 representa el aumento de la adherencia de la pasta, con el aumento correspondiente del contenido de cinc orgánico de la composición. La resistencia al desprendimiento de las pastas del ejemplo se puede mejorar aún más con la adición de una frita de vidrio.

50 Los ejemplos A a D citados en la Tabla 1 representan las propiedades eléctricas de las pastas de aluminio, en función del contenido de cinc orgánico, en comparación con la composición estándar sin el aditivo orgánico de cinc (control). Los datos de la Tabla 1 confirman que el rendimiento eléctrico de las celdas solares fabricadas usando las pastas de aluminio según los ejemplos A a D mejora significativamente cuando se compara con la celda solar

ES 2 369 410 T3

fabricada con la pasta según el ejemplo de control. También se muestra que se mejora la adherencia de la capa de película delgada Al-BSF.

Tabla 1

Ejemplo	% en peso de cinc orgánico	% en peso de frita de vidrio	Voc (mV)	Isc (A)	Ef (%)	FF (%)	Adherencia (%)
Control	0,0	0,0	606,0	6,89	11,85	68,74	15
A	0,7	0,0	610,5	6,9	12,14	71,68	60
B	1,2	0,0	610,5	6,94	12,47	73,95	70
C	1,5	0,0	607,0	6,97	12,28	70,79	80
D	1,0	0,5	608,5	6,9	12,34	73,2	98

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Unas pastas de aluminio, que comprenden aluminio en forma de partículas, un componente orgánico de cinc y un vehículo orgánico que comprende un(os) solvente(s) orgánico(s).
- 5 2.- Las pastas de aluminio de la reivindicación 1, que comprenden adicionalmente una o más fritas de vidrio en una proporción total de 0,01 a 5% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio.
- 3.- Las pastas de aluminio de la reivindicación 1 ó 2, que comprenden adicionalmente dióxido de silicio amorfo en una proporción situada por encima de 0 a 0,5% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio.
- 4.- Las pastas de aluminio de la reivindicación 1, 2 ó 3, en las que el aluminio en forma de partículas está presente en una proporción de 50 a 80% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio.
- 10 5.- Las pastas de aluminio de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que el componente orgánico de cinc se selecciona del grupo consistente en un compuesto orgánico de cinc sólido, una combinación de dos o más compuestos orgánicos de cinc sólidos, un compuesto orgánico de cinc líquido, una combinación de dos o más compuestos orgánicos de cinc líquidos, una combinación de unos compuestos orgánicos de cinc sólidos y líquidos y una solución de uno o más compuestos orgánicos de cinc en un(os) solvente(s) orgánico(s).
- 15 6.- Las pastas de aluminio de la reivindicación 5, en las que el componente orgánico de cinc está presente en una proporción que corresponde a una contribución de cinc de 0,05 a 0,6% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio.
- 7.- Las pastas de aluminio de la reivindicación 5, en las que el(los) compuesto(s) orgánico(s) de cinc es(son) un(os) compuesto(s) de una sal orgánica de cinc seleccionado(s) del grupo consistente en resيناتos de cinc y carboxilatos de cinc.
- 20 8.- Las pastas de aluminio de la reivindicación 5, en las que el componente orgánico de cinc es neodecanoato de cinc estando presente en una proporción de 0,5 a 3,0% en peso, basado en la composición total de la pasta de aluminio.
- 9.- Las pastas de aluminio de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que el vehículo orgánico comprende además un(os) polímero(s) orgánico(s) y/o un(os) aditivo(s) orgánico(s).
- 25 10.- Un procedimiento de conformación de una celda solar de silicio, que comprende las etapas de:
- (i) aplicar una pasta de aluminio de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes sobre la cara posterior de una oblea de silicio que tiene una región de tipo p, una región de tipo n y una unión p-n, y
- (ii) cocer la superficie provista con la pasta de aluminio, con lo que la oblea alcanza una temperatura pico de 700 a 900°C.
- 30 11.- El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la aplicación de la pasta de aluminio se realiza mediante estampación.
- 12.- El procedimiento de la reivindicación 10 u 11, en el que la cocción se realiza por co-cocción conjuntamente con las otras pastas metálicas de cara anterior y/o de cara posterior que se han aplicado a la oblea de silicio para conformar allí durante la cocción unos electrodos en la cara anterior y/o en la cara posterior.
- 35 13.- Unas celdas solares de silicio fabricadas mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.
- 14.- Una celda solar de silicio, que comprende un electrodo posterior de aluminio, en la que el electrodo posterior de aluminio se produce haciendo uso de una pasta de aluminio de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 40 15.- La celda solar de silicio de la reivindicación 14, que comprende además una oblea de silicio.

FIG. 1A



FIG. 1B

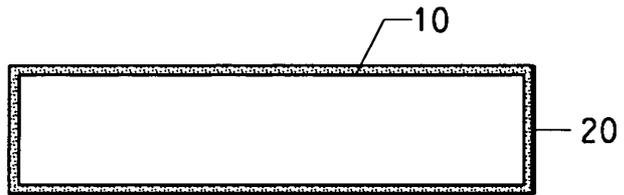


FIG. 1C



FIG. 1D

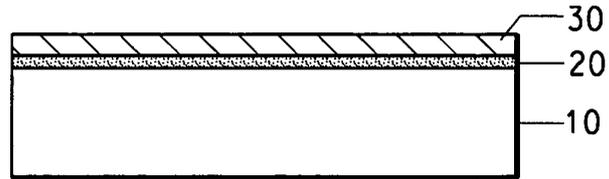


FIG. 1E

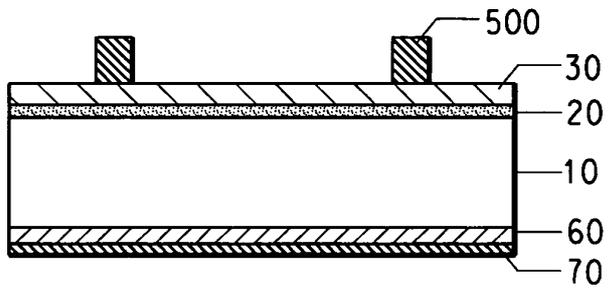
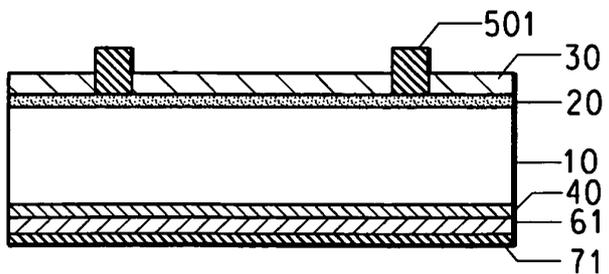


FIG. 1F



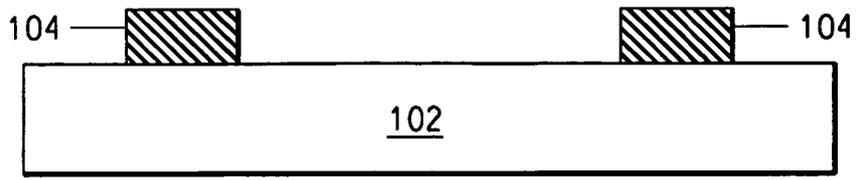


FIG. 2A

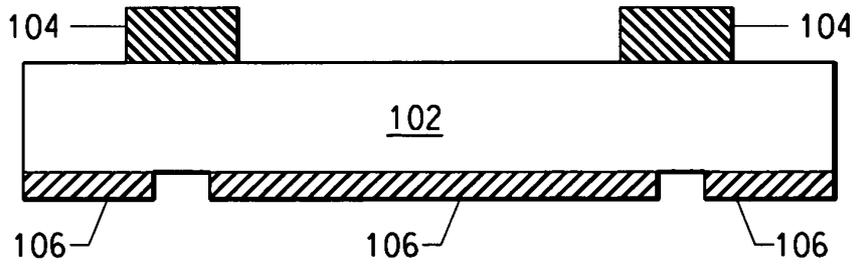


FIG. 2B

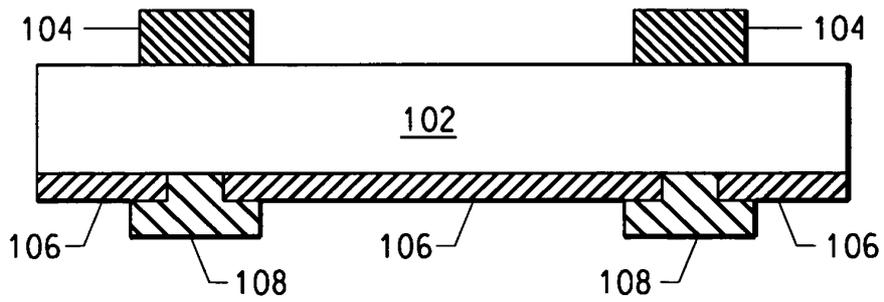


FIG. 2C

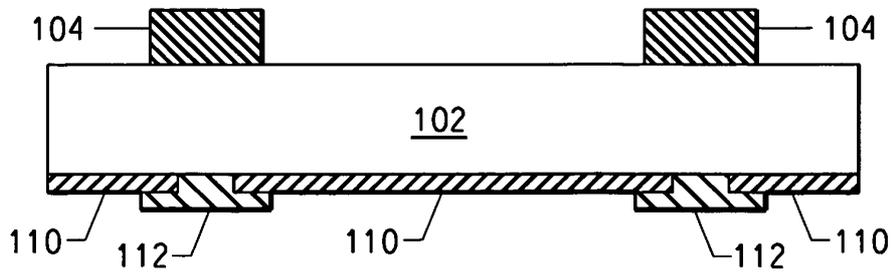


FIG. 2D