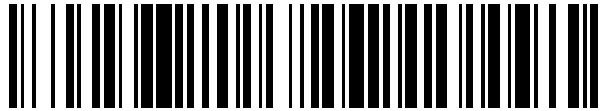


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 133**

51 Int. Cl.:

C03C 8/10 (2006.01)

C04B 35/01 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

H01B 1/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2011 E 11731163 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2566824**

54 Título: **Pastas en forma de película espesa que contienen óxidos de plomo y telurio y su uso en la fabricación de dispositivos semiconductores**

30 Prioridad:

24.03.2011 US 467003 P

22.02.2011 US 445508 P

07.02.2011 US 440117 P

04.05.2010 US 331006 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2016

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
Chestnut Run Plaza, 974 Center Road, P.O. Box
2915
Wilmington, DE 19805, US**

72 Inventor/es:

**CARROLL, ALAN FREDERICK;
HANG, KENNETH WARREN;
LAUGHLIN, BRIAN J.;
MIKESKA, KURT RICHARD;
TORARDI, CARMINE y
VERNOOY, PAUL DOUGLAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 570 133 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pastas en forma de película espesa que contienen óxidos de plomo y telurio y su uso en la fabricación de dispositivos semiconductores

Campo de la invención

- 5 La presente invención proporciona células solares que comprenden un sustrato semiconductor, un electrodo y una o más capas de aislamiento. El electrodo comprende un metal eléctricamente conductor y óxido de telurio y plomo.

Antecedentes técnicos

- 10 Una estructura de célula solar convencional con una base de tipo p tiene un electrodo negativo que está típicamente en el lado frontal o delantero (lado del sol) de la célula y un electrodo positivo que está en el lado posterior o trasero. La irradiación de energía de una longitud de onda adecuada sobre la unión p-n de un cuerpo semiconductor sirve como fuente de energía externa para generar portadores de carga en forma de pares hueco-electrón. Estos portadores de carga en forma de pares hueco-electrón migran en el campo eléctrico generado por la unión p-n del semiconductor y son recogidos por una rejilla conductora o contacto metálico aplicado a la superficie del semiconductor. La corriente generada fluye al circuito externo.

- 15 Típicamente se usan pastas conductoras (también denominadas tintas) para formar las rejillas conductoras o contactos metálicos. Las pastas conductoras incluyen típicamente una fritada de vidrio, una especie conductora (por ejemplo partículas de plata) y un medio orgánico. Para formar los contactos metálicos, las pastas conductoras se imprimen sobre un sustrato como líneas de rejilla o según otros patrones y luego se calientan, proceso durante el cual se establece contacto eléctrico entre las líneas de la rejilla y el sustrato semiconductor.

- 20 Sin embargo, las células fotovoltaicas de silicio cristalino se revisten, típicamente, con un revestimiento anti-reflectante tal como nitruro de silicio, óxido de titanio u óxido de silicio para promover la adsorción de la luz, lo cual aumenta la eficiencia de la célula. Tales revestimientos anti-reflectantes actúan también como aislantes, lo cual afecta negativamente al flujo de electrones desde el sustrato hacia los contactos metálicos. Para superar este problema, la tinta conductora debería penetrar el revestimiento anti-reflectante durante el proceso de calentamiento para formar contactos metálicos que tienen contacto eléctrico con el sustrato semiconductor. La formación de un enlace fuerte entre el contacto metálico y el sustrato es también deseable.

- 25 La capacidad para penetrar el revestimiento anti-reflectante y para formar un enlace fuerte con el sustrato tras el horneado es muy dependiente de la composición de la tinta conductora y de las condiciones de calentamiento. La eficiencia, una medida clave del rendimiento de la célula fotovoltaica, se ve también influenciada por la calidad del contacto eléctrico realizado entre la tinta conductora horneada y el sustrato.

El documento de la patente EP 0463826 describe composiciones de vidrio sellantes y formulaciones conductoras electrónicamente que comprenden dichas composiciones de vidrio sellantes.

El documento de la patente WO 92/00925 describe composiciones de vidrio de bajo punto de fusión que comprenden de 50 a 95% de TeO₂.

- 35 Zhang et al. describen vidrios PbO-ZnO-B₂O₃-SiO₂ en Thin Solid Films, volumen 518 (2010), páginas E111-E113.

El documento de la patente de Estados Unidos número 4.945.071 describe vidrios de bajo punto de reblandecimiento que comprenden óxido de plata, óxido de vanadio, óxido de telurio y óxido de plomo.

- 40 El documento de la patente de Estados Unidos número 5.240.884 describe pastas de vidrios con plata que comprenden láminas de plata, vidrio de telururo de vanadio y plomo, resina, tensioactivo y una mezcla de disolventes.

Con el fin de proporcionar un procedimiento económico de fabricación de células fotovoltaicas con buena eficiencia, existe la necesidad de composiciones en forma de pasta de película espesa que se puedan hornear a bajas temperaturas para penetrar en un revestimiento anti-reflectante y proporcionar un buen contacto eléctrico con el sustrato semiconductor.

45 Compendio

Un aspecto de la presente invención es una célula solar que comprende:

(a) un sustrato semiconductor;

(b) una o más capas aislantes sobre el sustrato semiconductor; y

- 50 (c) un electrodo en contacto con la capa o capas (una o más) aislantes y en contacto eléctrico con el sustrato semiconductor, que comprende un metal eléctricamente conductor y óxido de telurio y plomo;

en el cual el óxido de telurio y plomo está formado a partir de una mezcla de polvos de TeO_2 y PbO que incluye de 5 a 95% en moles de óxido de plomo y de 5 a 95% en moles de óxido de telurio, con respecto al total de los polvos combinados.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para formar un dispositivo fotovoltaico que comprende:

- 5 (a) proporcionar un sustrato semiconductor que comprende una o más películas aislantes depositadas sobre al menos una superficie del sustrato semiconductor;
- (b) aplicar una composición de pasta en forma de película espesa sobre al menos una parte de la película aislante para formar una estructura en capas, en la que la composición de pasta en forma de película espesa comprende:
- 10 (i) de 85 a 99,5% en peso de un metal o derivado suyo eléctricamente conductor, con respecto al total de los sólidos de la composición;
- (ii) de 0,5 a 15% en peso, tomando como base los sólidos, de óxido de plomo y telurio, donde la proporción molar de plomo a telurio en el óxido de plomo y telurio está entre 5/95 y 95/5; y
- (iii) un medio orgánico; y
- 15 (c) hornear el sustrato semiconductor, las películas aislantes (una o más) y la pasta en forma de película espesa, formando un electrodo en contacto con las capas aislantes (una o más) y en contacto eléctrico con el sustrato semiconductor.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo de procesos que ilustra la fabricación de un dispositivo semiconductor. Los números de referencia mostrados en la figura 1 se explican más adelante.

- 20 10: sustrato de silicio de tipo p
- 20: capa de difusión de tipo n
- 30: película aislante
- 40: capa p+ (campo de la superficie posterior, BSF por sus siglas en inglés)
- 60: pasta de aluminio depositada sobre el lado posterior
- 25 61: electrodo trasero de aluminio (obtenido calentando la pasta de aluminio del lado posterior)
- 70: pasta de aluminio y plata o de plata depositada sobre el lado posterior
- 71: electrodo posterior de aluminio y plata o de plata (obtenido calentando la pasta de plata del lado posterior)
- 500: pasta en forma de película espesa depositada sobre el lado delantero
- 501: electrodo delantero (formado calentando la pasta en forma de película espesa)

30 Descripción detallada

Se considera que los sistemas fotovoltaicos alimentados con energía solar son ecológicos o respetuosos con el medio ambiente porque reducen la necesidad de combustibles fósiles.

- 35 La presente invención proporciona células solares que tienen un rendimiento eléctrico mejorado. Preferentemente, las células solares comprenden un electrodo formado por una composición de pasta en forma de película espesa que comprende:

- a) de 85 a 99,5% en peso de un metal o derivado suyo eléctricamente conductor, con respecto del total de los sólidos de la composición;
- (b) de 0,5 a 15% en peso, respecto del total de los sólidos, de óxido de plomo y telurio, donde la proporción molar de plomo a telurio en el óxido de plomo y telurio está entre 5/95 y 95/5; y
- 40 (c) un medio orgánico.

Tal como se define en este documento, no se considera que el medio orgánico sea parte de los sólidos que se incluyen en la composición de pasta en forma de película espesa.

Metal eléctricamente conductor

El metal eléctricamente conductor se escoge en el grupo que consiste en plata, cobre y paladio. El metal eléctricamente conductor puede estar en forma de escamas, de esferas, de gránulos, de cristales, de polvo o en cualquier otra forma irregular o en mezclas de formas. El metal eléctricamente conductor se puede proporcionar en una suspensión coloidal.

- 5 Cuando el metal es plata, puede estar en forma de plata metálica, de derivados de plata o de mezclas de ellos. Entre los ejemplos de derivados se incluyen: aleaciones de plata, óxido de plata (Ag_2O), sales de plata como AgCl , AgNO_3 , AgOOCCH_3 (acetato de plata), AgOOCF_3 (trifluoroacetato de plata) u ortofosfato de plata, Ag_3PO_4 , por ejemplo. También se pueden usar otras formas de plata compatibles con los otros componentes de la composición en forma de pasta de película espesa.
- 10 En las pastas en forma de película espesa usadas en el procedimiento, y opcionalmente en la célula solar de la invención, el metal eléctricamente conductor o sus derivados representan de 85 a 99,5% en peso del total de componentes sólidos de la composición en forma de pasta de película espesa. En otra realización, el metal eléctricamente conductor o sus derivados representan de 90 a 95% en peso del total de componentes sólidos de la composición en forma de pasta de película espesa.
- 15 En una realización, la parte de los sólidos de la composición en forma de pasta de película espesa incluye de 85 a 99,5% en peso de partículas esféricas de plata. En una realización, la parte de los sólidos de la composición en forma de pasta de película espesa incluye de 85 a 90% en peso de partículas esféricas de plata y de 1 a 9,5% en peso de escamas de plata.

20 En una realización, la composición en forma de pasta de película espesa incluye partículas de plata recubiertas que son eléctricamente conductoras. Entre los materiales de recubrimiento adecuados se incluyen fosfatos y tensioactivos. Tensioactivos adecuados son polietilenoóxido, polietilenglicol, benzotriazol, ácido poli(etilenglicol)acético, ácido láurico, ácido oleico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido linólico, ácido esteárico, ácido palmítico, sales de estearato, sales de palmitato y sus mezclas. Los contraiones de las sales pueden ser amonio, sodio, potasio y mezclas de ellos.

25 El tamaño de las partículas de plata no está sujeto a ninguna limitación particular. En una realización, el tamaño de partículas promedio es 0,5 – 10 μm ; en otra realización, el tamaño de partículas promedio es 1 - 5 μm . Tal y como se usa en este documento, las expresiones “tamaño de partícula” o “D50” significan “tamaño promedio de partículas”; “tamaño promedio de partículas” se refiere al tamaño del 50% de la distribución de volúmenes (de las partículas). El tamaño de la distribución de volúmenes se puede determinar mediante el método de dispersión y difracción láser

30 utilizando un analizador del tamaño de partículas Microtrac.

Óxido de telurio y plomo

El óxido de telurio y plomo (Pb-Te-O) se puede preparar mezclando polvos de óxido de plomo y de TeO_2 , calentando la mezcla de polvos en aire o en una atmósfera que contenga oxígeno para formar una masa fundida, enfriando de forma rápida la mezcla, pulverizando y moliendo en molino de bolas el material enfriado y tamizando el material

35 molido para proporcionar un polvo con el tamaño de partícula deseado. Los polvos de óxido de plomo pueden incluir uno o más componentes escogidos en el grupo que consiste en: PbO , Pb_3O_4 y PbO_2 . El horneado de la mezcla de óxidos de plomo y telurio se lleva a cabo típicamente hasta una temperatura pico de 800 a 1200°C. La mezcla fundida se puede enfriar de golpe (es decir, templar), por ejemplo, sobre una platina de acero inoxidable o entre rodillos de acero inoxidable contrarrotativos para formar una plaqueta gruesa. La plaqueta resultante se puede

40 moler para formar un polvo. Típicamente, el polvo molido tiene un D_{50} de 0,1 a 3,0 μm . En una realización, el Pb-Te-O formado de esta manera puede ser cristalino, al menos parcialmente.

La mezcla de los polvos de PbO y TeO_2 incluye de 5 a 95% en moles de óxido de plomo y de 5 a 95% en moles de óxido de telurio, con respecto al total de los polvos combinados. En una realización, la mezcla de PbO y TeO_2 incluye de 30 a 85% en moles de óxido de plomo y de 15 a 70% en moles de óxido de telurio, sobre la base de los polvos

45 combinados. En otra realización, la mezcla de PbO y TeO_2 incluye de 30 a 65% en moles de óxido de plomo y de 35 a 70% en moles de óxido de telurio, con respecto al total de los polvos combinados.

En algunas realizaciones, la mezcla de los polvos de PbO y TeO_2 incluye además uno o más de otros compuestos metálicos. Entre los compuestos adecuados de otros metales se incluyen TiO_2 , Li_2O , B_2O_3 , PbF_2 , SiO_2 , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , Al_2O_3 , MgO , CaO , SrO , BaO , V_2O_5 , ZrO_2 , MoO_3 , Mn_2O_3 , Ag_2O , ZnO , Ga_2O_3 , GeO_2 , In_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , BiF_3 , P_2O_5 , CuO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , Co_2O_3 , y CeO_2 . Las tablas 1 y 2 listan algunos ejemplos de mezclas de polvos que contienen PbO , TeO_2 y otros compuestos metálicos opcionales que se pueden usar para producir los óxidos de plomo y telurio. Esta lista es meramente ilustrativa y no limitadora.

50

Por lo tanto, tal y como se usa en este documento, el término "Pb-Te-O" puede incluir también óxidos metálicos que contienen óxidos de uno o más elementos escogidos en el grupo que consiste en: Si, Sn, Li, Ti, Ag, Na, K, Rb, Cs, Ge, Ga, In, Ni, Zn, Ca, Mg, Sr, Ba, Se, Mo, W, Y, As, La, Nd, Co, Pr, Gd, Sm, Dy, Eu, Ho, Yb, Lu, Bi, Ta, V, Fe, Hf, Cr, Cd, Sb, Bi, F, Zr, Mn, P, Cu, Ce y Nb.

55

Medio orgánico

Los componentes inorgánicos de la composición en forma de pasta de película espesa se mezclan con un medio orgánico para formar pastas viscosas que tienen la consistencia y la reología adecuadas para utilizarlas en impresión. Se puede usar como medio orgánico una amplia variedad de materiales viscosos inertes. El medio orgánico puede ser uno en el cual se pueden dispersar los componentes inorgánicos con un grado adecuado de estabilidad durante la fabricación, el transporte y el almacenamiento de las pastas, así como sobre la pantalla de impresión durante el proceso de impresión mediante serigrafía.

Los medios orgánicos adecuados tienen propiedades reológicas que proporcionan una dispersión estable de los sólidos, una viscosidad y tixotropía adecuadas, una capacidad adecuada de mojado del sustrato y de los sólidos de la pasta, una buena velocidad de secado y buenas propiedades de horneado. El medio orgánico puede contener espesantes, estabilizantes, tensioactivos, y/u otros aditivos comunes. El medio orgánico puede ser una disolución de uno o más polímeros en uno o más disolventes. Entre los polímeros adecuados se incluyen: etilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, colofonia de madera, mezclas de etilcelulosa y resinas fenólicas, polimetacrilatos de alcoholes inferiores y el éter monobutílico de monoacetato de etilenglicol. Entre los disolventes adecuados se incluyen terpenos como el alfa o beta-terpineol o mezclas suyas con otros disolventes como queroseno, ftalato de dibutilo, butilcarbitol, acetato de butilcarbitol, hexilenglicol y alcoholes con puntos de ebullición por encima de 150°C y ésteres de alcoholes. Otros componentes adecuados del medio orgánico son: adipato de bis(2-(2-butoxietoxi)etilo, ésteres dibásicos como DBE, DBE-2, DBE-3, DBE-4, DBE-5, DBE-6, DBE-9 y DBE 1B, epoxiresinato de octilo, isotetradecanol y el éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada. El medio orgánico puede incluir también líquidos volátiles para fomentar el endurecimiento rápido tras la aplicación de la composición en forma de pasta de película espesa sobre un sustrato.

La cantidad óptima de medio orgánico en la composición en forma de pasta de película espesa depende del método de aplicación de la pasta y del medio orgánico específico que se use. Típicamente, la composición en forma de pasta de película espesa contiene de 70 a 95 por ciento en peso de componentes inorgánicos y de 5 a 30 por ciento en peso de medio orgánico.

Si el medio orgánico incluye un polímero, la composición puede incluir de 8 a 15% en peso de polímero.

Preparación de la composición en forma de pasta de película espesa

En una realización, la composición en forma de pasta de película espesa se puede preparar mezclando el polvo metálico conductor, el polvo Pb-Te-O, y el medio orgánico, en cualquier orden. En algunas realizaciones, los materiales inorgánicos se mezclan primero y luego se añaden al medio orgánico. Se puede ajustar la viscosidad, si es necesario, mediante la adición de disolventes. Pueden ser útiles los métodos de mezclado que proporcionan alto cizallamiento.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para formar un dispositivo fotovoltaico que comprende:

(a) proporcionar un sustrato semiconductor que comprende una o más películas depositadas sobre al menos una superficie del sustrato semiconductor;

(b) aplicar una composición en forma de pasta de película espesa sobre al menos una parte de las películas aislantes (una o más), para formar una estructura en capas, en la que la composición de pasta en forma de película espesa comprende:

(i) de 85 a 99,5% en peso de un metal o derivado suyo eléctricamente conductor, respecto del total de los sólidos de la composición;

(ii) de 0,5 a 15% en peso, tomando como base los sólidos, de óxido de plomo y telurio, donde la proporción molar de plomo a telurio en el óxido de plomo y telurio está entre 5/95 y 95/5; y

(iii) un medio orgánico; y

(c) hornear el sustrato semiconductor, las películas aislantes (una o más) y la pasta en forma de película espesa, formando un electrodo en contacto con las capas aislantes (una o más) y en contacto eléctrico con el sustrato semiconductor.

En una realización, el dispositivo fotovoltaico producido utilizando el método previo comprende un sustrato semiconductor que lleva una unión y una película aislante de nitruro de silicio formada sobre una superficie principal del mismo. El procedimiento incluye las etapas de aplicar (por ejemplo, mediante aplicación de revestimiento o serigrafía) sobre la película aislante, con una forma y espesor predeterminados y en una posición predeterminada, una composición en forma de pasta en forma de película espesa que tiene la capacidad de penetrar la película aislante, realizando de esta manera contacto eléctrico con el sustrato de silicio.

Una realización de este procedimiento se ilustra en la figura 1.

La figura 1 (a) muestra un sustrato de tipo p de silicio monocristalino o multicristalino, 10.

En la figura 1 (b) se forma una capa de difusión de tipo n, 20, de polaridad invertida, para crear una unión p-n. La capa de difusión de tipo n 20 se puede formar por difusión térmica de fósforo (P) utilizando oxocloruro de fósforo (POCl_3) como fuente de fósforo. En ausencia de modificaciones particulares, la capa de difusión de tipo n, 20, se forma sobre toda la superficie del sustrato de silicio de tipo p. La profundidad de la capa de difusión se puede variar controlando la temperatura y el tiempo de difusión; generalmente, la capa se forma con un espesor en el intervalo de aproximadamente 0,3 a 0,5 μm . La capa de difusión de tipo n puede tener una resistividad en lámina de varias decenas de ohmios por cuadrado.

Tras proteger una superficie de la capa de difusión de tipo n 20 con un material protector ("resist") o similar, como se muestra en la figura 1 (c), la capa de difusión de tipo n, 20, se elimina de la mayoría de las superficies mediante grabado químico, de tal forma que solo permanezca sobre una superficie principal. El material protector se retira a continuación, utilizando un disolvente orgánico o producto similar.

A continuación, en la figura 1 (d), se forma una capa de aislamiento 30 que funciona también como un revestimiento antireflectante, sobre la capa de difusión de tipo n 20. Comúnmente, la capa de aislamiento es de nitruro de silicio, pero también puede ser una película SiN_xH (es decir, la película aislante incluye hidrógeno por pasivación durante el posterior procesamiento mediante calentamiento), una película de óxido de titanio o una película de óxido de silicio. Para obtener un índice de refracción de aproximadamente 1,9 a 2,0 es adecuado un espesor de película de nitruro de silicio de aproximadamente 700 a 900 Å (700 a 900 $\times 10^{-10}$ m). El depósito de la capa aislante 30 se puede realizar mediante pulverización catódica, deposición química en fase de vapor u otros métodos.

En el siguiente paso se forman los electrodos. Como se muestra en la figura 1 (e), se imprime mediante pantalla una composición de pasta en forma de película espesa sobre la película aislante 30 y luego se seca. Además, en la parte posterior del sustrato se imprimen mediante serigrafía sendas capas de pasta de aluminio 60 y de pasta de plata 70 y posteriormente se secan. El horneado se lleva a cabo a una temperatura de 750 a 850°C durante un período comprendido entre varios segundos y varias decenas de minutos.

Entonces, como se muestra en la figura 1 (f), durante el horneado, el aluminio se difunde desde la pasta de aluminio hacia el interior del sustrato de silicio en el lado posterior, formando de este modo una capa p+ 40 que contiene una alta concentración de dopante de aluminio. Esta capa se denomina generalmente "capa del campo de la superficie posterior" (o capa BSF, por sus siglas en inglés) y ayuda a mejorar la eficiencia de conversión de energía de la célula solar. El horneado convierte la pasta de aluminio seca 60 en un electrodo posterior de aluminio 61. Al mismo tiempo, se calienta la pasta de plata 70 del lado posterior, que se transforma en el electrodo posterior 71 de plata o de plata/aluminio. Durante el horneado, la frontera entre el aluminio del lado posterior y la plata del lado posterior adopta el estado de aleación, consiguiendo por tanto conexión eléctrica. La mayor parte de las zonas del electrodo posterior están ocupadas por el electrodo de aluminio, debido en parte a la necesidad de formar una capa p+ 40. Al mismo tiempo, debido a que soldar a un electrodo de aluminio es imposible, el electrodo posterior de plata o de plata/aluminio se forma en zonas limitadas de la parte posterior como un electrodo para interconectar células solares por medio de cinta de cobre o medios similares.

En el lado frontal, la composición en forma de pasta de película espesa 500 de la presente invención se sinteriza y penetra a través de la película aislante 30 durante el horneado y alcanza, de este modo, contacto eléctrico con la capa de difusión de tipo n 20. Este tipo de proceso se denomina generalmente "mediante horneado" ("fire through"). Este estado "obtenido mediante horneado", es decir, el grado en que la pasta se funde y pasa a través de la película aislante 30, depende de la calidad y del espesor de la película aislante 30, de la composición de la pasta y de las condiciones de calentamiento. Cuando se calienta, la pasta 500 se convierte en el electrodo 501, como se muestra en la figura 1 (f).

En una realización, la película aislante se escoge entre óxido de titanio, óxido de aluminio, nitruro de silicio, SiN_xH , óxido de silicio, oxinitruro de carbono y silicio, películas de nitruro de silicio que contiene carbono, películas de óxido de silicio que contiene carbono y películas de óxido de silicio / óxido de titanio. La película de nitruro de silicio se puede formar mediante pulverización catódica, deposición química en fase de vapor mejorada con plasma (PECVD, por sus siglas en inglés) o un proceso de deposición química en estado de vapor (CVD) térmico. La película de óxido de titanio se puede formar recubriendo el sustrato de semiconductor con un material líquido orgánico que contiene titanio y sometándolo a horneado, o mediante CVD térmica.

En este proceso, el sustrato semiconductor puede ser un electrodo de silicio monocristalino o multicristalino.

Entre las películas aislantes adecuadas se incluyen uno o más componentes escogidos entre: óxido de aluminio, óxido de titanio, nitruro de silicio, SiN_xH , óxido de silicio, oxinitruro de carbono y silicio, películas de nitruro de silicio que contiene carbono, películas de óxido de silicio que contiene carbono y óxido de silicio / óxido de titanio. En una realización de la invención, la película aislante es un revestimiento anti-reflectante (ARC, por sus siglas en inglés). La película aislante se puede aplicar a un sustrato semiconductor, o se puede formar naturalmente, como en el caso del óxido de silicio.

En una realización, la película aislante incluye una capa de nitruro de silicio. El nitruro de silicio se puede depositar mediante CVD (deposición química en fase de vapor), PECVD (deposición química en fase de vapor mejorada con plasma), pulverización catódica u otros métodos.

5 En una realización, el nitruro de silicio de la capa de aislamiento se trata para eliminar al menos una parte del nitruro de silicio. El tratamiento puede ser un tratamiento químico. La eliminación de al menos una parte del nitruro de silicio puede dar como resultado un contacto eléctrico mejorado entre el conductor de la composición en forma de pasta de película espesa y el sustrato semiconductor. Este puede dar como resultado una mejora en la eficiencia del dispositivo semiconductor.

En una realización, el nitruro de silicio de la película aislante es parte de un revestimiento anti-reflectante.

10 La composición en forma de pasta de película espesa se puede imprimir sobre la película aislante siguiendo un patrón, por ejemplo, tiras conectoras con líneas de conexión. La impresión se puede realizar mediante serigrafía, chapado, extrusión, chorro de tinta, impresión conformada o múltiple o mediante cintas.

15 En este procedimiento de formación de electrodos, la composición en forma de pasta de película espesa se calienta para eliminar el medio orgánico y sinterizar el polvo metálico. El calentamiento se puede llevar a cabo en aire o en una atmósfera que contiene oxígeno. Esta etapa se denomina habitualmente "horneado". Típicamente, el perfil de temperaturas del horneado se establece de tal modo que permita quemar los materiales aglomerantes orgánicos de la composición en forma de pasta de película espesa secada, así como cualquier otro material orgánico que esté presente. En una realización, la temperatura de horneado es de 750 a 950°C. El horneado se puede realizar en un horno con cinta transportadora utilizando velocidades de transporte altas, por ejemplo, de 100 a 500 cm/min, con tiempos de retención resultantes de 0,05 a 5 minutos. Para controlar el perfil térmico deseado, se pueden usar múltiples zonas de temperatura, por ejemplo de 3 a 11 zonas.

25 Una vez horneada, la mezcla de Pb-Te-O y metal eléctricamente conductor penetra en la película aislante. La penetración en la película aislante da como resultado el contacto eléctrico entre el electrodo y el sustrato semiconductor. Tras el horneado, se puede formar una intercapa entre el sustrato semiconductor y el electrodo, que incluye uno o más de los productos siguientes: telurio, compuestos de telurio, plomo, compuestos de plomo y compuestos de silicio, donde el silicio que se puede originar proviene del sustrato de silicio y/o de la capa o capas aislantes. Tras el horneado, el electrodo incluye metal sinterizado que está en contacto con el sustrato semiconductor subyacente y que puede estar en contacto también con una o más capas aislantes.

30 En una realización, el dispositivo fotovoltaico producido mediante el procedimiento de la invención es un dispositivo semiconductor que comprende un electrodo formado por la composición en forma de pasta de película espesa. En una realización, el electrodo es un electrodo sobre la cara frontal sobre una célula solar. En una realización, el dispositivo fotovoltaico producido mediante el procedimiento de la invención incluye además un electrodo en la parte posterior.

Ejemplos

35 A continuación se describen preparaciones y evaluaciones ilustrativas de las composiciones de pasta en forma de película espesa.

Ejemplo I

Preparación de óxido de telurio y plomo

Preparación de óxido de telurio y plomo en forma de fritas de vidrio, tablas 1 y 2

40 Se removieron enérgicamente mezclas de polvo de TeO₂ (de más de 99% de pureza) y polvo de PbO (calidad de reactivo ACS, más de 99% de pureza) y, opcionalmente, PbF₂, SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, fosfato de plomo, SnO₂, SnO, Li₂O, Li₂(CO₃), Li(NO₃), V₂O₅, Ag₂O, Ag₂(CO₃), Ag(NO₃), en un depósito de polietileno durante 30 minutos para mezclar los polvos de partida. La mezcla de polvos de partida se colocó en un crisol de platino y se calentó en aire a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 900°C y luego se mantuvo a 900°C durante una hora para fundir la mezcla. El fundido se enfrió de golpe desde 900°C sacando el crisol de platino del horno y vertiendo la masa fundida sobre una pletina de acero inoxidable. El material resultante se molió en un mortero con almirez hasta un tamaño de 45 0,15 mm (100 mesh). A continuación, el material molido se volvió a moler en un molino de bolas en un depósito de polietileno con bolas de circonio y alcohol de isopropilo hasta que el D50 fue de 0,5-0,7 µm. A continuación, el material molido en molino de bolas se separó de las bolas de molienda, se secó y se pasó por un tamiz de 0,15 mm 50 (100 mesh) para proporcionar los polvos de flujo utilizados en las preparaciones de pasta en forma de película espesa.

ES 2 570 133 T3

Tabla 1: Ejemplos ilustrativos de mezclas de polvos que se pueden usar para preparar óxidos adecuados de telurio y plomo.

Mezcla de polvos	% en peso de PbO	% en peso de TeO ₂	% en peso de PbF ₂	% en peso de SiO ₂	% en peso de B ₂ O ₃	% en peso de P ₂ O ₅	% en peso de SnO ₂	% en peso de LiO ₂	% en peso de V ₂ O ₅	% en peso de Ag ₂ O
A	32,95	67,05								
B	38,23	51,26	10,50							
C	67,72	32,28								
D	72,20	27,80								
E	80,75	19,25								
F	59,69	9,30	16,19	14,82						
G	75,86	9,26		14,88						
H	48,06	51,55				0,39				
I	48,16	51,65			0,19					
J	47,44	50,88		1,68						
K	47,85	51,33		0,82						
L	41,76	44,80		0,32			0,80			12,32
M	46,71	50,10								3,19
N	46,41	49,78								3,80
O	45,11	48,39								6,50
P	44,53	47,76								7,71
Q	48,05	51,54					0,41			
R	47,85	51,33					0,82			
S	47,26	50,70					2,04			
T	45,82	49,19						4,99		
U	48,04	51,53						0,42		
V	39,53	28,26							32,21	

Tabla 2. Composiciones de fritas de vidrio en porcentaje en peso

Vidrio n°	TeO ₂ /PbO (proporción molar)	PbO	TeO ₂	PbF ₂	SiO ₂	Bi ₂ O ₃	BIF ₃	SnO ₂	Ag ₂ O	SrO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	In ₂ O ₃	BaO	WO ₃	NiO
1	0,17	80,21	9,79		10,00												
2	0,22	63,09	9,80	17,12	10,00												
3	0,69	56,50	27,96				15,54										
4		50,84	25,17		10,01		13,98										
5	0,69	53,51	16,50		5,27		14,72										
6	1,36	48,56	47,12											4,32			
7	0,81	49,80	28,76											21,44			
8	1,15	45,70	37,49			16,81											
9	1,11	53,13	42,12								4,75						
10	1,30	47,11	50,52									2,37					
11	1,54	42,92	47,30												8,76	1,02	
12	1,58	44,29	49,99							5,72							
13	1,86	42,56	56,541										0,89				
14	1,86	42,15	55,99										1,86				
15	1,50	47,37	50,81					1,83									
16	1,86	42,96	57,04														
17	1,22	53,36	46,64														
18	1,00	50,64	36,21						13,15								
19	1,00	52,68	37,67						9,65								
20	1,50	32,87	51,00	16,13													
21	0,82	63,09	36,91														
22	0,67	67,72	32,28														
23	0,54	72,20	27,80														
24	1,50	47,24	50,68														2,08

Vidrio n°	TeO ₂ /PbO (proporción molar)		PbO	TeO ₂	PbF ₂	SiO ₂	Bi ₂ O ₃	BiF ₃	SnO ₂	Ag ₂ O	SrO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	In ₂ O ₃	BaO	WO ₃	NiO	
25	1,50		44,24	47,47					8,29										
26	1,00		53,62	38,34					8,05										

Nota: los porcentajes en peso de las composiciones que se indican en la tabla son porcentajes que se refieren al peso total de la composición de vidrio. Las proporciones TeO₂/PbO son proporciones molares solamente entre las cantidades de TeO₂ y PbO de la composición

Preparación de óxido de telurio y plomo en forma de fritas de vidrio, tabla 3

- 5 Las composiciones de óxido de litio, telurio y plomo (Pb-Te-Li-Ti-O) de la tabla 3 se prepararon mezclando polvos de Pb_3O_4 y TeO_2 y, opcionalmente, como se muestra en la tabla 3, SiO_2 , P_2O_5 , $Pb_2P_2O_7$, Ag_2O , $Ag(NO_3)_3$ y/o SnO_2 . Los materiales en polvo mezclados en lotes se cargaron en un crisol de aleación de platino y luego se introdujeron en un horno a 900–1000°C utilizando una atmósfera de aire o que contenía oxígeno. La duración del tratamiento térmico una vez alcanzada una disolución completa de los constituyentes era de 20 minutos. El líquido de baja viscosidad resultante de la fusión de los constituyentes se enfrió bruscamente luego mediante un rodillo metálico. A continuación, el vidrio enfriado se molió y tamizó para proporcionar un polvo con un D_{50} de 0,1 a 0,3 μm .

Tabla 3. Composiciones de las fritas en porcentaje en peso.

Vidrio nº	SiO_2	PbO	P_2O_5	Ag_2O	SnO_2	TeO_2
27		44,53		7,71		47,76
28				59,22		40,78
29		41,72		13,54		44,75
30		80,75				19,25
31	1,66	41,85	0,86	9,58	1,16	44,89
32		58,31				41,89
33	5,95	54,27		5,41	1,23	33,14

Nota: los porcentajes en peso de las composiciones que se indican en la tabla son porcentajes que se refieren al peso total de la composición de vidrio

10 Ejemplo II

Preparación de las pastas

Preparación de las pastas en forma de película espesa de las tablas 5, 6, 7 y 8

En la tabla 4 se dan los componentes orgánicos de la pasta de película espesa y sus cantidades relativas.

Tabla 4: Componentes orgánicos de la pasta en forma de película espesa

Componente	% en peso
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato	5,57
Etilcelulosa (50–52% grupos etoxilo)	0,14
Etilcelulosa (48–50% grupos etoxilo)	0,04
N-sebo-1,3-diamnopropano dioleato	1,00
Aceite de ricino hidrogenado	0,50
Tetraéster de pentaeritritol del ácido perhidroabiético	1,25
Adipato de dimetilo	3,15
Glutarato de dimetilo	0,35

- 15 Los componentes orgánicos se pusieron en un frasco de mezcla Thinky (de la compañía Thinky USA Inc) y se mezclaron con un equipo Thinky (mezclador de tipo planetario) a 2000 rpm durante 2 a 4 minutos, hasta conseguir una buena mezcla. Los componentes inorgánicos (polvos Pb-Te-O y polvos conductores de plata) se mezclaron en un mezclador de tipo tambor dentro de un recipiente de vidrio durante 15 minutos. El peso total de componentes inorgánicos era 88 g, de los cuales 85-87 g eran polvo de plata y 1-3 g era la mezcla de PbO y polvos de TeO_2 . Se
- 20 añadió un tercio de la mezcla de componentes inorgánicos a continuación al recipiente Thinky que contenía los componentes orgánicos y se mezclaron durante 1 minuto a 2000 rpm. Este proceso se repitió hasta que se terminaron de añadir y mezclar todos los componentes inorgánicos. Se enfrió la pasta y se ajustó su viscosidad entre 200 y 500 Pa.s añadiendo disolvente y mezclando luego durante 1 minuto a 200 rpm. Esta etapa se repitió hasta que se consiguió la viscosidad deseada. La pasta se molió luego tres veces (tres pasadas) en un molino de rodillos con una separación entre estos de 0,0254 mm (1 mil, es decir, una milésima de pulgada) a una presión de 0
- 25 Pa (0 psi) y luego otras tres pasadas a 520 kPa (75 psi). El grado de dispersión se midió mediante la finura del molido (FOG por sus siglas en inglés). Típicamente, el valor de FOG es igual o menor de 20/10 para pastas en

forma de película espesa. La viscosidad de cada pasta se midió con un viscosímetro Brookfield en la copa número 6 y con el móvil número 14. La viscosidad de la pasta se ajustó después de 24 h a temperatura ambiente a un valor entre 200 y 320 Pa.s. La viscosidad se midió en el viscosímetro tras 3 minutos a 10 rpm.

Tabla 5: Composición de las pastas en forma de película espesa

Ejemplo número	% molar de TeO ₂ en el aditivo Pb-Te-O	% en peso de aditivo en la pasta	% en peso de metal conductor	% en peso de vehículos orgánicos
1	60	1,0	87,0	12,0
2	60	1,0	87,0	12,0
3	60	2,0	86,0	12,0
4	60	2,0	86,0	12,0
5	60	3,0	85,0	12,0
6	60	30	85,0	12,0
7	50	1,0	87,0	12,0
8	50	1,0	87,0	12,0
9	50	2,0	86,0	12,0
10	50	2,0	86,0	12,0
11	50	3,0	85,0	12,0
12	50	3,0	85,0	12,0

5 Preparaciones de pastas en forma de película espesa de las tablas 9, 10, 12 y 13

En general, las preparaciones de pastas se realizaron de la siguiente manera: se pesaron las cantidades adecuadas de disolvente, medio y tensioactivo indicadas en las tablas 9, 10, 12 y 13 y se mezclaron en un recipiente de mezclado durante 15 minutos.

10 Puesto que la plata representa la mayor parte de los sólidos, se añadió poco a poco, progresivamente, para asegurar un mejor “mojado” de la misma. Cuando todo estaba bien mezclado, la pasta se pasó repetidamente a través de un molino de tres rodillos aumentando progresivamente las presiones de 0 a 1,72 MPa (0 a 250 psi). El espacio entre los rodillos se estableció en 0,0508 mm (2 milésimas de pulgada). La viscosidad de la pasta se midió utilizando un viscosímetro Brookfield y se añadieron cantidades adecuadas de disolvente y de resina para ajustar la viscosidad de la pasta en un intervalo objetivo de 230 a 280 Pa.s. El grado de dispersión se midió mediante el parámetro de finura de molido (FOG). Un valor típico de FOG para una pasta es menos de 20 µm para el rascado continuo, cuarto más largo y menos de 10 µm para el punto en el cual se ha rascado el 50% de la pasta.

20 Para preparar las pastas finales usadas para generar los datos de las tablas 9, 10, 12 y 13, se mezcló de 2 a 3% en peso de una frita de la tabla 1 con una parte de la pasta de Ag y se dispersó mediante cizallamiento entre dos placas de vidrio giratorias, equipo conocido por los expertos en la técnica como mortero. Para preparar las pastas finales de las tablas 12 y 13, se fabricaron tres pastas por separado de la forma siguiente: 1) una cantidad apropiada de Ag se añadió a una cantidad apropiada del vehículo de la tabla 4 y se molieron en un molino de rodillos; 2) una cantidad adecuada de una primera frita de vidrio de la tabla 3 se añadió a la cantidad adecuada de vehículo de la tabla 4 y se molieron en un molino de rodillos y 3) una cantidad adecuada de una segunda frita de vidrio de la tabla 3 se añadió a la cantidad adecuada de vehículo de la tabla 4 y se molieron en un molino de rodillos. Las cantidades adecuadas de la pasta de Ag y de las pastas de fritas se mezclaron entre sí utilizando un mezclador centrífugo planetario (Thinky Corporation, Tokyo, Japón).

La tabla 11 muestra la composición de las fritas combinadas de los ejemplos de las tablas 12 y 13. Las composiciones de fritas combinadas mostradas en la tabla 11 se calculan utilizando las composiciones de fritas de la tabla 3 en las proporciones de mezcla de las tablas 12 y 13.

30 Los ejemplos de pastas de las tablas 5, 7, 8, 9, 12 y 13 se prepararon utilizando el procedimiento descrito previamente en el texto para fabricar las composiciones de pasta listadas en la tabla de acuerdo con los detalles siguientes. Las pastas ensayadas contenían de 85 a 88% de polvo de plata. Estos ejemplos utilizaban plata esférica singular con un $D_{50} = 2,0 \mu\text{m}$.

Ejemplo III

35 Preparación de células solares

Preparación de las células solares de los ejemplos de las tablas 6, 7 y 8

Para ensayar el rendimiento de las pastas en forma de película espesa se prepararon células solares a partir de obleas de silicio multicristalino Q.Cell de 175 μm de espesor con una capa emisora dopada con fósforo de resistencia 65 $\text{ohm}/\text{cuadrado}$ que tenían una superficie con texturas grabadas al ácido y un revestimiento antirreflector de SiN_x realizado mediante deposición química en estado de vapor asistida con plasma de 70 nm de espesor. Las células solares fueron proporcionadas por Q-Cells SE, OT Thalheim, Alemania. Las obleas se cortaron en obleas más pequeñas de 28 mm x 28 mm utilizando una sierra de obleas de diamante. Tras ser cortadas, las obleas fueron serigrafiadas utilizando una máquina serigrafiadora AMI-Presco MSP-485 para proporcionar una tira metálica con once líneas conductoras con un paso de 0,254 cm y una superficie eléctricamente conductora completa conectada a tierra con un conductor en la parte trasera de aluminio serigrafiado. Tras la impresión y el secado, las células se hornearon en un horno de cinta transportadora de procesamiento térmico rápido BTU International. Las temperaturas de horneado mostradas en la tabla 3 fueron las temperaturas establecidas en el horno, que eran aproximadamente 125°C mayores que la temperatura real de la oblea. La anchura de la línea mediana conductora horneada era de 120 μm y la altura de la línea media era 15 μm . La resistividad de la línea mediana era de $3,0 \cdot 10^{-6}$ $\text{ohm}\cdot\text{cm}$. Se espera que el rendimiento de las células de 28 mm x 28 mm se vea afectado por efectos de borde que disminuyen el factor de forma ("fill factor"), FF, en aproximadamente un 5%.

Preparación de las células solares de los ejemplos de las tablas 9, 10, 12 y 13

Se aplicaron las pastas a células solares de silicio microcristalino cortadas en trozos de 2,8 x 2,8 cm (1,1 x 1,1 pulgadas) con un emisor dopado con fósforo sobre una base de tipo p. La pasta del ejemplo 1 se aplicó a una oblea multicristalina DeutscheCell (de la empresa Deutsche Cell, Alemania) con un emisor de 62 Ω/\square y las pastas de los ejemplos 2 a 6 se aplicaron a una oblea multicristalina Gintech (de la empresa Gintech Energy Corporation, Taiwan) con un emisor de 55 Ω/\square . Las células solares usadas se texturizaron mediante grabado isotrópico con ácido y tenían un revestimiento anti-reflectante (ARC por sus siglas en inglés) de $\text{SiN}_x:\text{H}$. Para cada muestra se midieron la eficiencia y el factor de forma, como se muestra en las tablas 9, 10, 12 y 13. Para cada pasta se muestran los valores medio y mediano de la eficiencia y del factor de forma para un grupo de 5 a 12 muestras. Cada muestra se hizo mediante serigrafía utilizando un equipo impresor ETP modelo L555 regulado a una velocidad de rasqueta de 250 mm/s. La pantalla usada tenía un patrón formado por 11 líneas con una anchura de 100 μm y una cinta conductora con una anchura de 1,5 mm sobre una emulsión de 20 μm en una pantalla con alambres de 23 μm y 325 mesh (tamaño de tamiz 0,044 mm). Sobre el lado posterior (no iluminado) del dispositivo se imprimió una pasta de Al comercialmente disponible, de referencia DuPont PV381.

El dispositivo con los patrones impresos en ambos lados se secó luego durante 10 minutos en un horno de secado con una temperatura de pico de 250°C. A continuación, los sustratos fueron horneados con el lado que se expone al sol hacia arriba en un horno de infrarrojos de 6 zonas modelo CF7214 Despatch utilizando una velocidad de cinta transportadora de 560 cm/min y temperaturas de consigna de las diferentes zonas de 550, 600, 650, 700, 800 y 905 a 945°C. Se midió la temperatura real de la pieza durante el procesado. La temperatura de pico estimada de cada pieza era de 740 a 780°C y cada una de ellas estuvo a más de 650°C durante un tiempo total de 4 segundos. Se probó el rendimiento fotovoltaico de las piezas completamente procesadas utilizando un equipo de ensayos ST-1000 calibrado.

Ejemplos IV

40 Rendimiento de las células solares: eficiencia y factor de forma

Procedimiento de ensayo: Eficiencia y factor de forma para los ejemplos de las tablas 6, 7 y 8

Se midió el rendimiento de las células solares utilizando un equipo de ensayos ST-1000, de Telecom STV Co., a 25°C +/- 1,0°C. La lámpara de arco de xenón en el equipo de ensayos I-V simulaba luz solar de intensidad conocida e irradiaba la superficie frontal de la célula. El equipo de ensayo utilizaba un método de cuatro contactos para medir la intensidad de corriente (I) y el voltaje (V) a aproximadamente 400 valores preestablecidos de resistencia de carga, para determinar la curva I-V de la célula. A partir de dicha curva I-V se calcularon la eficiencia (E_f), el factor de forma (FF) y la resistencia en serie (R_s) de la célula. El valor de R_s está especialmente influido por la resistividad de contacto (ρ_c), la resistencia lineal del conductor y la resistencia laminar del emisor. Puesto que las resistencias lineales del conductor y las resistencias laminares eran nominalmente equivalentes en diversas muestras, las diferencias observadas en R_s se deben principalmente a ρ_c . Se determinó el factor de idealidad utilizando la técnica Suns-VOC. Los datos de factor de idealidad indicados lo son a irradiancias de 0,1 soles.

Se determinaron los valores medianos de la eficiencia, el factor de forma, la resistencia en serie y el factor de idealidad de células solares preparadas utilizando las pastas en forma de película espesa de los ejemplos 1-12; se resumen en la tabla 6. En la tabla 7 se presentan los valores medios y medianos de la eficiencia de células solares preparadas utilizando las pastas en forma de película espesa de los ejemplos 13-27. Se determinaron los valores medios y medianos del factor de forma de células solares preparadas utilizando las pastas en forma de película espesa de los ejemplos 13-27; se resumen en la tabla 8.

Tabla 6: rendimiento de las pastas

Ejemplo número	% molar de TeO ₂ en el aditivo Pb-Te-O	Temperatura pico de horneado (°C)	Mediana de la eficiencia (%)	Mediana de factor de forma (%)	Mediana de la resistencia en serie (ohm.cm ²)	Mediana del factor de idealidad
1	60	930	14,86	76,2	1,50	1,70
2	60	940	15,07	76,9	1,40	1,50
3	60	930	15,08	77,2	1,42	1,10
4	60	940	15,27	77,6	1,37	1,60
5	60	930	14,87	77,5	1,39	1,40
6	60	940	14,92	77,7	1,38	1,10
7	60	930	15,32	77,1	1,40	1,70
8	50	940	15,03	76,4	1,44	1,80
9	50	930	14,45	74,4	1,58	2,20
10	50	940	14,6	74	1,44	2,30
11	50	930	14,29	73,6	1,54	2,40
12	50	940	14,26	73,7	1,48	2,10

Tabla 7: Eficiencia (Ef %) media y mediana de las pastas

Ejemplo número	Vidrio número	Cantidad de vidrio (% en peso)	Ef (%) media	Ef (%) mediana	Ef (%) media	Ef (%) mediana	Ef (%) media	Ef (%) mediana	Ef (%) media	Ef (%) mediana	Ef (%) media	Ef (%) mediana	Ef (%) media	Ef (%) mediana	Ef (%) media	Ef (%) mediana	Ef (%) media	Ef (%) mediana	Ef (%) media	Ef (%) mediana
13	1	4,5	14,90	14,89	15,00	14,92	15,03	15,01	14,34	14,16	13,43	13,44								
14	2	4,5	14,13	14,27	14,95	14,79	14,95	14,98	14,92	14,94	15,01	15,08								
15	3	2,5			14,13	14,12	14,32	14,23	13,86	13,96	14,19	14,12								
16	6	2,1			13,84	13,96	14,24	14,35	14,30	14,37	13,77	14,19								
17	8	1,5			15,27	15,35	15,34	15,28	15,50	15,49	15,33	15,34								
18	10	3	13,15	12,87	13,56	13,57	13,70	13,59	12,66	12,93	11,70	11,88								
19	13	2	12,06	12,45	11,50	12,03	12,54	12,53	13,10	13,09	13,62	13,75								
20	25	2	8,27	7,94	11,95	12,29	13,16	13,17	13,52	14,39	13,52	14,39								
21	A	2	14,14	14,34	14,50	14,71	15,50	15,00												
22	C	1	13,57	14,03	17,71	14,92	14,92	14,83	14,86	14,86	14,86	14,86								
23	D	1	13,64	13,92	14,72	14,81	14,93	14,98			14,81	14,84								
24	B	2	14,34	14,39	14,60	14,52	15,06	145,08	15,37	15,42										
25	K	2	13,59	13,24	12,35	14,59	14,95	14,95	15,14	15,21										
26	J	2	13,16	14,04	13,34	15,03	11,61	15,29	15,34	15,41										
27	M	2	15,06	15,14	15,20	15,17	15,35	15,27	15,19	15,22										
28	O	2	14,73	14,95	15,17	15,27	15,55	15,33	15,06	15,27										
29	15	2			12,00	12,30	12,30	13,78	13,90	13,90	14,38	14,95	14,48	14,55	14,48	14,43	14,55			
30	16	2	12,51	13,33	14,41	14,43	14,47	14,51	14,57	14,55	14,93	14,84								
31	17	2	13,41	13,77	14,36	14,47	14,97	14,97	14,81	14,89	15,18	15,13								
32	18	2			14,91	14,80	14,91	14,80	15,17	15,13	15,23	15,33	15,26	15,20	15,03	14,93				
33	19	2			14,88	14,91	14,88	14,91	14,73	14,73	14,69	14,70	15,11	15,02	14,94	14,96				
34	21	2			14,11	14,03	13,72	13,68	14,17	14,16	14,18	13,94	14,27	14,80						
35	22	2	14,50	14,45	14,50	14,45	14,73	14,79	14,54	14,64	14,94	14,86	14,60	14,66						
36	23	2	13,22	13,19	12,88	12,80	12,88	12,80	11,81	11,75	11,38	11,40	11,82	11,83						
37	20	2	14,90	14,94	14,90	14,94	15,29	15,25	14,85	14,83	15,43	15,46	15,29	15,20						

Tabla 8: Factor de forma (FF) medio y mediano de las pastas

Ejemplo número	Vidrio número	Cantidad de vidrio (% en peso)	900 C		910 C		915 C		920 C		930 C		940 C		945 C		950 C		960 C		970 C	
			FF medio	FF mediano	FF medio	FF mediano	FF medio	FF mediano	FF medio	FF mediano	FF medio	FF mediano	FF medio	FF mediano	FF medio	FF mediano	FF medio	FF mediano	FF medio	FF mediano	FF medio	FF mediano
13	1	4,5		76,84	77,60				76,82	76,80	76,82	77,30	72,66	72,50			69,12	69,10				
14	2	4,5		72,58	73,30				75,74	76,10	75,80	75,90	76,52	76,30			77,04	77,20				
15	3	2,5							74,42	74,70	74,88	74,80	72,78	73,10			73,34	73,30				
16	6	2,1							71,84	72,80	73,44	73,90	73,54	73,10			71,54	73,60				
17	8	1,5							78,32	78,30	78,86	78,90	79,10	79,00			78,86	78,90				
18	10	3		68,46	68,40				71,56	73,30	71,24	71,30	65,96	66,50			60,62	60,00				
19	13	2		62,82	64,10				60,44	61,30	64,88	65,60	67,68	68,70			71,42	69,10				
20	25	2		44,24	43,20				60,64	62,00	68,90	67,10	69,36	73,10			69,36	68,10				
21	A	2									72,84	73,60										
22	C	1							70,26	72,10	75,86	76,40					76,94	77,10				
23	D	1							72,304	73,20	75,26	75,10					75,79	76,10				
24	B	2																				
25	K	2		69,30	69,50				63,86	74,50	75,76	76,10	76,82	76,70								
26	J	2		67,70	72,20				68,90	74,60	59,58	75,70	76,80	76,70								
27	M	2		76,78	77,10				78,02	77,90	77,84	78,10	77,52	77,90								
28	O	2		77,30	77,80				78,06	77,90	78,04	78,10	77,92	77,80								
29	15	2									65,54	63,00	69,18	69,80			72,88	74,80	74,20	74,50	73,43	73,45
30	16	2		64,50	69,20				74,46	74,90	75,50	75,40	74,20	74,20			76,70	77,30				
31	17	2		70,23	70,85				74,56	75,20	75,62	75,60	75,82	75,60			76,82	77,70				
32	18	2									75,86	76,00	76,66	77,10			76,64	77,50	77,50	77,75	77,10	77,45
33	19	2									75,66	75,20	75,82	75,80			76,70	76,60	76,65	76,50	76,50	76,60
34	21	2							75,82	76,10	74,90	76,40	76,90	76,85			77,10	77,40	76,50	76,40		
35	22	2							75,06	75,30	76,03	76,05	75,85	76,10			75,70	75,90	75,34	76,30		
36	23	2							70,56	71,20	65,85	65,55	63,78	63,45			60,58	60,00	61,80	62,30		
37	20	2							77,54	77,40	78,34	78,20	78,26	78,20			78,90	79,10	78,58	78,80		

Procedimiento de ensayo: eficiencia y factor de forma para los ejemplos de las tablas 9, 10, 12 y 13

Se ensayó la eficiencia de conversión de las células solares preparadas según el método descrito en este documento. A continuación se proporciona como ejemplo un método de ensayo de eficiencia.

- 5 En una realización, las células solares preparadas según el método descrito en este documento se colocaron en un polímetro comercial I-V para medir las eficiencias (modelo ST-1000 de la compañía Telecom STV). La lámpara de arco de xenón en el multímetro I-V simulaba luz solar de intensidad conocida, AM 1,5, e irradiaba la superficie frontal de la célula. El equipo de ensayo utilizaba un método de contactos multipunto para medir la intensidad de corriente (I) y el voltaje (V) a aproximadamente 400 valores preestablecidos de resistencia de carga, para determinar la curva I-V de la célula. Tanto el factor de forma (FF) como la eficiencia (Ef) se calcularon a partir de la curva I-V.

Tabla 9: Datos de eficiencia de pastas (Ef, %) para los resultados de las pastas que utilizan fritas escogidas de la tabla 3

			Eficiencia (% Ef)																		
			905C			915C			920C			925C			940C			945C			
Ejemplo número	Vidrio número	Nivel de frita (% en peso)	Media	Mediana		Media	Mediana		Media	Mediana		Media	Mediana		Media	Mediana		Media	Mediana		
38	29	2																14,65		14,66	
39	30	3,35	13,08	13,07	13,05	13,33						12,91	12,84								
40	31	3,45	13,56	13,55	13,31	13,45						14,10	13,99								
41	33	2							13,18	13,14					12,33	12,41					

Tabla 10: Datos del factor de forma de pastas (FF) para los resultados de las pastas que utilizan fritas escogidas de la tabla 3

Ejemplo número	Vidrio número	Nivel de frita (% en peso)	Factor de forma (FF)											
			905C		915C		920C		925C		940C		945C	
			Media	Mediana	Media	Mediana	Media	Mediana	Media	Mediana	Media	Mediana	Media	Mediana
38	29	2											70,99	70,83
39	30	3,35	69,79	69,04	70,51	71,40			68,84					
40	31	3,45	72,03	72,30	71,01	71,38			74,20					
41	33	2						66,33		65,55			62,84	62,35

Tabla 11. Composición de la frita combinada que resulta de los experimentos de fritas mezcladas de las tablas 12 y 13 utilizando las fritas de la tabla 3.

Número de la composición de vidrio mezclado	PbO	Ag₂O	TeO₂
I	33,40	20,58	46,02
II	37,70	20,92	41,37
III	29,15	29,61	41,24
IV	43,73	14,80	41,47

Tabla 12. Resultados de eficiencia de las pastas (Ef %) que usan una mezcla de dos fritas diferentes de la tabla 3 (composiciones de fritas combinadas dadas en la tabla 11).

Ejemplo número	Primer vidrio, número	Segundo vidrio, número	Número de la composición de vidrios mezclados	Nivel de la primera frita (% en peso)	Nivel de la segunda frita (% en peso)	Nivel total de frita (% en peso)	Eficiencia (Ef %)					
							905C		915C		925C	
							Media	Mediana	Media	Mediana	Media	Mediana
42	27	28	I	1,5	0,5	2	15,31	15,37	14,92	15,13	15,10	15,16
43	32	28	II	1,93	1,07	3	14,69	14,76	14,65	14,69	14,80	14,83
44	32	28	III	1,5	1,5	3	14,77	14,83	15,19	15,32	15,03	15,15
45	32	28	IV	1,6	0,6	2,2	15,35	15,29	15,21	15,16	15,13	15,16

Tabla 13. Resultados de factor de forma (FF) de las pastas que usan una mezcla de dos fritas diferentes de la tabla 3 (composiciones de fritas combinadas dadas en la tabla 11).

Ejemplo número	Primer vidrio, número	Segundo vidrio, número	Número de la composición de vidrios mezclados	Nivel de la primera frita (% en peso)	Nivel de la segunda frita (% en peso)	Nivel total de frita (% en peso)	Factor de forma (FF)					
							905C		915C		925C	
							Media	Mediana	Media	Mediana	Media	Mediana
42	27	28	I	1,5	0,5	2	75,36	75,30	74,83	75,45	75,98	76,37
43	32	28	II	1,93	1,07	3	74,20	75,03	73,52	73,57	74,09	75,03
44	32	28	III	1,5	1,5	3	73,66	74,13	75,23	75,58	74,94	75,03
45	32	28	IV	1,6	0,6	2,2	76,23	76,60	76,37	76,17	76,59	76,63

Ejemplo de comparación I: óxido de bismuto y telurio

Preparación del óxido de bismuto y telurio

5 Se preparó un óxido de bismuto y telurio (Bi-Te-O) con la composición que se muestra en la tabla 14 utilizando óxido de boro (B_2O_3), óxido de zinc (ZnO), óxido de titanio (TiO_2), óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de telurio (TeO_2), carbonato de litio ($LiCO_3$) y fosfato de litio ($LiPO_4$) y mediante el procedimiento descrito previamente en el ejemplo I: preparación de fritas de vidrio de óxido de plomo y telurio de la tabla 3.

Tabla 14: composición del óxido de telurio y bismuto en porcentaje en peso de los óxidos

	Vidrio A (% en peso)
B_2O_3	2,09
ZnO	0,98
TiO_2	0,48
Bi_2O_3	26,64
TeO_2	67,22
P_2O_5	0,43
Li_2O	2,16

Nota: la composición dada en la tabla está expresada en porcentajes en peso, con respecto al peso total de la composición de vidrio

Preparación de la pasta

10 Se prepararon pastas que utilizaban el vidrio A mediante el procedimiento siguiente. Se hizo la pasta mezclando las cantidades adecuadas de vehículo orgánico (tabla 4) y polvo de Ag. La pasta de Ag se hizo pasar a través de un molino de tres rodillos a presiones que aumentaban progresivamente desde 0 hasta 520 kPa (desde 0 hasta 75 psi). Se midió la viscosidad de la pasta de Ag utilizando un viscosímetro Brookfield y se añadieron cantidades adecuadas de disolvente y de resina para ajustar la viscosidad de la pasta dentro de un margen objetivo de 230 a 280 Pa.s. Se preparó otra pasta mezclando la cantidad adecuada de vehículo orgánico (tabla 4) con el polvo de vidrio A. La pasta de frita se pasó a través de un molino de tres rodillos a presiones que aumentaban progresivamente desde 0 hasta 1,7 MPa (desde 0 hasta 250 psi). Se midió el grado de dispersión de cada pasta mediante el parámetro de finura de molido (FOG por sus siglas en inglés). Un valor típico de FOG para una pasta es menos de 20 μm para el cuarto más largo, con raspado continuo y menos de 10 μm para el punto en el cual se rasca el 50% de la pasta.

20 Las pastas de Ag y fritas se mezclaron entre sí utilizando un mezclador centrífugo planetario (Thinky Corporation, Tokio, Japón) para preparar las recetas finales de pasta que se presentan en la tabla 15.

Preparación de la célula solar y medidas de la eficiencia y del factor de forma

25 Se aplicaron las pastas a células solares de silicio microcristalino cortadas en trozos de 2,8 x 2,8 cm (1,1 x 1,1 pulgadas) con un emisor dopado con fósforo sobre una base de tipo p. Las pastas se aplicaron a una oblea multicristalina DeutscheCell (de la empresa Deutsche Cell, Alemania) con un emisor de 62 Ω/\square . Las células solares usadas se texturizaron mediante grabado isotrópico con ácido y tenían un revestimiento anti-reflectante (ARC por sus siglas en inglés) de $SiN_x:H$. Para cada muestra se midieron la eficiencia y el factor de forma, como se muestra en la tabla 15. Cada muestra se hizo mediante serigrafía utilizando un equipo impresor ETP modelo L555 regulado a una velocidad de rasqueta de 200 mm/s. La pantalla usada tenía un patrón formado por 11 líneas con una anchura de 100 μm y una cinta conductora con una anchura de 1,5 mm sobre una emulsión de 20 μm en una pantalla con alambres de 23 μm y 325 mesh (tamaño de tamiz 0,044 mm). Sobre el lado posterior (no iluminado) del dispositivo se imprimió una pasta de Al comercialmente disponible, de referencia DuPont PV381.

35 El dispositivo con los patrones impresos en ambos lados se secó luego durante 10 minutos en un horno de secado con una temperatura de pico de 250°C. A continuación, los sustratos fueron horneados con el lado que se expone al sol hacia arriba mediante un horno de infrarrojos de 6 zonas modelo CF7214 Despatch utilizando una velocidad de cinta transportadora de 560 cm/min y temperaturas de consigna de las diferentes zonas de 500, 550, 610, 700, 800 y HZ6, donde HZ6 = 885, 900 y 915°C. Se midió la temperatura real de la pieza durante el procesado. La temperatura de pico estimada de cada pieza era de 745 a 775°C y cada una de ellas estuvo a más de 650°C durante un tiempo total de 4 segundos. Se probó el rendimiento fotovoltaico de las piezas completamente procesadas utilizando un equipo de ensayos ST-1000 calibrado.

40 Para cada muestra se midieron la eficiencia y el factor de forma, mostrados en la tabla 15. Para cada pasta, se muestran los valores medio y mediano de la eficiencia y del factor de forma, de seis muestras.

Tabla 15: Receta de preparación y rendimiento eléctrico de las pastas que contienen el vidrio A de óxido de telurio y bismuto de la tabla 14

Ejemplo número	Vidrio número	Peso de Ag (%)	Peso de frita (%)	Eficiencia (Ef, %)						Factor de forma (FF)					
				900		915		930		900		915		930	
				Media	Mediana	Media	Mediana	Media	Mediana	Media	Mediana	Media	Mediana	Media	Mediana
A	A	88,6	2,1	10,04	10,13	12,46	13,01	12,61	12,98	52,8	53,5	65,1	67,3	64,2	65,6
A	A	86,3	4,2	1,14	0,83	1,45	1,42	2,93	2,79	28,7	29,7	29,4	29,5	30,7	30,1

REIVINDICACIONES

1. Una célula solar que comprende:
 - (a) un sustrato semiconductor;
 - (b) una o más capas aislantes sobre el sustrato semiconductor; y
- 5 (c) un electrodo en contacto con la capa o capas (una o más) aislantes y en contacto eléctrico con el sustrato semiconductor, que comprende un metal eléctricamente conductor y óxido de telurio y plomo; en el que el óxido de telurio y plomo está formado a partir de una mezcla de polvos de TeO_2 y PbO que incluye de 5 a 95% en moles de óxido de plomo y de 5 a 95% en moles de óxido de telurio, respecto del total de los polvos combinados.
- 10 2. Una célula solar según la reivindicación 1, en la que el metal eléctricamente conductor del electrodo comprende plata, cobre o paladio.
3. Una célula solar según las reivindicaciones 1 o 2, en la que el óxido de telurio y plomo se forma a partir de la mezcla de polvos de TeO_2 y óxido de plomo, habiendo sido calentados dichos polvos en una atmósfera de aire o que contiene oxígeno para formar una masa fundida, la cual, posteriormente, se enfría de golpe, se tritura y se muele en molino de bolas y luego se tamiza para proporcionar un polvo con el tamaño de partícula deseado.
- 15 4. Una célula solar según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el electrodo está formado por una composición en forma de película espesa que comprende:
 - a) de 85 a 99,5% en peso de un metal o derivado suyo conductor eléctricamente, tomando como base el total de los sólidos de la composición;
 - 20 b) de 0,5 a 15% en peso, tomando como base el total de los sólidos, de óxido de plomo y telurio, donde la proporción molar de plomo a telurio en el óxido de plomo y telurio está entre 5/95 y 95/5; y
 - c) un medio orgánico.
5. Una célula solar según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición en forma de pasta de película espesa comprende además un aditivo escogido en el grupo que consiste en: TiO_2 , LiO_2 , B_2O_3 , PbF_2 , SiO_2 , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , Al_2O_3 , MgO , CaO , SrO , BaO , V_2O_5 , ZrO_2 , MoO_3 , Mn_2O_3 , Ag_2O , ZnO , Ga_2O_3 , GeO_2 , In_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , BiF_3 , P_2O_5 , CuO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , Co_2O_3 , y CeO_2 .
- 25 6. Una célula solar según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el óxido de telurio y plomo de la composición en forma de pasta de película espesa comprende además óxidos de uno o más elementos escogidos en el grupo que consiste en: Si, Sn, Li, Ti, Ag, Na, K, Rb, Cs, Ge, Ga, In, Ni, Zn, Ca, Mg, Sr, Ba, Se, Mo, W, Y, As, La, Nd, Co, Pr, Gd, Sm, Dy, Eu, Ho, Yb, Lu, Bi, Ta, V, Fe, Hf, Cr, Cd, Sb, Bi, F, Zr, Mn, P, Cu, Ce y Nb.
- 30 7. Un procedimiento para formar un dispositivo fotovoltaico que comprende:
 - (a) proporcionar un sustrato semiconductor que comprende una o más películas aislantes depositadas sobre al menos una superficie del sustrato semiconductor;
 - (b) aplicar una composición de pasta en forma de película espesa sobre al menos una parte de la película aislante para formar una estructura en capas, en la que la composición de pasta en forma de película espesa comprende:
 - 35 (i) de 85 a 99,5% en peso de un metal o derivado suyo conductor eléctricamente, con respecto al total de los sólidos de la composición;
 - (ii) de 0,5 a 15% en peso, tomando como base el total de los sólidos, de óxido de plomo y telurio, donde la proporción molar de plomo a telurio en el óxido de plomo y telurio está entre 5/95 y 95/5; y
 - (iii) un medio orgánico; y
 - 40 (c) hornear el sustrato semiconductor, las películas aislantes (una o más) y la pasta en forma de película espesa, formando un electrodo en contacto con las capas aislantes (una o más) y en contacto eléctrico con el sustrato semiconductor.
8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el dispositivo fotovoltaico comprende un sustrato de silicio que lleva una unión y una película aislante de nitruro de silicio formada sobre una superficie principal del mismo, caracterizado porque:
 - 45 la etapa (b) comprende aplicar sobre la película aislada, en una forma y con un espesor predeterminados y en una posición predeterminada, dicha composición en forma de película espesa; y

la etapa (c) comprende el horneado de tal forma que la composición en forma de pasta de película espesa reacciona con la película aislante y penetra en la película aislante, efectuando de este modo contacto eléctrico con el sustrato de silicio.

- 5 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en el que el dispositivo fotovoltaico es una célula solar de silicio y en el que el electrodo es un electrodo sobre la cara delantera del mismo.
10. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el horneado se lleva a cabo en aire o en una atmósfera que contiene oxígeno.
11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que el metal eléctricamente conductor de la composición en forma de película espesa comprende plata, cobre o paladio.
- 10 12. Una célula solar según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, o un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7-11, en el que la película aislante se escoge entre óxido de titanio, óxido de aluminio, nitruro de silicio, $\text{SiN}_x\text{:H}$, óxido de silicio, oxinitruro de carbono y silicio, una película de nitruro de silicio que contiene carbono, una película de óxido de silicio que contiene carbono y películas de óxido de silicio / óxido de titanio.
- 15 13. Una célula solar según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7-12, en el que el sustrato semiconductor es silicio monocristalino o multicristalino.
- 20 14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en el que el óxido de telurio y plomo se forma a partir de la mezcla de polvos de TeO_2 y de óxido de plomo, habiendo sido calentados dichos polvos en una atmósfera de aire o que contiene oxígeno para formar una masa fundida, la cual, posteriormente, se enfría de golpe, se tritura y se muele en molino de bolas y luego se tamiza para proporcionar un polvo con el tamaño de partícula deseado;
- y en el que la mezcla de polvos de PbO y TeO_2 incluye de 5 a 95% en moles de óxido de plomo y de 5 a 95% en moles de óxido de telurio, con respecto al total de los polvos combinados.
- 25 15. Una célula solar según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o un procedimiento según la reivindicación 14, en el que la mezcla de los polvos de PbO y de TeO_2 incluye de 30 a 85% en moles de óxido de plomo y de 15 a 70% en moles de óxido de telurio, preferentemente de 30 a 65% en moles de óxido de plomo y de 35 a 70% en moles de óxido de telurio, con respecto al total de los polvos combinados.

FIG. 1A



FIG. 1B

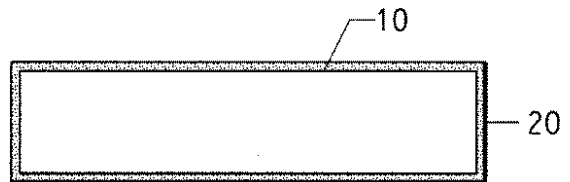


FIG. 1C



FIG. 1D

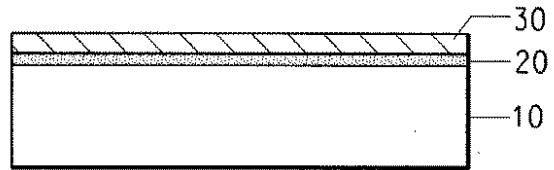


FIG. 1E

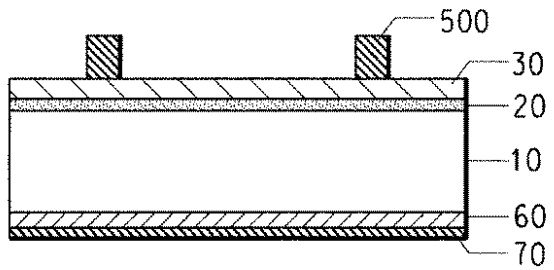


FIG. 1F

