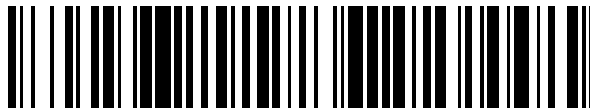


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 615**

51 Int. Cl.:

**H01B 1/22** (2006.01)  
**C03C 8/10** (2006.01)  
**C03C 8/12** (2006.01)  
**C03C 8/16** (2006.01)  
**H01L 31/0224** (2006.01)  
**H01L 31/18** (2006.01)  
**C03C 8/18** (2006.01)  
**H05K 1/09** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2009 E 09755759 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2294586**

54 Título: **Composiciones conductoras y procedimientos para uso en la fabricación de dispositivos semiconductores**

30 Prioridad:

**30.05.2008 US 57348**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.10.2013**

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY  
(100.0%)  
1007 Market Street  
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**LAUDISIO, GIOVANNA;  
OLLIVIER, PATRICIA J.;  
ROSE, MICHAEL;  
SMITH, JEROME DAVID y  
YOUNG, RICHARD**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 427 615 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**

Composiciones conductoras y procedimientos para uso en la fabricación de dispositivos semiconductores

**Campo de la invención**

5 Las realizaciones de la invención se refieren a un dispositivo semiconductor de silicio, y a una pasta conductora para uso en la parte frontal de un dispositivo de celda solar.

**Antecedentes técnicos de la invención**

10 Una estructura de celda solar convencional con una base de tipo p tiene un electrodo negativo que está típicamente en el lado frontal o lado del sol de la celda y un electrodo positivo en el lado posterior. Es bien conocido que la radiación de una longitud de onda apropiada que incide sobre una unión p-n de un cuerpo semiconductor sirve como fuente de energía externa para generar pares hueco-electrón en ese cuerpo. Debido a la diferencia de potencial que existe en una unión p-n, los huecos y los electrones se mueven a través de la unión en sentidos opuestos y por ello da lugar al flujo de una corriente eléctrica que es capaz de suministrar energía a un circuito externo. La mayor parte de las celdas solares son de la forma de una oblea de silicio que ha sido metalizada, es decir, provista de contactos metálicos que son eléctricamente conductores.

15 El electrodo de la celda solar se forma usualmente aplicando una pasta conductora sobre un sustrato y cociéndolo. La pasta conductora se aplica sobre la superficie de la celda solar y la pasta se cuece para sinterizarla. La pasta típicamente contiene (a) polvo conductor tal como plata o aluminio, (b) fritas de vidrio como aglomerante inorgánico, (c) medio orgánico y (d) aditivo opcional. El documento US7494607 describe medios orgánicos convencionales que incluyen etilhidroxietilcelulosa, colofonia de madera, mezclas de etilcelulosa y resinas fenólicas, polimetacrilatos y alcoholes inferiores, éter monobutílico de monoacetato de etilenglicol, éster-alcoholes y terpenos tales como alfa- o beta-terpineol o sus mezclas con otros disolvente tales como queroseno, ftalato de dibutilo, butilcarbitol, acetato de butilcarbitol, hexilenglicol y alcoholes de alto punto de ebullición y éster-alcoholes.

20 El documento EP 0713357 describe una pasta de película gruesa para uso en la formación de un conductor, una resistencia, un aislante, un protector o similares en un sustrato de cableado cerámico.

25 El documento US2006/0231800 describe una composición conductora de película gruesa que comprende partículas de plata eléctricamente conductoras, un aditivo que contiene manganeso y fritas de vidrio, dispersos en un medio orgánico.

30 Aunque existen varios métodos y composiciones para formar celdas solares, se necesitan composiciones, estructuras y dispositivos que tengan rendimiento eléctrico, propiedades de adhesión, y métodos de fabricación mejorados.

**Sumario de la invención**

Una realización de la presente invención se refiere a una composición conductora de película gruesa que comprende:

- (a) uno o más polvos eléctricamente conductores;
- 35 (b) una o más fritas de vidrio; dispersos en
- (c) medio orgánico seleccionado del grupo que consiste en: adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo), éster dibásico, tallato de epoxi, y éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada.

40 En un aspecto de la realización, la fritas de vidrio puede comprender, basado en el porcentaje en peso de la composición de vidrio total: SiO<sub>2</sub> 1-36, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-7, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,5-19, PbO 20-83, ZnO 0-42, CuO 0-4, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-35, ZrO<sub>2</sub> 0-8, TiO<sub>2</sub> 0-7, PbF<sub>2</sub> 3-34.

45 En una realización, la composición puede comprender adicionalmente un aditivo. En un aspecto, el aditivo puede ser un aditivo de metal/óxido metálico seleccionado de (a) un metal en el que dicho metal se selecciona de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr, (b) un óxido metálico de uno o más de los metales seleccionados de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr; (c) cualquier compuesto que puede generar los óxidos metálicos de (b) al cocer; y (d) sus mezclas. En un aspecto de la realización, el aditivo que contiene Zn es ZnO.

50 Una realización de la invención se refiere a una estructura, en la que la estructura comprende la composición de película gruesa y un sustrato. El sustrato puede ser una o más capas aislantes. El sustrato puede ser uno o más sustratos semiconductores. En un aspecto, la composición de película gruesa se puede formar sobre la una o más capas aislantes. En un aspecto, la una o más capas aislantes se puede formar sobre un sustrato semiconductor. En un aspecto adicional, al cocer, se retira el vehículo orgánico y se sinterizan la plata y las fritas de vidrio.

En una realización de la invención, se forma un electrodo de la composición, y dicha composición se ha cocido para

retirar el vehículo orgánico y sinterizar las partículas de vidrio.

Una realización de la invención se refiere a un método para fabricar un dispositivo semiconductor. El método comprende las etapas de:

- 5 (a) proporcionar uno o más substratos semiconductores, una o más películas aislantes, y una composición de película gruesa, en el que la composición de película gruesa comprende: a) uno o más polvos eléctricamente conductores, b) una o más fritas de vidrio, dispersos en c) un medio orgánico seleccionado del grupo que consiste en: adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo), éster dibásico, tallato de epoxioctilo, y éster de pentaeritrol de colofonia hidrogenada,
- (b) aplicar la película aislante sobre el sustrato semiconductor,
- 10 (c) aplicar la composición de película gruesa sobre la película aislante sobre el sustrato semiconductor, y
- (d) cocer el semiconductor, aislar la película y la composición de película gruesa, en la que, al cocer, se retira el vehículo orgánico, se sinterizan la plata y las fritas de vidrio, y la película aislante es penetrada por componentes de la composición de película gruesa.

15 En un aspecto de la realización, la película aislante comprende uno o más componentes seleccionados de: óxido de titanio, nitruro de silicio, SiNx:H, óxido de silicio, y óxido de silicio/óxido de litio.

Una realización adicional se refiere a estructuras que incluyen la composición conductora de película gruesa. La estructura puede incluir una capa aislante. La estructura puede incluir un sustrato semiconductor. Un aspecto de la presente invención se refiere a dispositivos semiconductores que contienen la estructura. Un aspecto de la presente invención se refiere a dispositivos fotovoltaicos que contienen la estructura. Un aspecto de la presente invención se refiere a paneles solares que contienen la estructura.

20

#### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra la fabricación de un dispositivo semiconductor. Los números de referencia mostrados en la Figura 1 se explican a continuación.

- 25 10: sustrato de silicio de tipo p
- 20: capa de difusión del tipo n
- 30: película de nitruro de silicio, película de óxido de titanio, o película de óxido de silicio
- 40: capa p<sup>+</sup> (campo de la superficie posterior, BSF)
- 60: pasta de aluminio formada sobre el lado posterior
- 30 61: electrodo posterior de aluminio (obtenido calentando el lado posterior de pasta de aluminio)
- 70: plata o plata/pasta de aluminio formada sobre el lado posterior
- 71: electrodo posterior de plata o plata/aluminio (obtenido cociendo la pasta de plata del lado posterior)
- 500: pasta de plata formada sobre el lado frontal según la invención
- 501: electrodo de plata frontal según la invención (formado cociendo la pasta de plata del lado frontal)
- 35 La Figura 2A proporciona una vista del lado superior de un semiconductor ejemplar en el que la composición conductora de película gruesa se ha imprimido sobre el sustrato para formar dos barras colectoras.
- La Figura 2B proporciona una vista del lado superior de un semiconductor ejemplar en el que la composición conductora de película gruesa se ha imprimido sobre el sustrato para formar tres barras colectoras.
- 40 La Figura 3 ilustra el % de eficiencia para líneas de 200 μm de ancho con composición A0, y de B1 a B9, descritas aquí.
- La Figura 4 ilustra el % de eficiencia para líneas de 100 μm de ancho con composiciones descritas aquí.
- La Figura 5 ilustra el % de eficiencia para líneas de 200 μm de ancho con composiciones descritas aquí.

#### Descripción detallada de la invención

45 La presente invención se refiere a la necesidad de composiciones semiconductoras con rendimiento eléctrico, dispositivos semiconductores, métodos de fabricación de los dispositivos semiconductores, y similares mejorados.

Una realización de la presente invención se refiere a composiciones conductoras de película gruesa. En un aspecto de la realización, las composiciones conductoras de película gruesa pueden incluir: un polvo conductor, un material fundente, y un medio orgánico. El material fundente puede ser una frita de vidrio o una mezclas de fritas de vidrio. El medio orgánico puede incluir uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: adipato de bis(2-2-butoxietoxi)etilo), éster dibásico tal como DBE, DEB-2, DBE-3, DBE-4, DBE-5, DBE-6, DBE-9, DBE-IB (La serie DBE son diferentes respecto a la relación de mezcla de componentes), tallato de epoxioctilo [DRAPEX (R) 4.4] de Witco Chemical, y Foralyn™ 110 (éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada de Eastman Chemical BV). Las composiciones conductoras de película gruesa pueden incluir también un aditivo. Las composiciones conductoras de película gruesa pueden incluir aditivos o componentes adicionales.

Una realización de la presente invención se refiere a estructuras, en la que las estructuras incluyen las composiciones conductoras de película gruesa. En un aspecto, la estructura incluye también una o más películas aislantes. En un aspecto, la estructura no incluye una película aislante. En un aspecto, la estructura incluye un sustrato semiconductor. En un aspecto, la composición conductora de película gruesa se puede formar sobre la una o más películas aislantes. En un aspecto la composición conductora de película gruesa se puede formar sobre el sustrato semiconductor. En el aspecto en el que la composición conductora de película gruesa se puede formar sobre el sustrato semiconductor, la estructura puede no contener una película aislante aplicada.

En una realización, la composición de película gruesa puede estar impresa sobre el sustrato para formar barras colectoras. Las barras colectoras pueden ser más de dos barras colectoras. Por ejemplo, las barras colectoras pueden ser tres o más barras colectoras. Además de las barras colectoras, la composición conductora de película gruesa se puede imprimir sobre el sustrato para formar líneas de conexión. Las líneas de conexión pueden estar en contacto con una barra colectora. Las líneas de conexión que están en contacto con una barra colectora pueden estar intercaladas entre las líneas de conexión que están en contacto con una segunda barra colectora.

En una realización ejemplar, tres barras colectoras pueden ser paralelas entre sí sobre un sustrato. Las barras colectoras pueden ser de forma rectangular. Cada uno de los lados de la barra colectora del medio puede estar en contacto con líneas de conexión. En cada una de las barras colectoras laterales, solo un lado del rectángulo puede estar en contacto con líneas de conexión. Las líneas de conexión que están en contacto con las barras colectoras laterales se pueden intercalar con las líneas de conexión que están en contacto con la barra colectora del medio. Por ejemplo, las líneas colectoras que están en contacto con una barra colectora lateral se pueden intercalar con las líneas de conexión que están en contacto con la barra colectora del medio en un lado, y las líneas de conexión que están en contacto con la barra colectora del otro lado se pueden intercalar con las líneas de conexión que están en contacto con la barra colectora del medio en el otro lado de la barra colectora del medio.

La Figura 2A proporciona una representación ejemplar de una realización en la que hay dos barras colectoras. Una primera barra conductora 201 está en contacto con un primer conjunto de líneas de conexión 203. Una segunda barra colectora 205 está en contacto con un segundo conjunto de líneas de conexión 207. El primer conjunto de líneas de conexión 203 se intercala con el segundo conjunto de líneas de conexión 207.

La Figura 2B proporciona una representación ejemplar de una realización en la que hay tres barras colectoras. Una primera barra colectora 209 está en contacto con un primer conjunto de líneas de conexión 211. Una segunda barra colectora 213 está en contacto tanto con el segundo conjunto de líneas de conexión 215 como con un tercer conjunto de líneas de conexión 217. El segundo conjunto de líneas de conexión 215 está en contacto con un lado de la segunda barra colectora 213; el tercer conjunto de líneas de conexión 217 está en contacto con el lado opuesto de la segunda barra colectora 213. Una tercera barra colectora 219 está en contacto con un cuarto conjunto de líneas de conexión 221. El primer conjunto de líneas de conexión 211 se intercala con el segundo conjunto de líneas de conexión 215. El tercer conjunto de líneas de conexión 217 se intercala con el cuarto conjunto de líneas de conexión 221.

En una realización, la barra colectora formada sobre el sustrato puede consistir en dos barras colectoras dispuestas de una forma paralela con líneas conductoras formadas perpendiculares a la barra colectora y dispuestas con un patrón de líneas paralelas intercaladas. Alternativamente, las barras colectoras pueden ser tres o más barras colectoras. En el caso de tres barras colectoras, la barra colectora central puede servir como colector común entre las barras colectoras de cada lado en una disposición paralela. En esta realización, el área que cubren las tres barras colectoras se puede ajustar a aproximadamente la misma que en el caso para el uso de dos barras colectoras. En el caso de tres barras colectoras, las líneas perpendiculares se ajustan a dimensiones más cortas apropiadas al espacio entre pares de barras colectoras.

En una realización, los componentes de la(s) composición(es) conductora(s) de película gruesa son polvos de plata eléctricamente funcionales, uno o más aditivos, y una frita de vidrio dispersos en un medio orgánico, en la que el medio orgánico comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en adipato de bis(2-(2-butoxietoxi)etilo), DBE, DEB-2, DBE-3, DBE-4, DBE-5, DBE-6, DBE-9, DBE-IB, tallato de epoxioctilo [DRAPEX (R) 4.4] de Witco Chemical, y Foralyn™ 110 (éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada de Eastman Chemical BV). La frita de vidrio debe estar libre de plomo. Los aditivos adicionales pueden incluir metales, óxidos metálicos o cualquier compuesto que pueda generar estos óxidos metálicos durante la cocción. Los componentes se discuten aquí a continuación.

## I. Componentes inorgánicos

Una realización de la presente invención se refiere a composiciones conductoras de película gruesa. En un aspecto de la realización, las composiciones conductoras de película gruesa pueden incluir: un material conductor, un material fundente, y un medio orgánico. El material conductor puede incluir plata. En una realización, el material conductor puede ser un polvo conductor. El material fundente puede incluir una frita de vidrio o fritas de vidrio. La frita de vidrio puede estar libre de plomo. Las composiciones conductoras de película gruesa pueden incluir también un aditivo. El aditivo puede ser un aditivo de metal/óxido metálico seleccionado de (a) un metal en el que dicho metal se selecciona de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr, (b) un óxido metálico de uno o más de los metales seleccionados de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr; (c) cualquier compuesto que puede generar los óxidos metálicos de (b) al cocer; y (d) sus mezclas. Las composiciones conductoras de película gruesa pueden incluir componentes adicionales.

Tal como se usa aquí, "barras colectoras" quiere decir una conexión común usada para la recogida de corriente eléctrica. En una realización, las barras colectoras pueden ser de forma rectangular. En una realización las barras colectoras pueden ser paralelas.

Tal como se usa aquí "material fundente" quiere decir una sustancia usada para promover la fusión, o una sustancia que se funde. En una realización, la fusión puede ser a o por debajo de las temperaturas del procedimiento requeridas para formar una fase líquida.

En una realización, los componentes inorgánicos de la presente invención comprenden (1) polvos de plata eléctricamente funcionales; (2) frita de vidrio; y opcionalmente (3) uno o más aditivos de metal/óxido metálico seleccionado de (a) un metal en el que dicho metal se selecciona de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr, (b) un óxido metálico de uno o más de los metales seleccionados de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr; (c) cualquier compuesto que puede generar los óxidos metálicos de (b) al cocer; y (d) sus mezclas. En una realización, la frita de vidrio puede estar libre de plomo.

### A. Materiales funcionales eléctricamente conductores

Los materiales eléctricamente conductores pueden incluir Ag, Cu, Pd, y sus mezclas. En una realización, la partícula eléctricamente conductora es Ag. Sin embargo, estas realizaciones no se desea que sean limitantes. Se contemplan e incluyen realizaciones en las que se utilizan otros materiales conductores.

La plata puede estar en forma de partículas, forma de polvo, forma de copos, forma esférica, proporcionada en suspensión coloidal, una de sus mezclas, etc. La plata puede ser plata metálica, aleaciones de plata, o sus mezclas, por ejemplo. La plata puede incluir óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) o sales de plata tales como  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ , o  $\text{AgOOCCH}_3$  (acetato de plata), ortofosfato de plata,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , o sus mezclas, por ejemplo. Se puede usar cualquier forma de plata compatible con los otros componentes de película gruesa, y será reconocida por un experto en la técnica.

La plata puede estar en cualquiera de varios porcentajes de composición de la composición de película gruesa. En una realización no limitante, la plata puede ser de alrededor de 70 a alrededor de 99% en peso de los componentes sólidos de la composición de película gruesa. En una realización adicional, la plata puede ser de alrededor de 70 a alrededor de 85% en peso de los componentes sólidos de la composición de película gruesa. En una realización adicional, la plata puede ser de alrededor de 90 a alrededor de 99% de los componentes sólidos de la composición de película gruesa.

En una realización, la porción de sólidos de la composición de película gruesa puede incluir de alrededor de 80 a alrededor de 90% en peso de partículas de plata y de alrededor de 0 a alrededor de 100% en peso, por ejemplo de 0 a 50% en peso, de 0 a 20% en peso de copos de plata. En una realización, la porción de sólidos de la composición de película gruesa puede incluir de alrededor de 50 a alrededor de 90% en peso de partículas de plata y de alrededor de 0 a alrededor de 10% en peso de copos de plata. En otra realización, la porción de sólidos de la composición de película gruesa puede incluir de alrededor de 75 a alrededor de 90% en peso de copos de plata y de alrededor de 1 a alrededor de 10% en peso de plata coloidal. En una realización adicional, la porción de sólidos de la composición de película gruesa puede incluir de alrededor de 60 a alrededor de 90% en peso de polvo de plata o copos de plata y de alrededor de 0,1 a alrededor de 20% en peso de plata coloidal.

En una realización, una composición de película gruesa incluye una fase funcional que imparte las apropiadas propiedades eléctricamente funcionales a la composición. La fase funcional puede incluir polvos eléctricamente funcionales dispersos en un medio orgánico que actúa como portador de la fase funcional que forma la composición. En una realización, la composición se puede aplicar al sustrato. En una realización adicional, la composición y el sustrato se pueden cocer para separar por combustión la fase orgánica, activar la fase aglomerante inorgánica e impartir las propiedades eléctricamente funcionales.

En una realización, la fase funcional de la composición puede ser partículas de plata revestidas o sin revestir que son eléctricamente conductoras. En una realización, las partículas de plata pueden estar revestidas. En una realización, la plata puede estar revestida con varios materiales tales como fósforo. En una realización, las partículas de plata pueden estar por lo menos parcialmente revestidas con un tensioactivo. El tensioactivo se puede

seleccionar de, pero no está limitado a, ácido esteárico, ácido palmítico, una sal de estearato, una sal de palmitato y sus mezclas. Se pueden utilizar otros tensioactivos que incluyen ácido laúrico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido cáprico, ácido mirístico y ácido linólico. El contraion puede ser, pero no está limitado a, hidrógeno, amonio, sodio, potasio y sus mezclas.

- 5 El tamaño de partícula de la plata no está sometido a ninguna limitación particular. En una realización, el tamaño medio de partícula es menor de 10  $\mu\text{m}$ ; en una realización adicional, el tamaño medio de partícula es menor de 5  $\mu\text{m}$ . En una realización, el tamaño medio de partícula puede ser de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ .

En una realización, el óxido de plata se puede disolver en el vidrio durante el procedimiento de fusión/fabricación del vidrio.

## 10 B. Aditivo(s)

Una realización de la presente invención se refiere a composiciones de película gruesa que contienen uno o más aditivos. En un aspecto de esta realización, el aditivo puede ser un aditivo de metal/óxido metálico seleccionado de (a) un metal en el que dicho metal se selecciona de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr, (b) un óxido metálico de uno o más de los metales seleccionados de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr; 15 (c) cualquier compuesto que puede generar los óxidos metálicos de (b) al cocer; y (d) sus mezclas.

- En una realización, el tamaño de partícula de los aditivos no está sometido a ninguna limitación particular. En una realización el tamaño medio de partícula puede ser menor de 10  $\mu\text{m}$ ; en una realización, el tamaño medio de partícula puede ser menor de 5  $\mu\text{m}$ . En una realización, el tamaño medio de partícula puede ser de 0,1 a 1,7  $\mu\text{m}$ . En una realización adicional, el tamaño medio de partícula puede ser de 0,6 a 1,3  $\mu\text{m}$ . En una realización, el tamaño 20 medio de partícula puede ser de 7 a 100 nm. En una realización adicional, el tamaño medio de partícula de los aditivos puede estar a nivel atómico o molecular cuando se usa un compuesto organometálico tal como un resinato metálico.

- En una realización, el tamaño de partícula del aditivo de metal/óxido metálico puede estar en el intervalo de 7 nanómetros (nm) a 125 nm. En una realización, el tamaño de partícula del aditivo de metal/óxido metálico puede estar en el intervalo de 7 nanómetros (nm) a 100 nm. En una realización, se pueden utilizar  $\text{MnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  en la presente invención con un tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) de 7 nanómetros (nm) a 125 nm. En una realización 25 adicional, el tamaño de partícula de los aditivos puede ser a nivel atómico o molecular cuando se usa un compuesto organometálico tal como un resinato metálico.

- En una realización, el aditivo adicional puede ser un aditivo que contiene Zn. El aditivo que contiene Zn, se puede seleccionar, por ejemplo, de (a) Zn, (b) óxidos metálicos de Zn, (c) cualquier compuesto que puede generar óxidos metálicos de Zn al cocer, y (d) sus mezclas. 30

- En una realización, el aditivo que contiene Zn es ZnO, en la que el ZnO puede tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 nanómetros a 10 micrómetros. En una realización adicional, el ZnO puede tener un tamaño medio de partícula de 40 nanómetros a 5  $\mu\text{m}$ . En una realización adicional más, el ZnO puede tener un tamaño 35 medio de partícula de 60 nanómetros a 3  $\mu\text{m}$ . En una realización adicional, el aditivo que contiene Zn puede tener un tamaño medio de partícula de menos de 0,1  $\mu\text{m}$ . En particular el aditivo que contiene Zn puede tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de 7 nanómetros a menos de 100 nanómetros.

- En una realización adicional el aditivo que contiene Zn (por ejemplo Zn, resinato de Zn, etc.) puede estar presente en la composición de película gruesa total en el intervalo de 2 a 16 por ciento en peso. En una realización adicional el aditivo que contiene Zn puede estar presente en el intervalo de 2 a 10 por ciento en peso de la composición total. 40 En una realización, el ZnO puede estar presente en el intervalo de 4 a 8 por ciento en peso de la composición total. En una realización adicional más, el ZnO puede estar presente en el intervalo de 5 a 7 por ciento en peso de la composición total.

- En una realización, el aditivo adicional puede ser un aditivo que contiene Mg. El aditivo que contiene Mg, por ejemplo, se puede seleccionar de (a) Mg, (b) óxidos metálicos de Mg, (c) cualquier compuesto que pueda generar óxidos metálicos de Mg al cocer, y (d) sus mezclas. 45

- En una realización, el aditivo que contiene Mg es MgO, en la que el MgO puede tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 nanómetros a 10 micrómetros. En una realización adicional, el MgO puede tener un tamaño medio de partícula de 40 micrómetros a 5  $\mu\text{m}$ . En otra realización adicional más, el MgO puede tener un tamaño de 50 partícula de 60 nanómetros a 3  $\mu\text{m}$ . En una realización adicional, el MgO puede tener un tamaño medio de partícula de 0,1 a 1,7  $\mu\text{m}$ . En una realización adicional el MgO puede tener un tamaño medio de partícula de 0,3 a 1,3  $\mu\text{m}$ . En una realización adicional, el aditivo que contiene Mg puede tener un tamaño medio de partícula de menos de 0,1  $\mu\text{m}$ . En particular el aditivo que contiene Mg puede tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de 7 nanómetros a menos de 100 nanómetros.

- 55 El MgO puede estar presente en la composición en el intervalo de 0,1 a 10 por ciento en peso de la composición total. En una realización, el MgO puede estar presente en el intervalo de 0,5 a 5 por ciento en peso de la

composición total. En una realización adicional más, el MgO puede estar presente en el intervalo de 0,75 a 3 por ciento en peso de la composición total.

5 En una realización adicional el aditivo que contiene Mg (por ejemplo, Mg, resinato de Mg, MgO, etc.) puede estar presente en la composición de película gruesa total en el intervalo de 0,1 a 10 por ciento en peso. En una realización adicional el aditivo que contiene Mg puede estar presente en el intervalo de 0,5 a 5 por ciento en peso de la composición total. En una realización adicional más, el aditivo que contiene Mg puede estar presente en el intervalo de 0,75 a 3 por ciento en peso de la composición total.

10 En una realización adicional, el aditivo que contiene Mg puede tener un tamaño medio de partícula de menos de 0,1  $\mu\text{m}$ . En particular el aditivo que contiene Mg puede tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de 7 nanómetros a menos de 100 nanómetros.

15 En una realización, el aditivo puede contener una mezcla de aditivos. El aditivo adicional puede ser una mezcla de aditivos de metal/óxido metálico seleccionados de (a) un metal en el que dicho metal se selecciona de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr; (b) un óxido metálico de uno o más de los metales seleccionados de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr; (c) cualquier compuesto que puede generar los óxidos metálicos de (b) al cocer; y (d) sus mezclas.

Los compuestos que pueden generar óxidos metálicos de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, o Cr al cocer incluyen, pero no están limitados a resينات, octoatos, unidades funcionales orgánicas, y similares.

En una realización, el aditivo adicional puede contener una mezcla de ZnO y MgO.

### C. fritada de vidrio

20 En una realización de la invención, la composición de película gruesa puede incluir materiales de vidrio. En una realización, los materiales de vidrio pueden incluir uno o más de tres grupos de constituyentes: formadores de vidrio, óxidos intermedios, y modificadores. Los formadores de vidrio ejemplares pueden tener una alta coordinación de enlace y menor tamaño iónico; los formadores de vidrio pueden formar enlaces covalentes puente cuando se calientan y enfrían rápidamente desde fundido. Los formadores de vidrio ejemplares incluyen, pero no están limitados a, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub> etc. Los óxidos intermedios ejemplares incluyen, pero no están limitados a: TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, y similares. Se pueden usar óxidos intermedios para substituir los formadores de vidrio, como se reconoce por un experto en la técnica. Los modificadores ejemplares pueden tener una naturaleza más iónica. Los modificadores pueden afectar a las propiedades específicas; por ejemplo, los modificadores pueden dar como resultado la modificación de la viscosidad del vidrio y/o la modificación de las propiedades de humedecimiento del vidrio, por ejemplo. Los modificadores ejemplares incluyen, pero no están limitados a: óxidos tales como óxidos de metal alcalino, óxidos de metal alcalinotérreo, PbO, CuO, CdO, ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> y similares.

35 En una realización, los materiales vítreos se pueden seleccionar por un experto en la técnica para ayudar en la penetración por lo menos parcial de las capas aislantes de óxido o nitruro. Como se describe aquí, esta penetración por lo menos parcial puede conducir a la formación de un contacto eléctrico efectivo con la superficie de silicio de una estructura del dispositivo fotovoltaico. Los componentes de la formulación no están limitados a materiales que forman vidrio.

40 En una realización de la invención, se proporcionan composiciones de fritada de vidrio (composiciones de vidrio). Los ejemplos no limitantes de composiciones de fritada de vidrio se listan en la Tabla 1 a continuación y se describen aquí. Se contemplan composiciones de fritada de vidrio adicionales.

45 Es importante advertir que las composiciones listadas en la Tabla 1 no son limitantes, ya que se espera que un experto en la química del vidrio podría hacer pequeñas substituciones de ingredientes adicionales y no cambiar sustancialmente las propiedades de la composición de vidrio de esta invención. De este modo, se pueden usar substituciones de 0-3% en peso de los formadores de vidrio tales como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> individualmente o combinados para conseguir un rendimiento similar. También es posible substituir uno o más óxidos intermedios, tales como TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> por otros óxidos intermedios (por ejemplo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>) presentes en la composición de vidrio de esta invención. Se observa de los datos que generalmente más alto contenido de SiO<sub>2</sub> del vidrio degrada el rendimiento. Se cree que el SiO<sub>2</sub> incrementa la viscosidad del vidrio y reduce el humedecimiento del vidrio. Aunque no se representa en las composiciones de la Tabla 1, los vidrios con cero SiO<sub>2</sub> se espera que rindan bien, ya que se pueden usar otros formadores de vidrio tales como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>, etc. para reemplazar la función de bajos niveles de SiO<sub>2</sub>. El contenido de óxido alcalinotérreo CaO, se puede reemplazar también total o parcialmente por otros constituyentes alcalinotérreos tales como SrO, BaO y MgO.

55 Se muestran también en la Tabla 1 composiciones de vidrio ejemplares no limitantes en porcentaje en peso de la composición de vidrio total. En una realización, las composiciones de vidrio pueden comprender los siguientes constituyentes de óxido en el intervalo composicional de: SiO<sub>2</sub> 1-36, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-7, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5-19, PbO 20-83, ZnO 0-42, CuO 0-4, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-35, ZrO<sub>2</sub> 0-8, TiO<sub>2</sub> 0-7, PbF<sub>2</sub> 3-34 en porcentaje en peso de la composición de vidrio total. En una realización adicional, la composición de vidrio puede comprender: SiO<sub>2</sub> 20-24, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2-0.5, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-9, PbO 20-55,

5 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-33, TiO<sub>2</sub> 5-7, BiF<sub>3</sub> 4-22 en porcentaje en peso de la composición de vidrio total. El fluoruro usado en la composición puede provenir de compuestos de la composición disponible tales como PbF<sub>2</sub>, BiF<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub> u otros de tales compuestos con cálculos apropiados para mantener la misma composición objetivo. Un ejemplo de esta equivalencia de cálculo se muestra para el Vidrio de ID N°1: SiO<sub>2</sub> 22.08, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.38, PbO 56.44, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.49, TiO<sub>2</sub> 5.86, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.79, F 1,66 % en peso en la que el flúor se expresa como flúor elemental y óxidos asociados. Un experto en la técnica haría fácilmente estos cálculos de conversión. En una realización, las composiciones de vidrio pueden tener un total de PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y PbF<sub>2</sub> entre 60-70% en peso. En una realización, la composición de vidrio se puede describir generalmente por el siguiente % en peso de la composición de vidrio total: SiO<sub>2</sub> 1-36, PbO 20-83, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,5-19, PbF<sub>2</sub> 4-22 y los constituyentes opcionales incluyen: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-7, ZrO<sub>2</sub> 0-8, ZnO 0-12, CuO 0-4, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-35, and TiO<sub>2</sub> 0-7. También es posible describir el intervalo de composiciones como SiO<sub>2</sub>, PbO, F, y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con adiciones opcionales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, CuO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, y compuestos de fluoruro como compuesto originario para el suministro de flúor a la composición.

Tabla 1. Composiciones de vidrio en porcentaje en peso de la composición de vidrio total

ID N°	Componente de vidrio (% en peso de la composición de vidrio total)										°C		Densidad (g/cm <sub>3</sub> )
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZrO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	CuO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>	CdO	Tg	
1	22,08	0,38	46,68		7,49			6,79	5,86	10,7		510	4,83
2	29,32	3,13	51,55		3,06	2,57	2,74			7,64		525	4,59
3	14,87	6,56	46,66		14,82					17,1		490	4,47
4	9,5	1,46	63,94		13,05	3				9,04		458	5,59
5	1,1		82,7		11,2	11,2				5		298	6,2
6	14,64	6,46	30,63		14,6					33,7		465	4,61
7	20,94	1,97	25,93	7,95	17,98	10,5	2,05			12,7		503	3,8
8	21,84	0,38	21,48		7,41			32,5	5,79	10,6		485	4,69
9	21,87	0,38	36,57		7,42			6,73	5,8	21,2		455	4,81
10	22,14	0,39	53,34		7,51				5,87	10,8		478	4,84
11	30,61	2,55	55,02		1,83	2,7				7,29		524	4,63
12	32,54	3,77	23,35		10,71	10				19,6		523	3,78
13	34,99	5,09	42,87		3,36	5,22				8,46		526	4,04
14	23	0,4	58,8		7,8				6,1		3,9	505	4,2

15 Las fritas de vidrio útiles en la presente invención incluyen ASF1100 y ASF1100B que están comercialmente disponibles de Asahi Glass Company. Un tamaño medio de partícula de la frita de vidrio (composición de vidrio) en una realización de la presente invención puede estar en el intervalo de 0,5-1,5 µm. En una realización adicional, el tamaño medio de partícula puede estar en el intervalo de 0,8-1,2 µm. En una realización, el punto de ablandamiento de la frita de vidrio (T<sub>g</sub>: segundo punto de transición de DTA) está en el intervalo de 300-600°C. El T<sub>g</sub> se determina por la inserción de las dos líneas de prolongación dibujadas en la gráfica de DTA para el material específico en el que la línea base penetra en una endoterma asociada a la iniciación de la sinterización de las partículas. En una realización, la cantidad de frita de vidrio en la composición total puede estar en el intervalo de 0,5 a 4% en peso de la composición total. En una realización, la composición de vidrio está presente en la cantidad de 1 a 3 por ciento en peso de la composición total. En una realización adicional, la composición de vidrio está presente en el intervalo de 1,5 a 2,5 por ciento en peso de la composición total.

30 Los vidrios descritos aquí se producen por técnicas convencionales de fabricación de vidrio. Los vidrios se prepararon en cantidades de 500-1.000 gramos. Los ingredientes se pueden pesar y mezclar en las proporciones deseadas y se calientan en un horno de carga inferior para formar una masa fundida en crisoles de aleación de platino. Como es bien conocido en la técnica, el calentamiento se efectuó a una temperatura máxima (1.000°C-1.200°C) y durante un tiempo tal que la masa fundida se vuelve totalmente líquida y homogénea. El vidrio fundido se enfrió entre rodillos de acero inoxidable que giran en sentido contrario para formar una placa de vidrio de 10-20 mil de grosor. La placa de vidrio resultante se muele a continuación para formar un polvo con su distribución de 50% de volumen establecida entre 0,8-1,5 micras .



Los datos de Tg en la Tabla 1 se derivaron de las medidas del análisis termo-mecánico (TMA) utilizando un TA Instruments Q400 que utiliza una fuerza dinámica de 0,05 Newton sobre un pelet de polvo comprimido de 2,0-2,5 mm de grosor. Las muestras se calentaron a una velocidad de 10°C/min desde la temperatura ambiente hasta una temperatura en la que el flujo viscoso es dominante en su deformación térmica.

- 5 En una realización, uno o más aditivos descritos aquí, tales como ZnO, MgO, etc., pueden estar contenidos en un vidrio. Las fritas de vidrio que contienen el uno o más aditivos son útiles en las realizaciones descritas aquí.

En una realización, la frita de vidrio puede incluir 8-25 por ciento en peso de la composición de vidrio total de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y comprende adicionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>, y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- 10 En una realización, la frita de vidrio puede incluir uno o más de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, y CaO. En un aspecto de esta realización, basado en el porcentaje en peso de la composición de vidrio total, la cantidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, y CaO puede ser menor de 6. En un aspecto de esta realización, basado en el porcentaje en peso de la composición de vidrio total, la cantidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, y CaO puede ser menor de 1,5.

- 15 En una realización, la frita de vidrio puede incluir uno o más de BiF<sub>3</sub> y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En un aspecto de esta realización, basado en el porcentaje en peso de la composición de vidrio total, la cantidad de BiF<sub>3</sub> y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser menor de 83. En un aspecto de esta realización, basado en el porcentaje en peso total de la composición de vidrio, la cantidad de BiF<sub>3</sub> y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser menor de 72.

- 20 En una realización, la frita de vidrio puede incluir uno o más de Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, y Ag<sub>2</sub>O. En un aspecto de esta realización, basado en el porcentaje en peso de la composición de vidrio total, la cantidad de Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, y Ag<sub>2</sub>O puede ser menor de 5. En un aspecto de esta realización, basado en el porcentaje en peso de la composición de vidrio total, la cantidad de Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, y Ag<sub>2</sub>O puede ser menor que 2,0.

En una realización, la frita de vidrio puede incluir uno o más de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En un aspecto de esta realización basado en el porcentaje en peso de la composición de vidrio total, la cantidad de Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser menor de 31.

- 25 En una realización, la frita de vidrio puede incluir uno o más de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiF<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, y Ag<sub>2</sub>O. En una realización, basado en el porcentaje en peso de la composición de vidrio total, la cantidad de (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+BiF<sub>3</sub>)/(Na<sub>2</sub>O +Li<sub>2</sub>O+Ag<sub>2</sub>O) puede ser mayor de 14.

- 30 Como se usa aquí, "sin plomo" quiere decir que no se ha añadido plomo. En una realización pueden estar presentes pequeñas cantidades de plomo en una composición y la composición todavía puede ser considerada libre de plomo si no se añadió plomo. En una realización, una composición libre de plomo puede contener menos de 1000 ppm de plomo. En una realización, una composición libre de plomo puede contener menos de 300 ppm de plomo. Un experto en la técnica reconocerá que las composiciones que contienen cantidades menores de plomo están incluidas en la expresión libre de plomo. En una realización una composición libre de plomo no sólo puede estar libre de plomo, sino también puede estar libre de otros materiales tóxicos, que incluyen Cd, Ni y materiales tóxicos cancerígenos, por ejemplo. En una realización, una composición libre de plomo puede contener menos de 1.000 ppm de plomo, menos de 1.000 ppm de Cd, y menos de 1.000 ppm de Ni. En una realización, la composición libre de plomo puede contener trazas de Cd y/o Ni, en una realización, no se añaden Cd, Ni, o materiales tóxicos cancerígenos a una composición libre de plomo.

#### **Materiales Fundentes**

- 40 Una realización de la presente invención se refiere a una composición de película gruesa, las estructuras y dispositivos que la incluyen, y métodos de fabricación de las estructuras y dispositivos, en la que la película gruesa incluye materiales fundentes. Los materiales fundentes, en una realización pueden tener propiedades similares a los materiales de vidrio, tales como poseer características de ablandamiento más bajas. Por ejemplo, se pueden usar compuestos tales óxidos o compuestos de halógeno. Los compuestos pueden ayudar a la penetración de una capa aislante en las estructuras descritas aquí. Los ejemplos no limitantes de tales compuestos incluyen los materiales que han sido revestidos o envueltos en un revestimiento de barrera orgánico o inorgánico para protegerlos de reacciones adversas con los componentes aglutinantes orgánicos del medio pastoso. Los ejemplos no limitantes de tales materiales fundentes pueden incluir PbF<sub>2</sub>, BiF<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, óxidos de metales alcalinos y similares.

#### **Mezcla del vidrio**

- 50 En una realización, uno o más materiales de frita de vidrio pueden estar presentes en forma de mezcla en la composición de película gruesa. En una realización, un primer material de frita de vidrio puede ser seleccionado por un experto en la técnica por su capacidad para digerir rápidamente la capa aislante; adicionalmente el material de frita de vidrio puede tener un fuerte poder corrosivo y baja viscosidad.

- 55 En una realización, el segundo material de frita de vidrio se puede diseñar para mezclar lentamente con el primer material de frita de vidrio, retardando la actividad química. Puede dar como resultado un estado de parada que

puede efectuar la retirada parcial de la capa aislante pero sin atacar la región difusa del emisor subyacente derivando potencialmente el dispositivo si la acción corrosiva avanza sin ser detectada. Tal material de fritada de vidrio puede estar caracterizado por tener una viscosidad suficientemente alta para proporcionar una ventana de fabricación estable para retirar las capas aislantes sin daño a la región de la unión p-n difusa del sustrato semiconductor.

En una mezcla ejemplar no limitante, el primer material de fritada de vidrio puede ser 1,7% en peso de SiO<sub>2</sub>, 0,5% en peso de ZrO<sub>2</sub>, 12% en peso de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,4% en peso de Na<sub>2</sub>O, 0,8% en peso de Li<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, y 84,6% en peso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el segundo material de fritada de vidrio puede ser 27% en peso de SiO<sub>2</sub>, 4,1% en peso de ZrO<sub>2</sub>, 68,9% en peso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las proporciones de la mezcla se pueden usar para ajustar la relación de mezcla para satisfacer el rendimiento óptimo de la pasta conductora de película gruesa, en las condiciones reconocidas por un experto en la técnica.

### Ensayo analítico del vidrio

Se pueden usar varios métodos de ensayo para caracterizar los materiales de vidrio como candidatos para la aplicación a la formulación conductora de Ag fotovoltaica, y se reconocen por un experto en la técnica. Entre estas medidas están el Análisis Térmico Diferencial, DTA y el Análisis Termomecánico, TMA para la determinación de T<sub>g</sub> y la cinética de flujo del vidrio. Según sea necesario, se pueden emplear muchos métodos de caracterización adicionales como dilatometría, análisis termogravimétrico, XRD, XRF, e ICP.

### Cocción en gas inerte

En una realización, el procesamiento de las celdas de dispositivos fotovoltaicos utiliza la cocción en nitrógeno u otro gas inerte de las celdas preparadas. El perfil de temperatura de la cocción se ajusta típicamente para permitir el agotamiento de los materiales aglomerantes orgánicos de la pasta de película gruesa seca u otros materiales orgánicos presentes. En una realización, la temperatura puede estar entre 300-525 grados Celsius. La cocción se puede efectuar en un horno de cinta utilizando altas velocidades de transporte, por ejemplo, entre 40-200 pulgadas por minuto (1,02-5,08 metros por minuto). Se pueden usar zonas de temperatura múltiple para controlar el perfil térmico deseado. El número de zonas puede variar entre 3 y 9 zonas, por ejemplo. Las celdas fotovoltaicas se pueden cocer a temperaturas establecidas entre 650 y 1000°C, por ejemplo. La cocción no se limita a este tipo de cocción, y se contemplan otros diseños de horno de cocción rápida conocidos para un experto en la técnica.

## II. Medio Orgánico

Los componentes inorgánicos se pueden mezclar con un medio orgánico por mezcla mecánica para formar composiciones viscosas denominadas "pastas", que tiene la consistencia y la reología adecuada para la impresión. En una realización de la invención, el medio orgánico puede incluir uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: adipato de bis (2-(2-butoxi)etilo), éster dibásico tal como DBE, DBE-2, DBE-3, DBE-4, DBE-5, DBE-6, DBE-9, y DBE-IB, Tallato de epoxi (R) 4,4 de Witco Chemical, y Foralyn™ 110 (éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada de Eastman Chemical BV). En una realización de la invención, el medio orgánico puede incluir uno o más componentes que se queman a temperaturas por encima de 400°C, o, en una realización adicional, 500°C.

Se pueden incluir en el medio orgánico una amplia variedad de materiales viscosos inertes. El medio orgánico puede ser uno en el que los componentes inorgánicos son dispersables con un grado adecuado de estabilidad. Las propiedades reológicas del medio prestan buenas propiedades de aplicación a la composición, incluyendo: la dispersión estable de sólidos, la viscosidad y tixotropía adecuadas para la impresión serigráfica, la humectabilidad apropiada del sustrato y los sólidos de la pasta, una buena velocidad de secado, y buenas propiedades de cocción. En una realización de la presente invención, el vehículo orgánico usado en la composición de película gruesa de la presente invención puede ser un líquido inerte no acuoso. El medio orgánico presente en la composición conductora puede estar en el intervalo de 10% en peso a 20% en peso de la composición total.

En una realización, el medio orgánico puede incluir uno o más componentes adicionales. En un aspecto, el uno o más componentes adicionales puede incluir uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: adipato de bis (2-(2-butoxi)etilo), éster dibásico tal como DBE, DBE-2, DBE-3, DBE-4, DBE-5, DBE-6, DBE-9, y DBE-IB, Tallato de epoxi (R) 4,4 de Witco Chemical, y Foralyn™ 110 (éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada de Eastman Chemical BV).

En una realización de la invención, el medio orgánico puede incluir uno o más componentes que se queman a temperaturas por encima de 400°C, o, en una realización adicional, 500°C.

El éster dibásico comprende uno o más ésteres de dimetilo seleccionados del grupo que consiste en éster de dimetilo de ácido adípico, éster de dimetilo de ácido glutárico o el éster de dimetilo de ácido succínico. Están disponibles ocho tipos de fracciones de DBE que difieren en las cantidades de cada uno de tres diésteres de adipato de dimetilo, glutarato de dimetilo y succinato de dimetilo presentes como se muestra en la tabla 2. Se prefiere en la presente invención el éster dibásico que se vende como DBE-3. Dice su fabricante que el DBE-3 contiene 85-95 por ciento en peso de adipato de dimetilo, 5-15 por ciento en peso glutarato de dimetilo y 0-1,0 por ciento en peso de succinato de dimetilo en base al peso total de éster dibásico.

El anteriormente citado uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: adipato de bis(2-(2-butoxietoxi)etilo), éster dibásico, Tallato de epoxioctilo [DRAPEX (R) 4,4] de Witco Chemical, y Foralyn™ 110 presente en el medio orgánico puede estar en el intervalo de 1% en peso a 99,9% en peso del medio orgánico. El contenido mínimo es más preferentemente 10% en peso del medio orgánico para obtener mejores propiedades eléctricas en una celda solar. El contenido mínimo es adicionalmente más preferentemente 30% en peso. El contenido máximo es más preferentemente 95% en peso del medio orgánico. El contenido máximo es adicionalmente más preferentemente 90% en peso. El adipato de bis(2-(2-butoxietoxi) etilo), éster dibásico, Tallato de epoxioctilo e isotetradecanol tienen una función que es casi igual al disolvente. Por lo tanto el adipato de bis(2-(2-butoxietoxi) etilo), éster dibásico, Tallato de epoxioctilo e isotetradecanol se pueden reemplazar con una parte o la totalidad del disolvente convencional, tal como texanol en una composición.

Tabla 2

	DBE	DBE-2	DBE-3	DBE-4	DBE-5	DBE-8	DBE-9	DBE-IB
% en peso de contenido de éster, min.	99	99	99	98,5	99,5	99	99	98,5
% en peso de contenido de agua, máx.	0,1	0,1	0,2	0,04	0,1	0,05	0,1	0,2
Número de ácido, mg de KOH/g, máx.	0,3	1	1	0,5	0,5	1	0,5	1
% en peso de adipato de dimetilo	10-25	20-28	85-95	0-0,1	0-0,2	98,5-100	0-0,3	10-25*
% en peso de glutarato de dimetilo	55-65	72-78	5-15	0-0,4	96,5-100	0-1,0	65-69	55-70*
% en peso de succinato de dimetilo	15-25	0-1,0	0-1,0	98-100	0-1,0	0-0,15	31-35	15-30*

\*Ester diisobutílico.

El medio orgánico puede contener uno o más componentes adicionales, tales como, por ejemplo, espesantes, estabilizantes, agentes tensioactivos, modificadores de la viscosidad y/o polímeros. Los ejemplos de polímeros incluyen, pero no están limitados a: acetato de celulosa, etilhidroxietilcelulosa, colofonia de madera, mezclas de etilcelulosa y resinas fenólicas, polimetacrilatos de alcoholes inferiores, y éter monobutílico de monoacetato de etilenglicol. Los ejemplos de disolventes incluyen, pero no están limitados a, éster-alcoholes y terpenos tales como alfa- o beta-terpineol o mezclas de los mismos con otros disolventes tales como queroseno, ftalato de dibutilo, butilcarbitol, acetato de butilcarbitol, hexilenglicol y alcoholes de alto punto de ebullición y éster-alcoholes. Además, pueden estar incluidos en el vehículo líquidos volátiles. Se formulan varias combinaciones de estos y otros disolventes para obtener los requisitos de viscosidad y volatilidad deseados.

El polímero presente en el medio orgánico puede estar en el intervalo de 0,1% en peso a 6% en peso de la composición total. La composición de plata de película gruesa de la presente invención se puede ajustar a una viscosidad predeterminada imprimible serigráficamente con el medio orgánico.

La relación de medio orgánico en la composición de película gruesa a componentes inorgánicos en la dispersión depende del método de aplicación de la pasta y del tipo de medio orgánico usado, y puede variar. Por lo general, la dispersión contendrá 70-95% en peso de componentes inorgánicos y 5-30% en peso de medio orgánico (vehículo) con el fin de obtener una buena humectación.

Una realización de la presente invención se refiere a una composición de película gruesa, en la que la composición de película gruesa incluye:

(a) un polvo de plata eléctricamente conductor;

(b) una o más fritas de vidrio; dispersos en

(c) un medio orgánico, en la que el medio orgánico comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en:

Adipato de bis(2-(2-butoxietoxi)etilo), DBE, DBE-2, DBE-3, DBE-4, DBE-5, DBE-6, DBE-9, DBE-IB, tallato de epoxioctilo y éster de pentaeritrol de colofonia hidrogenada.

En un aspecto de esta realización, la frita de vidrio incluye:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  28-85,  $\text{B}_2\text{O}_3$  8-25, y uno o más de:  $\text{SiO}_2$  0-8,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0-3,  $\text{GeO}_2$  0-3,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0-3. En un aspecto de esta realización, la frita de vidrio incluye  $\text{SiO}_2$  0,1-8. En un aspecto de

esta realización, la fritada de vidrio puede incluir uno o más óxidos intermedios. Los óxidos intermedios ejemplares incluyen, pero no están limitados a:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , y  $\text{ZrO}_2$ . En un aspecto de esta realización, la fritada de vidrio puede incluir uno o más constituyentes alcalinotérreos. Los constituyentes alcalinotérreos ejemplares incluyen, pero no están limitados a:  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ . En una realización, la fritada de vidrio puede incluir uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{AgO}_2$ , y  $\text{BiF}_3$ .

En un aspecto de esta realización, la composición también puede incluir un aditivo. Los aditivos ejemplares incluyen: un aditivo metálico, o un aditivo que contiene un metal, y en el que el aditivo metálico o el aditivo que contiene metal forma un óxido en las condiciones de procesamiento. El aditivo puede ser un aditivo de óxido metálico. Por ejemplo, el aditivo puede ser un óxido metálico de uno o más de los metales seleccionados de Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu y Cr.

Una realización de la invención se refiere a un dispositivo semiconductor que incluye la composición que incluye:

- (a) un polvo de plata eléctricamente conductor;
- (b) una o más fritas de vidrio; dispersos en
- (c) un medio orgánico en el que el medio orgánico comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo), DBE, DBE-2, DBE-3, DBE-4, DBE-5, DBE-6, DBE-9, DBE-1B, tallato de epoxiocio y éster de pentaeritrol de colofonia hidrogenada.

Una realización de la invención se refiere a una estructura que incluye:

- (a) la composición de película gruesa que incluye:
  - (a) un polvo de plata eléctricamente conductor;
  - (b) una o más fritas de vidrio; dispersos en
  - (c) un medio orgánico en el que el medio orgánico comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo), DBE, DBE-2, DBE-3, DBE-4, DBE-5, DBE-6, DBE-9, DBE-1B, tallato de epoxiocio y éster de pentaeritrol de colofonia hidrogenada.

- (b) una película aislante

en la que la composición de la película gruesa se forma sobre la película aislante, y en la que, al cocer, la película aislante es penetrada por los componentes de la composición de película gruesa y se retira el medio orgánico.

### Estructuras

Una realización de la presente invención se refiere a la estructura que incluye una composición de película gruesa y un sustrato. En una realización, el sustrato puede ser una o más películas aislantes. En una realización, el sustrato puede ser un sustrato semiconductor. En una realización, las estructuras descritas aquí pueden ser útiles en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Una realización de la invención se refiere a un dispositivo semiconductor que contiene una o más estructuras descritas aquí; una realización de la invención se refiere a un dispositivo fotovoltaico que contiene una o más estructuras descritas aquí; una realización de la invención se refiere a una celda solar que contiene una o más estructuras descritas aquí; una realización de la invención se refiere a un panel solar que contiene una o más estructuras descritas aquí.

Una realización de la presente invención se refiere a un electrodo formado a partir de la composición de película gruesa. En una realización, la composición de película gruesa se ha cocido para retirar el vehículo orgánico y sinterizar las partículas de plata y vidrio. Una realización de la presente invención se refiere a un dispositivo semiconductor que contiene un electrodo formado de la composición de película gruesa. En una realización, el electrodo es un electrodo del lado frontal.

Una realización de la presente invención se refiere a las estructuras descritas aquí, en la que las estructuras también incluyen un electrodo posterior.

Una realización de la presente invención se refiere a estructuras, en la que las estructuras incluyen composiciones conductoras de película gruesa. En un aspecto, la estructura también incluye una o más películas aislantes. En un aspecto, la estructura no incluye una película aislante. En un aspecto, la estructura incluye un sustrato semiconductor. En un aspecto, la composición conductora de película gruesa se puede formar sobre la una o más películas aislantes. En un aspecto, la composición conductora de película gruesa se puede formar sobre el sustrato semiconductor. En el aspecto en el que la composición conductora de película gruesa se puede formar sobre el sustrato semiconductor, la estructura no puede contener una película aislante.

**Conductor de película gruesa y estructura de película aislante**

Un aspecto de la presente invención se refiere a una estructura que incluye una composición conductora de película gruesa y una o más películas aislantes. La composición de película gruesa puede incluir: (a) un polvo de plata eléctricamente conductor; (b) una o más fritas de vidrio; dispersos en c ) un medio orgánico en el que el medio orgánico comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo), DBE, DBE-2, DBE-3 , DBE-4, DBE- 5, DBE-6, DBE-9, DBE-IB, tallato de epoxioctilo y éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada. En una realización, las fritas de vidrio pueden estar libres de plomo. En una realización, la composición de película gruesa puede también incluir un aditivo, tal como se describe aquí. La estructura también puede incluir un sustrato semiconductor. En una realización de la invención, al cocer, se puede retirar el vehículo orgánico y se puede sinterizar la plata y las fritas de vidrio. En un aspecto adicional de esta realización, al cocer, la plata conductora y la mezcla de fritas pueden penetrar en la película aislante

La composición conductora de película gruesa puede penetrar en la película aislante al cocer. La penetración puede ser una penetración parcial. La penetración de la película aislante por la composición conductora de película gruesa puede dar como resultado un contacto eléctrico entre el conductor de la composición de película gruesa y el sustrato semiconductor.

La composición conductora de película gruesa se puede imprimir sobre la película aislante con un patrón. La impresión puede dar lugar a la formación de barras colectoras con líneas de conexión, tal como se describe aquí, por ejemplo.

La impresión de la película gruesa puede ser por enchapado, extrusión, inyección de tinta, impresión múltiple o con formas, o cintas, por ejemplo.

Una capa de nitruro de silicio puede estar presente en la película aislante. El nitruro de silicio se puede depositar químicamente. El método de deposición puede ser CVD, PCVD, u otros métodos conocidos por un experto en la técnica.

**Películas aislantes**

En una realización de la invención, la película aislante puede incluir uno o más componentes seleccionados de: óxido de titanio, nitruro de silicio,  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , óxido de silicio, y óxido de silicio/óxido de titanio. En una realización de la invención, la película aislante puede ser un revestimiento antirreflexión (ARC). En una realización de la invención, se puede aplicar la película aislante; la película aislante se puede aplicar a un sustrato semiconductor. En una realización de la invención, la película aislante se puede formar naturalmente, tal como en el caso de óxido de silicio.

En una realización, la estructura puede no incluir una película aislante que se ha aplicado, sino que puede contener una sustancia que se forma naturalmente, tal como óxido de silicio, que puede funcionar como película aislante.

**Estructura de sustrato semiconductor y conductor de película gruesa**

Un aspecto de la presente invención se refiere a una estructura que incluye una composición conductora de película gruesa y un sustrato semiconductor. En una realización, la estructura puede no incluir una película aislante. En una realización, la estructura puede no incluir una película aislante que se ha aplicado al sustrato semiconductor. En una realización, la superficie del sustrato semiconductor puede incluir una sustancia de origen natural, tal como  $\text{SiO}_2$ . En un aspecto de esta realización, la sustancia de origen natural, tal como  $\text{SiO}_2$ , puede tener propiedades aislantes.

La composición conductora de película gruesa se puede imprimir sobre el sustrato de semiconductor siguiendo un patrón. La impresión puede dar lugar a la formación de barras colectoras con líneas de conexión, tal como se describe aquí, por ejemplo. Se puede formar un contacto eléctrico entre el conductor de la composición de película gruesa y el sustrato semiconductor.

Una capa de nitruro de silicio puede estar presente sobre el sustrato semiconductor. El nitruro de silicio se puede depositar químicamente. El método de deposición puede ser CVD, PCVD, u otros métodos conocidos por un experto en la técnica.

**Estructura en la que el nitruro de silicio se puede tratar químicamente**

Una realización de la invención se refiere a una estructura en la que el nitruro de silicio de la capa aislante se puede tratar lo que da como resultado la retirada de al menos una porción del nitruro de silicio. El tratamiento puede ser un tratamiento químico. La retirada de al menos una porción del nitruro de silicio puede dar como resultado un contacto eléctrico mejorado entre el conductor de la composición de película gruesa y el sustrato semiconductor. La estructura puede tener una eficiencia mejorada.

En un aspecto de esta realización, el nitruro de silicio de la película aislante puede ser parte de la capa antirreflectante (ARC). El nitruro de silicio se puede formar naturalmente, o depositar químicamente, por ejemplo. La deposición química puede ser por CVD o PCVD, por ejemplo.

**Estructura en la que la composición de película gruesa incluye materiales fundentes que no son frita de vidrio**

5 Una realización de la invención se refiere a una estructura que incluye una composición de película gruesa y una o más películas aislantes, en la que la composición de película gruesa incluye un polvo de plata eléctricamente conductor, uno o más materiales fundentes, y un medio orgánico y en la que la estructura comprende adicionalmente una o más películas aislantes. En un aspecto de esta realización, los materiales fundentes están libres de plomo. En un aspecto, los materiales fundentes no son frita de vidrio. En una realización, la estructura puede incluir adicionalmente un sustrato semiconductor.

10 La composición conductora de película gruesa puede penetrar en la película aislante al cocer. La penetración puede ser una penetración parcial. Por ejemplo, un porcentaje de la superficie de la película aislante puede ser penetrado por la composición conductora de película gruesa. La penetración de la película aislante por la composición conductora de película gruesa puede dar como resultado un contacto eléctrico entre el conductor de la composición de película gruesa y el sustrato semiconductor.

15 En una realización de la presente invención, se proporcionan un método y estructura en la que un conductor se ha aplicado directamente al sustrato semiconductor. En un aspecto de esta realización, se puede haber aplicado una máscara al sustrato semiconductor con un patrón en correlación con el patrón del conductor. Se puede haber aplicado un aislante a continuación, con la subsecuente eliminación de la máscara. Se puede haber aplicado la composición conductora a continuación al sustrato semiconductor con un patrón en correlación con el área de la que se retiró la máscara.

20 Una realización de la presente invención se refiere a un dispositivo semiconductor que incluye una composición, en el que, antes de la cocción, la composición incluye:

un polvo de plata eléctricamente conductor;

una o más fritas de vidrio en la que dichas fritas de vidrio están libres de plomo; dispersos en un medio orgánico.

25 En un aspecto de esta realización, la composición puede incluir un aditivo. Los aditivos ejemplares se describen aquí. Un aspecto de esta realización se refiere a una celda solar que incluye el dispositivo semiconductor. Un aspecto de esta realización se refiere a un panel solar, que incluye la celda solar.

**Barras colectoras**

30 En una realización, la composición conductora de película gruesa se puede imprimir sobre el sustrato para formar barras colectoras. Las barras colectoras pueden ser más de dos barras colectoras. Por ejemplo, las barras colectoras pueden ser tres o más barras colectoras. Además de barras colectoras, la composición conductora de película gruesa se puede imprimir sobre el sustrato para formar líneas de conexión. Las líneas de conexión se pueden poner en contacto con una barra colectora. Las líneas de conexión en contacto con una barra colectora se pueden intercalar entre las líneas de conexión en contacto con una segunda barra colectora.

35 En una realización ejemplar, tres barras colectoras pueden ser paralelas entre sí sobre un sustrato. Las barras colectoras pueden ser de forma rectangular. Cada uno de los lados más largos de la barra colectora intermedia puede estar en contacto con las líneas de conexión. En cada una de las barras colectoras secundarias, sólo un lado del rectángulo más largo puede estar en contacto con las líneas de conexión. Las líneas de conexión en contacto con las barras colectoras laterales pueden entrelazarse con las líneas de conexión en contacto con la barra colectora central. Por ejemplo, las líneas de conexión en contacto una barra colectora lateral se pueden entrelazar con las líneas de conexión en contacto con la barra colectora central, en un lado, y las líneas de conexión en contacto con la otra barra colectora lateral se pueden entrelazar con las líneas de conexión en contacto con la barra colectora media en el otro lado de la barra colectora media.

45 La Figura 2A proporciona una representación ejemplar de una realización en la que hay dos barras colectoras. Una primera barra colectora 201 está en contacto con un primer conjunto de líneas de conexión 203. Una segunda barra colectora 205 está en contacto con un segundo conjunto de líneas de conexión 207. El primer conjunto de líneas de conexión 203 se intercala con el segundo conjunto de líneas de conexión 207

50 La Figura 2B proporciona una representación ejemplar de una realización en la que hay tres barras colectoras. Una primera barra colectora 209 está en contacto con un primer conjunto de líneas de conexión 211. Una segunda barra colectora 213 está en contacto tanto con un segundo conjunto de líneas de conexión 215 y un tercer conjunto de líneas de conexión 217. El segundo conjunto de líneas de conexión 215 está en contacto con un lado de la segunda barra colectora 213, el tercer conjunto de líneas de conexión 217 está en contacto con el lado opuesto de la segunda barra colectora 213. Una tercera barra colectora 219 está en contacto con un cuarto conjunto de líneas de conexión 221. El primer conjunto de líneas de conexión 211 se intercala con el segundo conjunto de líneas de conexión 215. El tercer conjunto de líneas de conexión 217 se intercala con el cuarto conjunto de líneas de conexión 221.

55

**Descripción del método de fabricación de un dispositivo semiconductor**

Una realización de la invención se refiere a un método de fabricación de un dispositivo semiconductor. Un aspecto de esta realización incluye las etapas de:

5 (a) proporcionar un sustrato semiconductor, una o más películas aislantes, y una composición de película gruesa, en la que la composición de película gruesa comprende: a) un polvo eléctricamente conductor de plata, b) una o más fritas de vidrio, dispersados en c) un medio orgánico en el que el medio orgánico comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo), DBE, DBE-2, DBE-3, DBE-4, DBE-5, DBE-6, DBE-9, DBE-IB, tallato de epoxi octilo y éster de pentaeritrol de colofonia hidrogenada.

(b) aplicar una o más películas aislantes sobre el sustrato semiconductor,

10 (c) aplicar la composición de película gruesa sobre la una o más películas aislantes en el sustrato semiconductor, y

(d) cocer el semiconductor, una o más películas aislantes y la composición de película gruesa,

en la que, al cocer, se retira el vehículo orgánico, se sinteriza la plata y las fritas de vidrio, y la película aislante es penetrada por componentes de la composición de película gruesa.

15 En un aspecto de esta realización, las fritas de vidrio pueden estar libres de plomo. En un aspecto de esta realización, la una o más películas aislantes se pueden seleccionar del grupo que incluye: película de nitruro de silicio, película de óxido de titanio, SiNx:H, película de óxido de silicio y una película de óxido de silicio/óxido de titanio.

20 Una realización de la invención se refiere a un dispositivo semiconductor formado por un método descrito aquí. Una realización de la invención se refiere a una celda solar que incluye un dispositivo semiconductor formado por un método descrito aquí. Una realización de la invención se refiere a una celda solar que incluye un electrodo, que incluye un polvo de plata y una o más fritas de vidrio, en la que las fritas de vidrio están libres de plomo.

25 Una realización de la presente invención proporciona una(s) nueva(s) composición(es) que puede(n) ser utilizada(s) en la fabricación de un dispositivo semiconductor. El dispositivo semiconductor se puede fabricar mediante el siguiente método a partir de un elemento estructural compuesto de un sustrato semiconductor que tiene una unión y una película aislante de nitruro de silicio formada sobre una superficie principal de la misma. El método de fabricación de un dispositivo semiconductor incluye las etapas de aplicar (por ejemplo, revestir e imprimir) sobre la película aislante, de una forma predeterminada y en una posición predeterminada, la composición de película gruesa conductora de la presente invención que tiene la capacidad de penetrar la película aislante, cociendo a continuación, de modo que la composición de película gruesa conductora se funde y pasa a través de la película aislante, efectuando el contacto eléctrico con el sustrato de silicio. En una realización, la composición de película gruesa eléctricamente conductora puede ser una composición de pasta de película gruesa, tal como se describe aquí, que está hecha de un polvo de plata, aditivo que contiene Zn, un vidrio o mezcla de polvo de vidrio que tiene un punto de ablandamiento de 300 a 600°C, dispersos en un vehículo orgánico y opcionalmente, aditivo(s) de metal/óxido metálico adicional.

35 En una realización, la composición puede incluir un contenido de polvo de vidrio de menos de 5% en peso de la composición total y un aditivo que contiene Zn combinado con un contenido de aditivo opcional adicional de metal/óxido metálico de no más de 6% en peso de la composición total. Una realización de la invención también proporciona un dispositivo semiconductor fabricado por el mismo método.

40 En una realización de la invención, la película de nitruro de silicio o la película de óxido de silicio se puede usar como la película aislante. La película de nitruro de silicio puede estar formada por una deposición química de vapores asistida por plasma (CVD) o el procedimiento de CVD térmica. En una realización, la película de óxido de silicio se puede formar por oxidación térmica, CVD térmica o CVD de plasma.

45 En una realización, el método de fabricación del dispositivo semiconductor también puede estar caracterizado por la fabricación de un dispositivo semiconductor de un elemento estructural compuesto de un sustrato semiconductor que tiene una unión y una película aislante formada sobre una de sus superficies principales, en el que la capa aislante se selecciona de un óxido de titanio, nitruro de silicio, SiNx:H, óxido de silicio, y película de óxido de silicio/óxido de titanio, cuyo método incluye las etapas de formar sobre la película aislante, en una forma predeterminada y en una posición predeterminada, un material de pasta metálica que tiene la capacidad de reaccionar y penetrar en la película aislante, formando un contacto eléctrico con el sustrato de silicio. La película de óxido de titanio se puede formar revistiendo un material líquido orgánico que contiene titanio sobre el sustrato semiconductor y cociendo, o por una CVD térmica. En una realización, la película de nitruro de silicio puede estar formada por PECVD (deposición química de vapor mejorada por plasma). Una realización de la invención también proporciona un dispositivo semiconductor fabricado por este mismo método.

55 En una realización de la invención, el electrodo formado a partir de la(s) composición(es) conductora(s) de película gruesa de la presente invención se puede cocer en una atmósfera compuesta de un gas mixto de oxígeno y

nitrógeno. Este procedimiento de cocción retira el medio orgánico y sinteriza la fritada de vidrio con el polvo de Ag en la composición conductora de película gruesa. El sustrato semiconductor puede ser un solo cristal o silicio policristalino, por ejemplo.

5 La Figura 1(a) muestra una etapa en la que se proporciona un sustrato, con una superficie con textura que reduce la reflexión de la luz. En una realización, se proporciona un sustrato semiconductor de silicio de un solo cristal o de silicio policristalino. En el caso de las celdas solares, los sustratos se pueden cortar de lingotes que se han formado por procedimientos de tracción o colada. El daño a la superficie del sustrato causado por herramientas tales como un hilo de sierra utilizadas para el corte y la contaminación de la etapa de corte de la oblea se pueden eliminar erosionando químicamente alrededor de 10 a 20  $\mu\text{m}$  de la superficie del sustrato usando una disolución alcalina acuosa tal como hidróxido de potasio acuoso o hidróxido de sodio acuoso, o usando una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido nítrico. Además, se puede añadir una etapa en la que el sustrato se lava con una mezcla de ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno para eliminar los metales pesados como el hierro que se adhieren a la superficie del sustrato. Se forma a veces a continuación una superficie de textura antirreflectante usando, por ejemplo, una disolución acuosa alcalina tal como hidróxido de potasio acuoso o hidróxido de sodio acuoso. Esto da el sustrato, 10.

A continuación, refiriéndonos a la figura 1(b), cuando el sustrato usado es un sustrato de tipo p, se forma una capa de tipo n para crear una unión p-n. El método usado para formar tal capa de tipo n puede ser la difusión de fósforo (P) usando oxocloruro de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ). La profundidad de la capa de difusión en este caso se puede variar mediante el control de la temperatura y el tiempo de difusión, y se forma generalmente dentro de un intervalo de grosor de alrededor de 0,3 a 0,5  $\mu\text{m}$ . La capa de tipo n formada de esta manera se representa en el diagrama mediante el número de referencia 20. A continuación, se puede llevar a cabo la separación p-n en los lados frontal y posterior por el método descrito en los antecedentes de la invención. Estas etapas no siempre son necesarias cuando se aplica un material de revestimiento líquido que contiene fósforo, tal como el vidrio de fosfosilicato (PSG) sobre una sola superficie del sustrato mediante un procedimiento, tal como revestimiento por centrifugación, y se efectúa la difusión mediante recocido en condiciones adecuadas. Por supuesto, cuando hay un riesgo de que se forme una capa de tipo n en el lado posterior del sustrato también, se puede aumentar el grado de integridad empleando las etapas detalladas en los antecedentes de la invención.

A continuación, en la figura 1(d), una película de nitruro de silicio u otras películas aislantes incluyendo película de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  (es decir, la película aislante comprende hidrógeno para la pasivación durante el proceso subsecuente de cocción), película de óxido de titanio, y película de óxido de silicio, 30, que funciona como un revestimiento antirreflexión se forma sobre la anteriormente descrita capa de difusión de tipo n, 20. Esta película de nitruro de silicio, 30, disminuye la reflectancia de la superficie de la celda solar a la luz incidente, haciendo posible aumentar en gran medida la corriente eléctrica generada. El grosor de la película de nitruro de silicio, 30, depende de su índice de refracción, aunque es adecuado un grosor de aproximadamente 700 a 900  $\text{\AA}$  para un índice de refracción de alrededor de 1,9 a 2,0. Esta película de nitruro de silicio se puede formar por un proceso como el de CVD de baja presión, CVD de plasma, o CVD térmica. Cuando se utiliza CVD térmica, los materiales de partida son a menudo diclorosilano ( $\text{SiCl}_2\text{H}_2$ ) y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) gaseoso, y la formación de la película se lleva a cabo a una temperatura de al menos 700°C. Cuando se usa CVD térmica, la pirolisis de los gases de partida a alta temperatura da como resultado la presencia de sustancialmente nada de hidrógeno en la película de nitruro de silicio, dando una relación de composición entre el silicio y el nitrógeno de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que es sustancialmente estequiométrica. El índice de refracción está dentro en un intervalo de sustancialmente 1,96 a 1,98. Por consiguiente, este tipo de película de nitruro de silicio es una película muy densa, cuyas características, tales como el grosor y el índice de refracción, permanecen sin cambios, incluso cuando se somete a un tratamiento térmico en una etapa posterior. El gas de partida usado cuando se lleva a cabo la formación de la película por CVD de plasma es generalmente una mezcla gaseosa de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{NH}_3$ . El gas de partida se descompone por el plasma, y la formación de la película se lleva a cabo a una temperatura de 300 a 550°C. Debido a que la formación de la película por tal proceso de CVD de plasma se lleva a cabo a una temperatura más baja que la CVD térmica, está presente el hidrógeno en el gas de partida, así como en la película de nitruro de silicio resultante. Además, debido a que la descomposición del gas se efectúa por un plasma, otra característica distintiva de este proceso es la capacidad de variar en gran medida la proporción de composición entre silicio y nitrógeno. Específicamente, variando tales condiciones como la relación de caudal de los gases de partida y la presión y temperatura durante la formación de la película, se pueden formar películas de nitruro de silicio en distintas proporciones de composición entre silicio, nitrógeno e hidrógeno, y en un intervalo de índice de refracción de 1,8 a 2,5. Cuando se trata térmicamente una película que tiene tales propiedades en una etapa subsecuente, el índice de refracción puede variar antes y después de la formación de la película debido a efectos tales como la eliminación de hidrógeno en la etapa de cocción del electrodo. En tales casos, la película de nitruro de silicio requerida en una celda solar se puede conseguir seleccionando las condiciones de formación de la película después de tener en cuenta primero los cambios en las calidades de película que ocurrirán como resultado del tratamiento térmico en la etapa subsecuente.

En la figura 1(d), se puede formar una película de óxido de titanio en la capa de difusión de tipo n, 20, en lugar de la película de nitruro de silicio, 30, que funciona como un revestimiento antirreflectante. La película de óxido de titanio se forma revistiendo un material líquido orgánico que contiene titanio sobre la capa de difusión de tipo n, 20, y cocinando, o por CVD térmica. También es posible, en la figura 1(d), formar una película de óxido de silicio sobre la capa de difusión de tipo n, 20, en lugar de la película de nitruro de silicio 30 que funciona como una capa anti-



reflexión. La película de óxido de silicio se forma por oxidación térmica, CVD térmica o CVD de plasma.

A continuación, se forman electrodos por etapas similares a las mostradas en las figuras 1(e) y (f). Es decir, como se muestra en la figura 1(e), la pasta de aluminio, 60, y la pasta de plata del lado posterior, 70, se imprimen serigráficamente sobre el lado posterior del sustrato, 10, como se muestra en la figura 1(e), y se secan sucesivamente. Además, una pasta de plata que forma electrodo frontal se imprime serigráficamente sobre la película de nitruro de silicio, 30, de la misma manera que sobre el lado posterior del sustrato, 10, después de lo cual se lleva a cabo el secado y la cocción en un horno de infrarrojos; el intervalo de temperaturas establecidas puede ser de 700 a 975°C durante un periodo desde un minuto a más de diez minutos, mientras se pasa a través del horno una corriente de gas mezcla de oxígeno y nitrógeno.

10 Como se muestra en la figura 1(f), durante la cocción, el aluminio se difunde como impureza desde la pasta de aluminio al sustrato de silicio, 10, en el lado posterior, formando por ello una capa p+, 40, que contiene una alta concentración de aluminio dopante. La cocción convierte la pasta de aluminio seca, 60, en un electrodo posterior de aluminio, 61. La pasta de plata del lado posterior, 70, se cuece al mismo tiempo, convirtiéndose en un electrodo posterior de plata, 71. Durante la cocción, la frontera entre el aluminio del lado posterior y la plata del lado posterior adopta el estado de una aleación, consiguiendo de esta manera la conexión eléctrica. La mayoría de las áreas del electrodo posterior están ocupadas por el electrodo de aluminio, en parte a causa de la necesidad de formar una capa p+, 40. El electrodo posterior de plata o plata/aluminio se forma sobre áreas limitadas del lado posterior en forma de un electrodo para interconectar celdas solares por medio de cinta de cobre o similares.

20 En la parte frontal, la pasta de plata del electrodo frontal, 500, de la invención se compone de plata, aditivo que contiene Zn, frita de vidrio, medio orgánico y óxidos metálicos opcionales, y es capaz de reaccionar y penetrar a través de la película de nitruro de silicio, 30, durante la cocción para lograr el contacto eléctrico con la capa de tipo n, 20 (penetrar por cocción). Este estado de penetración por cocción, es decir, el grado en el que la pasta de plata del electrodo frontal se funde y pasa a través de la película de nitruro de silicio, 30, depende de la calidad y grosor de la película de nitruro de silicio, 30, la composición de la pasta de plata del electrodo frontal, y de las condiciones de cocción. La eficiencia de la conversión y la fiabilidad de la resistencia a la humedad de la celda solar dependen claramente, en gran medida, de este estado de penetración por cocción.

### Ejemplos

La(s) composición(es) de película gruesa de la presente invención se describen aquí a continuación en las Tabla 3-8.

#### 30 Preparación de pasta

Las preparaciones de pasta, en general, se consiguieron con el siguiente procedimiento: Se pesó la cantidad apropiada de disolvente, medio y tensoactivo, a continuación se mezcló en un recipiente de mezcla durante 15 minutos, a continuación, se añadieron y se mezclaron las fritas de vidrio y aditivos metálicos durante otros 15 minutos. Dado que la Ag es la mayor parte de los sólidos de la presente invención, se añadió paulatinamente para asegurar un mejor humedecimiento. Cuando está bien mezclada, la pasta se hace pasar repetidamente a través de un molino de 3 rodillos a presiones que aumentan progresivamente de 0 a 400 psi (de 0 a 2,76 MPa). La separación de los rodillos se ajustó a 1 milésima de pulgada (0,025 mm). El grado de dispersión se midió por la finura de molienda (FOG). El valor de FOG puede ser igual o menor de 20/10 para los conductores.

40 La frita de vidrio ASF1100 (disponible de Asahi Glass Company) usada en los siguientes ejemplos no se usó tal como se suministra. Se molió hasta una  $D_{50}$  en el intervalo de 0,5-0,7  $\mu\text{m}$  antes de su uso.

#### Procedimiento de ensayo-Eficiencia

45 Las celdas solares construidas según el método descrito anteriormente se colocaron en un medidor de celdas fotovoltaicas (PV cell tester 200) de EETS (Energy Equipment Testing Service Ltd, Cardiff, UK) para medir eficiencias. La lámpara de arco de Xe en el medidor de celdas fotovoltaicas simuló la luz solar con una intensidad conocida y radió la superficie frontal de la célula. El medidor usó un método de cuatro contactos para medir la corriente (I) y el voltaje (V) a aproximadamente 400 puntos de resistencia de carga para determinar la curva I-V de la celda. Tanto el factor de llenado (FF) como la eficiencia (Eff) se calcularon a partir de la curva I-V.

Los valores de la eficiencia de la pasta y del factor de llenado se normalizaron a los correspondientes valores obtenidos con celdas en contacto con el estándar industrial.

#### 50 Diseño del vehículo

Se analizaron varios vehículos que comprenden diferentes mezclas de resinas y disolventes como se describen aquí en las composiciones de película gruesa junto con un conjunto estándar de sistemas de sólidos (que comprenden polvos de plata y constituyentes inorgánicos que se sabe en la técnica que proporcionan buenas propiedades eléctricas en celdas solares de silicio que emplean un revestimiento antirreflectante basado en nitruro de silicio).

## ES 2 427 615 T3

Por consiguiente, las composiciones base se describen en las Tablas 3-6 en forma de vehículo A, B, C, D, E y F que comprende mezclas de disolventes y resinas usadas en la técnica. Para cada vehículo y sistema de sólidos estándar los ejemplos muestran aditivos seleccionados del grupo que consiste en:

adipato de bis(2-2-butoxi)etilo),

- 5 éster dibásico DBE-3 (que es 85-95% de adipato de dimetilo y 5-15% de glutarato de dimetilo de Invista) y

tallato de epoxioctilo [DRAPEX (R) 4.4] de Witco Chemical,

que se añadieron con dos niveles de adición para cada uno de los vehículos de 1% y 2%. La adición de Foralyn™ 110 (éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada de Eastman Chemical BV) se comenzó a un nivel de 1,25%.

- 10 Se imprimió serigráficamente vehículo B con Aditivos formado las composiciones de B1 a B9 sobre una oblea multicristalina de 157x157 mm usando un patrón de celda lineal de 200 µm de ancho diseñado para ser compatible con emisores de 65 ohm/cuadrado. Las obleas se revistieron con un revestimiento antirreflexión de nitruro de silicio diseñado para hacer una celda solar. Se usó pasta de aluminio PV381 de DuPont como conductor de tipo p y PV502 como composición de plata de adhesión de la superficie posterior. Las celdas se cocieron en un horno Centrotherm de 4 zonas con temperatura máxima de 925°C. Las celdas se midieron eléctricamente en condiciones solares 1.

- 15 La distribución de eficiencia y la media de 5 celdas para las muestras B1 a B9 se muestra en la Figura 3 y demuestra claramente un incremento de rendimiento para todos los aditivos en estos experimentos de más de 0,6% entre A0 y B9. Las pastas B7 y B9 se imprimieron sobre el mismo conjunto de materiales de obleas usando un patrón de 100 µm y los resultados se muestran en la Figura 4, en los que conseguimos un incremento de eficiencia de +1,1% sobre el sistema base, A0.

- 20 La figura 5 muestra el impacto del vehículo en combinación con los aditivos seleccionados.

Tabla 3

Ingredientes	Vehículo A con matriz de adición									
	A	A1	A2	A3	A4*	A5*	A6	A7	A8	A9
Vehículo A	12,10	12,10	11,10	10,10	11,10	10,10	11,10	10,10	11,10	10,10
Vehículo B										
Vehículo C										
Vehículo D										
Vehículo E										
Vehículo F										
Sólidos base	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90
Adiciones de vehículo										
Foralyn 110										
3-Etoxipropionato de etilo			1,00							
3-Etoxipropionato de etilo				2,00						
Fine Oxocol-140N					1,00					
Fine Oxocol-140N						2,00				
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)							1,00			
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)								2,00		
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)									1,00	
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)										2,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

\* = no reivindicado

Tabla 4  
Vehículo B con matriz de adición

Ingredientes	A	B1	B2	B3	B4*	B5*	B6	B7	B8	B9
Vehículo A	A0									
	12,10									
Vehículo B		10,85	9,85	8,85	9,85	8,85	9,85	8,65	9,85	8,85
Vehículo C										
Vehículo D										
Vehículo E										
Vehículo F										
Sólidos base	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90
Adiciones de vehículo										
Foralyn 110		1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
3-Etoxipropionato de etilo			1,00							
3-Etoxipropionato de etilo				2,00						
Fine oxocol-140										
Fine oxocol-140					1,00					
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)						2,00				
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)							1,00			
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)								2,00		
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)									1,00	
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

\* = no reivindicado

Tabla 5

Ingredientes	Vehículo C con matriz de adición											
	A	C1	C2	C3	C4*	C5*	C6	C7	C8	C9		
Vehículo A	A0											
	12,10											
Vehículo B												
Vehículo C		10,55	9,85	8,85	9,85	8,85	9,85	8,85	9,85	8,85		
Vehículo D												
Vehículo E												
Vehículo F												
Sólidos base	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90		87,90
Adiciones de vehículo												
Foralyn 110		1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25		1,25
3-Etoxipropionato de etilo			1,00									
3-Etoxipropionato de etilo				2,00								
Fine oxocol-140					1,00							
Fine oxocol-140						2,00						
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)							1,00					
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)								2,00				
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)									1,00			
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)												2,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

\* = no reivindicado

Tabla 6

Ingredientes	A	Vehículo D con matriz de adición												
		D5*	D2	D3	D4*	D5	D6	D7	D8	D9				
Vehículo A	A0													
	12,10													
Vehículo B														
Vehículo C														
Vehículo D		10,85	9,85	8,85	9,85	8,85	9,85	8,85	9,85	8,85	9,85	8,85	9,85	8,85
Vehículo E														
Vehículo F														
Sólidos base	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90
Adiciones de vehículo														
Foralyn 110		1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
3-Etoxipropionato de etilo			1,00											
3-Etoxipropionato de etilo				2,00										
Fine oxocol-140							1,00							
Fine oxocol-140								2,00						
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)									1,00					
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)										2,00				
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)												1,00		
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)														2,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

\* = no reivindicado

Tabla 7

Ingredientes	Vehículo E con matriz de adición									
	A	E1	E2	E3	E4*	E5*	E6	E7	E8	E9
Vehículo A	A0									
	12,10									
Vehículo B										
Vehículo C										
Vehículo D										
Vehículo E		10,85	9,85	8,85	9,85	8,85	9,85	8,85	9,85	8,85
Vehículo F										
Sólidos base	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90	87,90
Adiciones de vehículo										
Foralyn 110		1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
3-Etoxipropionato de etilo			1,00							
3-Etoxipropionato de etilo				2,00						
Fine oxocol-140					1,00					
Fine oxocol-140						2,00				
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)							1,00			
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)								2,00		
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)									1,00	
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)										2,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

\* = no reivindicado

Tabla 8

Ingredientes	Vehículo F con matriz de adición											
	A	F1	F2	F3	F4*	F5*	F6	F7	F8	F9		
Vehículo A	A0											
	12,10											
Vehículo B												
Vehículo C												
Vehículo D												
Vehículo E												
Vehículo F		10,85	9,85	8,86	9,85	8,85	9,85	8,85	8,85	8,85	8,85	
Sólidos base	87,80	87,90	87,80	87,90	87,90	87,80	87,80	87,90	87,90	87,90	87,90	
Adiciones de vehículo												
Foralyn 110		1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
3-Etoxipropionato de etilo			1,00									
3-Etoxipropionato de etilo				2,00								
Fine oxocol-140					1,00							
Fine oxocol-140						2,00						
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)							1,00					
Adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo)								2,00				
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)									1,00			
Ester dibásico DBE-3 (mezcla de adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo)										2,00		
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

\* = no reivindicado



A continuación, se midieron las propiedades de generación de electricidad de substratos de celda solar con electrodos hechos con pastas conductoras que contienen éster dibásico. Cambió aquí la cantidad de éster dibásico.

**Preparación de pasta**

5 El material usado en la preparación de la pasta es el siguiente. El contenido de cada material se muestra en la Tabla 9.

Polvo conductor eléctricamente funcional: se usó una mezcla de 76% de polvo de plata esférico [ $d_{50}$  1,7-2,8  $\mu\text{m}$  según se determina con un aparato de medida de la distribución de tamaño de partícula del tipo de dispersión por láser].

10 Frita de vidrio: se usó frita de vidrio de borosilicato de bismuto. El contenido total de las fritas de vidrio era 3,2% en peso de la pasta conductora.

Medio orgánico: se usó un medio orgánico que consiste en resina de etilcelulosa, éster dibásico (DBE-3, INVISTA Inc.) y texanol como se muestra en la Tabla 9. Además, se añadió al medio orgánico 1,6% en peso de modificador de la viscosidad.

Aditivo: cada pasta conductora contenía 3,7% en peso de ZnO como aditivo.

15 Las preparaciones de pasta se consiguieron en general con el siguiente procedimiento: se pesaron las cantidades apropiadas de resina de etilcelulosa, éster dibásico (DBE-3, INVISTA Inc.) y texanol descritos anteriormente, a continuación se mezclaron en un recipiente de mezcla durante 15 minutos, a continuación se añadieron y mezclaron durante otros 5 minutos el polvo de plata y las fritas de vidrio descritas anteriormente y ZnO. Cuando se mezcló bien, la pasta se pasó repetidamente a través de un molino de 3 rodillos a presiones que aumentan progresivamente de 0 a 400 psi (0-2,76 MPa). Se ajustó la separación de los rodillos a 1 mm. Se midió el grado de dispersión por la finura de molienda (FOG). Un valor de FOG típico es generalmente igual o menor de 20/10 para conductores.

20

Tabla 9

Composición	Ejemplo comparativo	Ejemplo 1	Ejemplo2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Ag	76	76	76	76	76	76
Vidrio	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
ZnO	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
Medio orgánico						
Etilcelulosa	2,3	2,3	2,4	2,4	2,5	0,4
Modificador de la viscosidad	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
DBE-3	0,0	0,9	1,8	2,7	3,6	14,7
TEXANOL	13,1	12,1	11,2	10,3	9,4	0,0
Relación DBE-3/medio orgánico	0,00	0,05	0,11	0,16	0,21	0,88

**Método de producción de electrodo**

25 Se formaron celdas solares usando los cuatros tipos de pasta conductora descritos en (A) anteriormente. Primero, se prepararon obleas de silicio (Si) (38 mm cuadrados y 0,2 mm de grosor). Se imprimió serigráficamente pasta de aluminio (PV322, E.I. du Pont de Nemours and Company) sobre el lado posterior de estas obleas de silicio y a continuación se secó a la temperatura de 150°C durante 5 minutos. El patrón impreso de pasta de aluminio era de 34 mm x 34 mm y 25  $\mu\text{m}$  de grosor después de secar. La pasta de Ag se imprimió sobre el lado frontal de la oblea de Si para formar el patrón de electrodo con una barra colectora y catorce líneas a modo de dedos a ambos lados de la barra colectora. Las obleas con el patrón impreso se secaron a 150°C durante 5 minutos. El patrón seco se coció en un horno de cinta calentado por IR en aire. La máxima temperatura establecida era 980°C y su tiempo de entrada-salida era 120 s. La barra colectora tenía 2 mm de anchura y 15  $\mu\text{m}$  de grosor, y las líneas a modo de dedos tenían 150  $\mu\text{m}$  de anchura y 15  $\mu\text{m}$  de grosor después de cocer.

30

35

**Procedimiento de ensayo del FF**

5 Se evaluaron las características eléctricas (características de I-V) del sustrato de celda solar resultante del ejemplo comparativo 1 y ejemplo 1-5 usando un medidor de celdas modelo NCT-M-150AA fabricado por NPC Co. Se representó la curva de corriente-voltaje (curva I-V) con los resultados de la medida para calcular el factor de llenado (valor FF). En general, el mayor valor de FF indica la mejor propiedad de generación eléctrica en una celda solar.

**Resultados**

10 El ejemplo 1-5 obtuvo mayor valor de FF que el ejemplo comparativo. Dicho de otro modo, se podría decir que reemplazando una parte o todo el disolvente con éster dibásico, la propiedad de generación eléctrica de una celda solar se volvió mejor. Y se vio también que cuanto mayor cantidad de éster dibásico se había puesto en la composición, mayor valor de FF se obtuvo.

Tabla 10

Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
0,725	0,740	0,745	0,744	0,750	0,76

## REIVINDICACIONES

1. Una composición conductora de película gruesa que comprende:
  - (a) uno o más polvos eléctricamente conductores;
  - 5 (b) una o más fritas de vidrio; dispersos en
  - (c) medio orgánico, en la que el medio orgánico comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo), éster dibásico, tallato de epoxioctilo, y éster de pentaeritrol de colofonia hidrogenada.
- 10 2. Una composición conductora de película gruesa según la reivindicación 1, en la que el éster dibásico es uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en éster dimetilico de ácido adípico, ácido glutárico, y ácido succínico.
3. Una composición conductora de película gruesa según la reivindicación 1, en la que la frita de vidrio comprende, basado en el porcentaje en peso de la composición de vidrio total: SiO<sub>2</sub> 1-36, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-7, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,5-19, PbO 20-83, ZnO 0-42, CuO 0-4, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-35, ZrO<sub>2</sub> 0-8, TiO<sub>2</sub> 0-7, PbF<sub>2</sub> 3-34.
- 15 4. Una composición conductora de película gruesa según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un aditivo de metal/óxido metálico.
  5. La composición conductora de película gruesa según la reivindicación 4, en la que el aditivo de metal/óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en:
    - (a) un metal en el que dicho metal se selecciona de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr;
    - 20 (b) un óxido metálico de uno o más de los metales seleccionados de Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, y Cr;
    - (c) un compuesto que puede generar los óxidos metálicos de (b) al cocer; y
    - (d) sus mezclas.
  - 25 6. La composición conductora de película gruesa de la reivindicación 5, en la que el aditivo que contiene Zn es ZnO.
  7. La composición conductora de película gruesa de cualquier reivindicación precedente, en la que el medio orgánico comprende éster dibásico.
  8. Una estructura que comprende la composición de película gruesa de la reivindicación 1 sobre un sustrato.
  9. La estructura de la reivindicación 8, en la que el sustrato es una o más capas aislantes.
  - 30 10. El sustrato de la reivindicación 8, que comprende uno o más sustratos semiconductores.
  11. Un método para la fabricación de un dispositivo semiconductor, que comprende:
    - a) proporcionar uno o más sustratos semiconductores, una o más películas aislantes, y una composición de película gruesa, en el que la composición de película gruesa comprende:
      - i) uno o más polvos eléctricamente conductores;
      - 35 ii) una o más fritas de vidrio; dispersos en
      - iii) un medio orgánico seleccionado del grupo que consiste en: adipato de bis(2-(2-butoxi)etilo), éster dibásico, tallato de epoxioctilo, y éster de pentaeritrol de colofonia hidrogenada,
    - b) aplicar la película aislante sobre el sustrato semiconductor;
    - c) aplicar la composición de película gruesa sobre la película aislante sobre el sustrato semiconductor; y
    - 40 d) cocer el semiconductor, película aislante y composición de película gruesa.
  12. El método de la reivindicación 11, en el que la película aislante comprende uno o más componentes seleccionados de: óxido de titanio, nitruro de silicio, SiN<sub>x</sub>:H, óxido de silicio, y óxido de silicio/óxido de titanio.
  13. El método de la reivindicación 11, en el que el dispositivo semiconductor es una celda solar.

14. Un electrodo de celda solar, formado aplicando una composición conductora de película gruesa de la reivindicación 1 sobre un sustrato de celda solar; y cociendo la composición conductora de película gruesa aplicada.

15. Una celda solar que comprende el electrodo de la reivindicación 14.

FIG. 1A



FIG. 1B

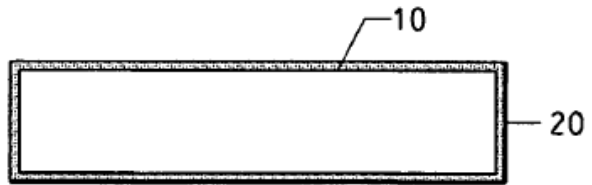


FIG. 1C

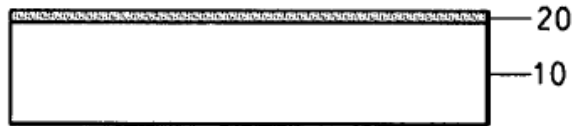


FIG. 1D

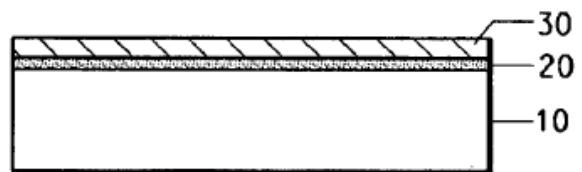


FIG. 1E

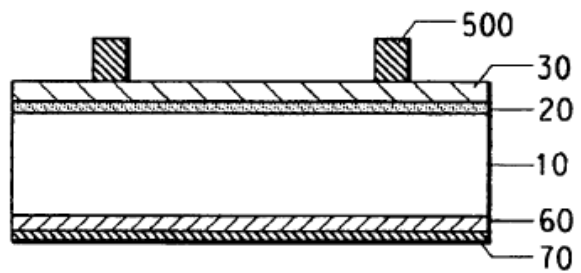
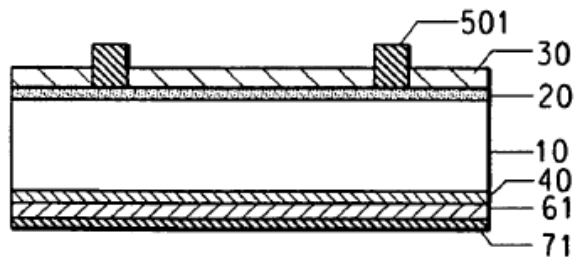


FIG. 1F



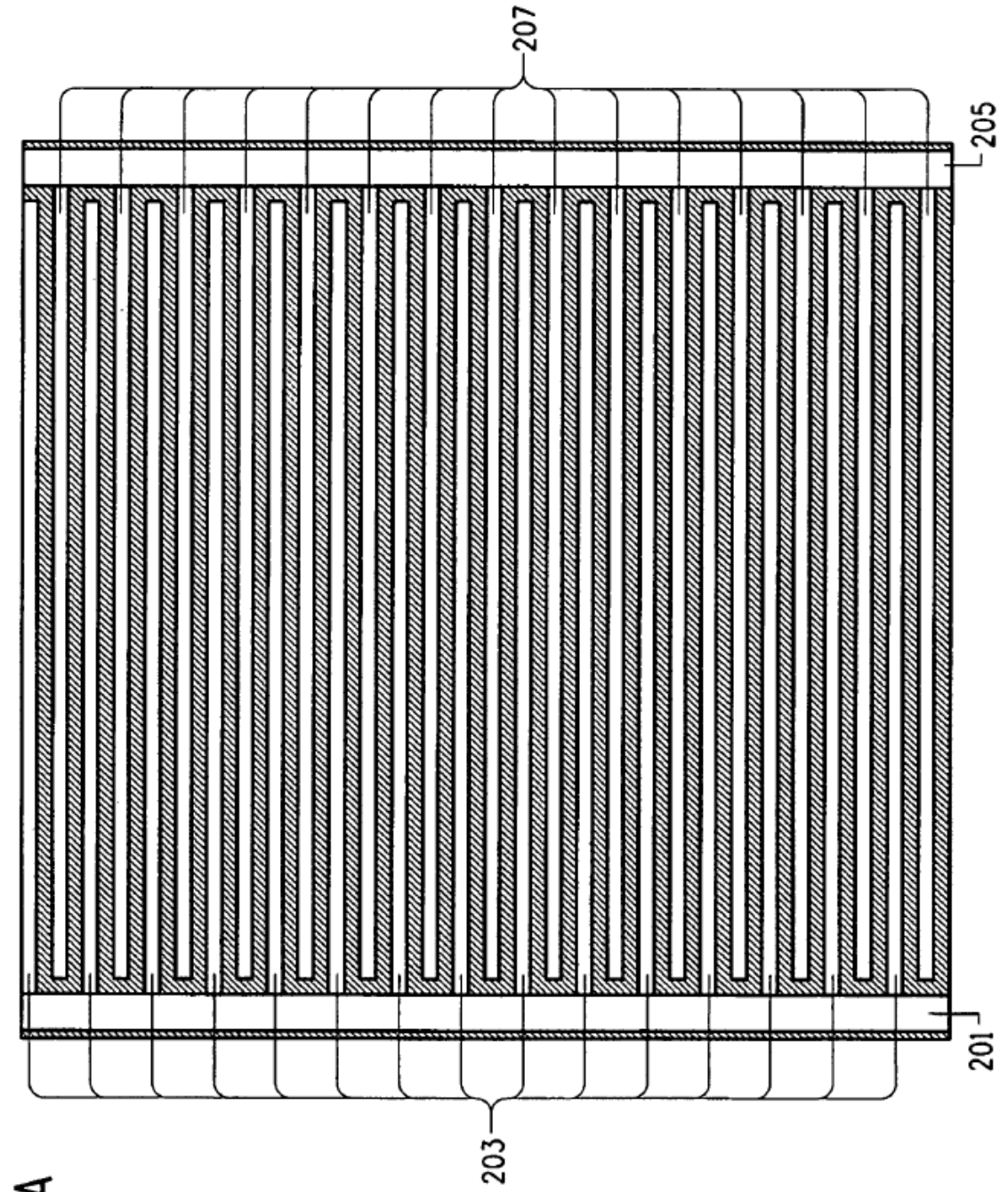


FIG. 2A

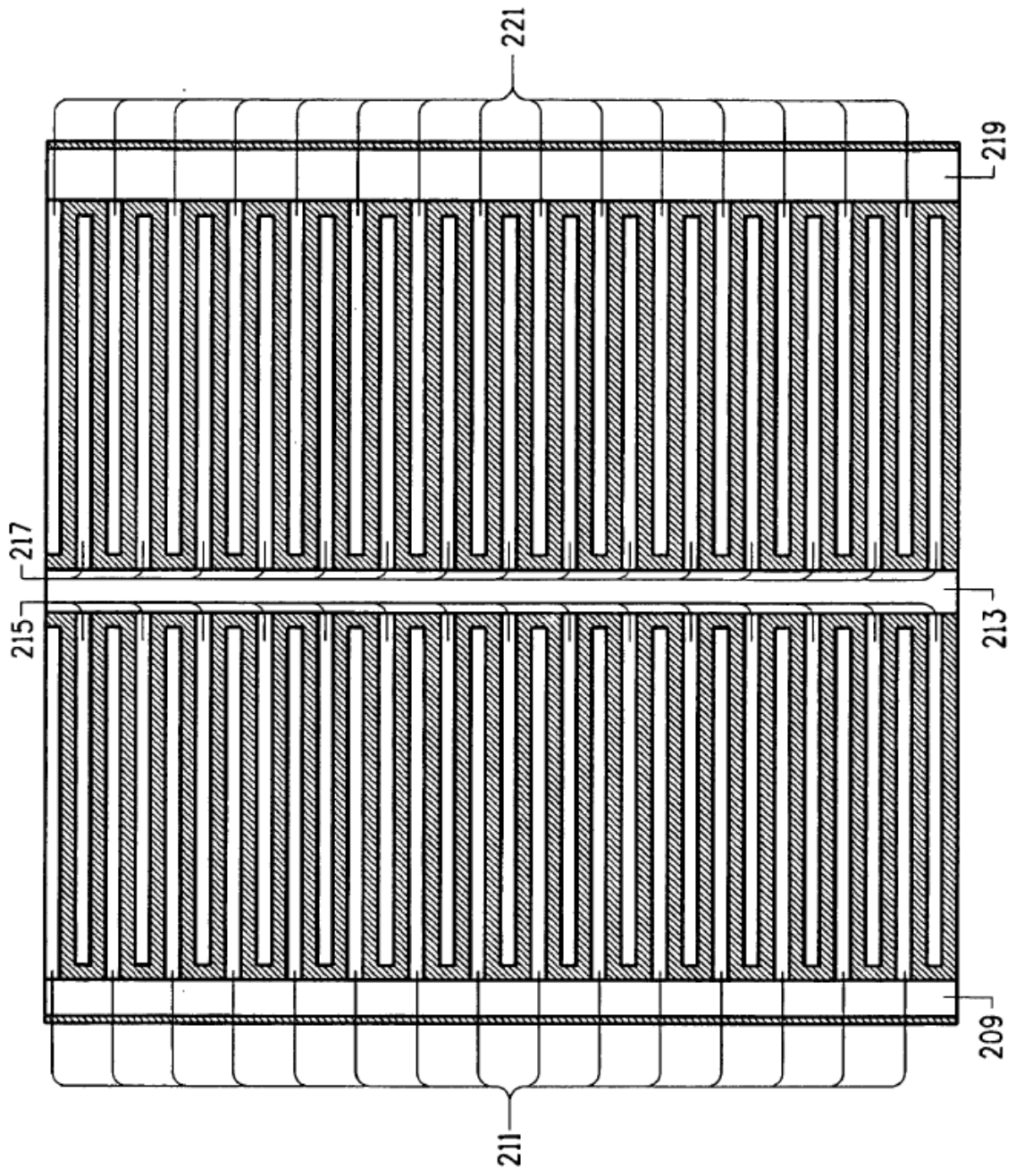
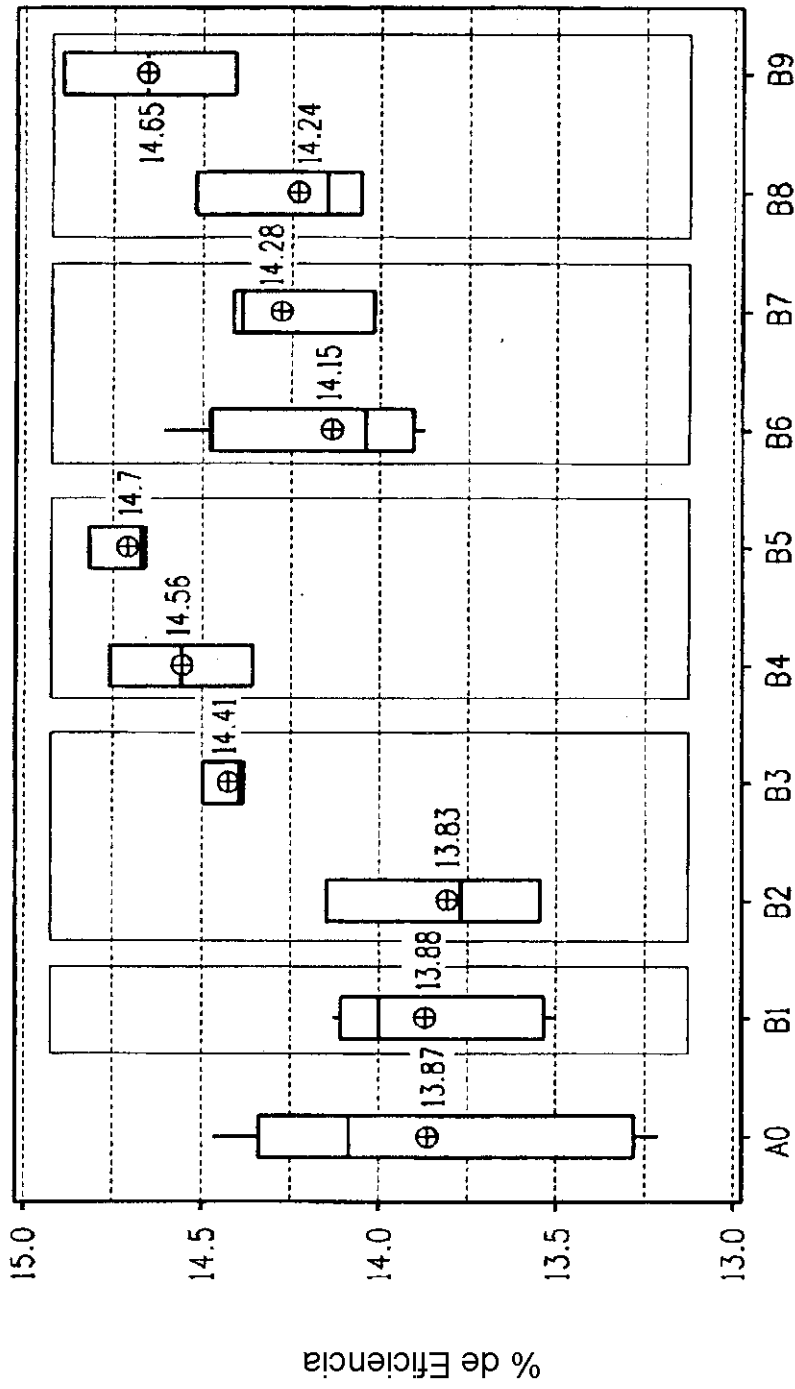


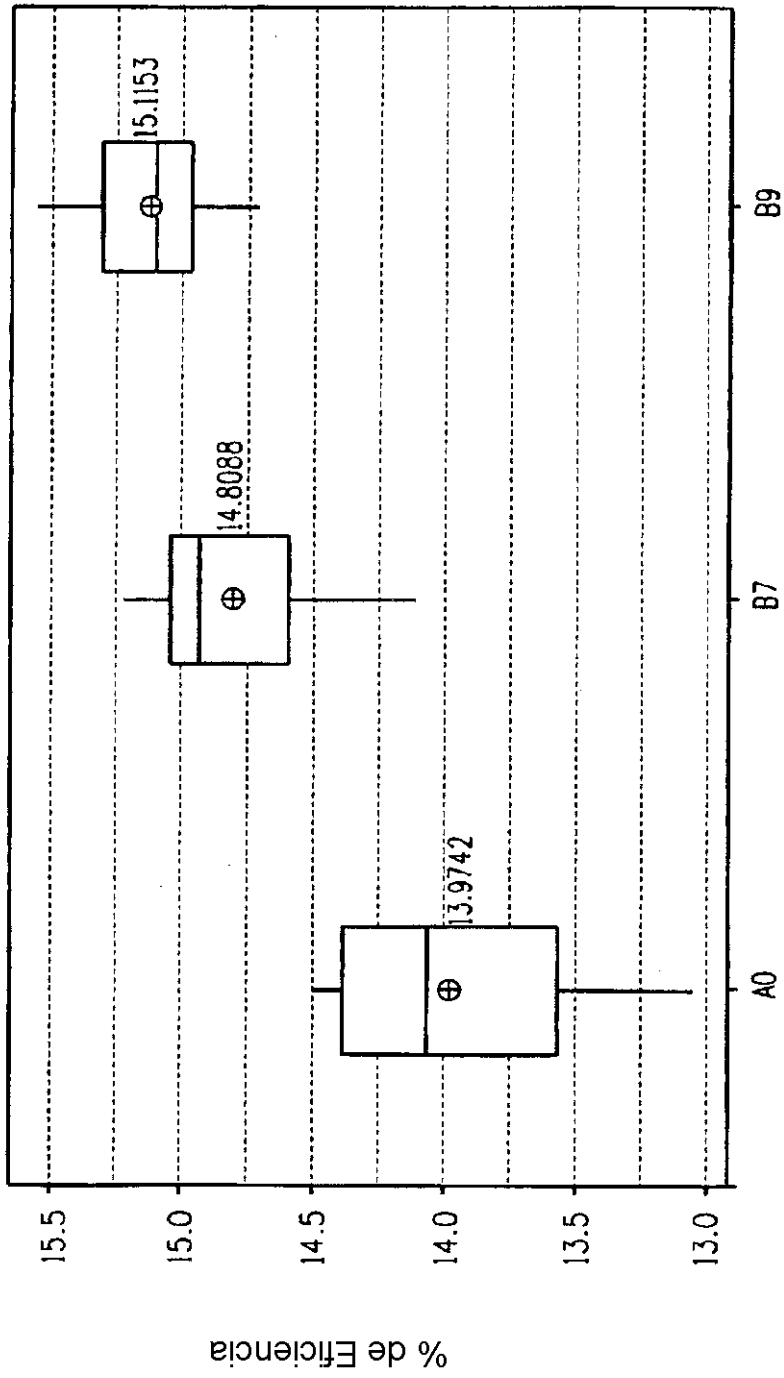
FIG. 2B



PS

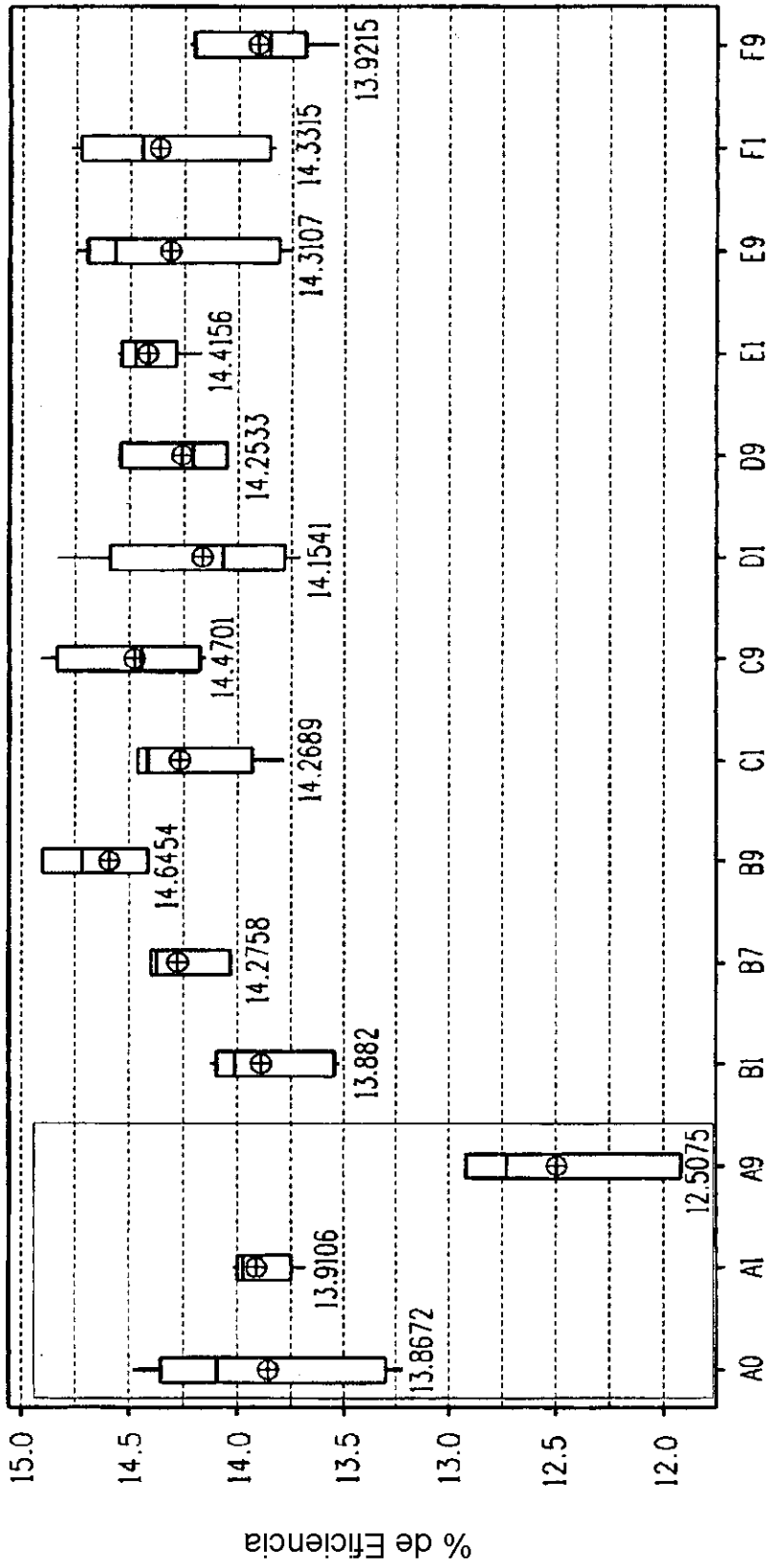
FIG. 3





Ejemplo de composición

FIG. 4



Ag del lado frontal

FIG. 5