

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 377**

51 Int. Cl.:

H01B 1/22 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2013 E 13004892 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2720230**

54 Título: **Células solares fabricadas con plaquitas de resistencia óhmica elevada y pasta que contiene halógeno**

30 Prioridad:

12.10.2012 EP 12007106

12.10.2012 US 201261713423 P

21.05.2013 EP 13002639

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

12.06.2017

73 Titular/es:

HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG (100.0%)
Heraeusstr. 12-14
63450 Hanau , DE

72 Inventor/es:

SCHULZ, GERD;
HOLZMANN, DANIEL;
UNKELBACH, SEBASTIAN y
HÖRTEIS, MATTHIAS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 616 377 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

Células solares fabricadas con plaquitas de resistencia óhmica elevada y pasta que contiene halógeno

5 ÁMBITO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en general a pastas electroconductoras con compuestos que contienen halógeno como aditivos y células solares con gran resistencia óhmica de capa (resistencia de lámina), con preferencia células solares fotovoltaicas. De modo más específico, la presente invención se refiere a productos previos de células
10 solares, a procesos de fabricación de células solares, a células solares y módulos solares.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las células solares son dispositivos que convierten la energía de la luz en electricidad aprovechando el efecto fotovoltaico. La energía solar es una fuente atractiva de energía verde porque es sostenible y produce productos secundarios exclusivamente no contaminantes. Por consiguiente, una gran parte de la investigación se está dedicando actualmente a desarrollar células solares de mayor eficacia y de costes materiales y de fabricación cada vez más bajos. Cuando la luz impacta contra una célula solar, una fracción de la luz incidente se refleja en la superficie y el resto se transmite hacia el interior de la célula solar. Los fotones transmitidos se absorben en la célula solar, que normalmente está fabricada con un material semiconductor, por ejemplo silicio, que a menudo se dopa de modo conveniente. La energía de los fotones absorbidos excita los electrones del material semiconductor, generando pares de electrón y hueco (electrón y laguna). Después se separan estos pares de electrón y hueco por uniones p-n y se recogen en los electrodos conductores de la superficie de la célula solar. En la figura 1 se representa una construcción básica de una célula solar simple.

Lo más habitual es que las células solares se basen en silicio, a menudo en forma de una oblea (plaquita, disco) de Si. En este caso normalmente se prepara una unión p-n aportando un sustrato de Si dopado de tipo n y aplicando una capa dopada de tipo p a una cara o aportando un sustrato de Si dopado de tipo p y aplicando una capa dopada de tipo n a una cara para lograr en ambos casos una función llamada p-n. La cara que tiene la capa aplicada de dopante actúa por lo general como anverso (cara frontal) de la célula, mientras la capa opuesta del Si con el dopante original actúa como reverso. Son posibles no solo las células solares de tipo n sino también las de tipo p, ambas han sido objeto de explotación industrial. Son también posibles las células diseñadas para aprovechar la luz incidente por ambas caras, pero su uso no se ha generalizado tanto. Con el fin de permitir que la luz incidente que impacta en la cara frontal de la célula solar pueda entrar y absorberse, el electrodo frontal está dispuesto por lo general en dos conjuntos de líneas perpendiculares, conocidas como "dedos" y "barras conductoras" (barras colectoras), respectivamente. Los dedos forman un contacto eléctrico con la cara frontal y las barras conductoras unen estos dedos para permitir que la carga se evacúe con eficacia hacia el circuito externo. Es habitual que esta disposición de dedos y barras conductoras se aplique en forma de pasta electroconductora, que se calienta para obtener electrodos sólidos. A menudo se aplica en el reverso un electrodo en forma de pasta electroconductora, que después se calienta para obtener un electrodo sólido. Una pasta electroconductora típica contiene partículas metálicas, una frita de vidrio y un vehículo orgánico.

En la solicitud de patente internacional WO 2012/083291 A1 se describe que puede reducirse la resistencia de contacto entre el electrodo y la plaquita (oblea, disco, = wafer) incluyendo un compuesto de litio en la pasta del electrodo.

En la solicitud de patente US 2009/0107544 A1 se describe que puede incluirse un fundente en la pasta del electrodo de una célula solar con el fin de mejorar la penetración de las capas aislantes.

50 En la solicitud de patente internacional WO 2011/060341 A1 se describe que puede incluirse el pentóxido de tántalo o partículas metálicas finas en una pasta de un electrodo de célula solar con el fin de mejorar la adhesión o la transmisión de electrones.

En fecha recientes se ha encontrado que las células solares basadas en plaquitas de alta resistencia de lámina (placa), a menudo de una resistencia de placa superior a 80 ohmios/cuadrado, también llamadas plaquitas de alta resistencia óhmica, tienen potencial para desarrollar mayores prestaciones. Sin embargo, existen inconvenientes relacionados con el uso de las plaquitas de alta resistencia óhmica para la fabricación de células solares, en especial en la forma de resistencia elevada del contacto entre tales plaquitas y los electrodos.

60 En el estado de la técnica existe, pues, demanda de mejora en los intentos de producir células solares con plaquitas de alta resistencia óhmica.

RESUMEN DE LA INVENCION

65 La presente invención tiene como objeto en general la superación por lo menos de uno de los problemas existentes en el estado de la técnica en relación con las células solares, en particular en relación con aquellas células solares

basadas en plaquitas de alta resistencia de placa y aquellas que tienen un nivel bajo de dopante en la cara frontal, conocidas normalmente como plaquitas de alta resistencia óhmica.

5 La presente invención se refiere de modo más específico al objeto de proporcionar células solares de mejores prestaciones, en particular menor resistencia de contacto entre electrodos y plaquitas, en particular entre electrodos y dichas plaquitas de alta resistencia óhmica.

10 Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar procesos de fabricación de células solares, en especial células solares basadas en plaquitas de alta resistencia óhmica y en las que la resistencia de contacto entre electrodos y plaquita es más reducida.

15 Se realiza una contribución en el logro por lo menos de uno de los objetos recién mencionado con el objeto principal de las reivindicaciones de la presente invención que forman categoría. Se realiza otra contribución con el objeto principal de las reivindicaciones secundarias de la presente invención, en las que se representan formas de ejecución específicas de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

20 Se realiza una contribución en el logro por lo menos de uno de los objetos recién mencionado con un producto previo de célula solar, que, como partes del producto previo, contiene por lo menos:

- i) una plaquita con una resistencia de placa de por lo menos 80 ohmios/cuadrado;
- ii) una pasta electroconductor que contiene por lo menos:
 - 25 a) partículas metálicas;
 - b) una frita de vidrio;
 - c) un vehículo orgánico;
 - d) un compuesto que contiene halógeno; y
 - e) un aditivo

30 en la plaquita, dicho compuesto que contiene halógeno contiene uno o más halógenos elegidos entre átomos de Cl, Br e I o iones de los mismos.

35 En una forma de ejecución de la presente invención, la pasta electroconductor está situada en la cara frontal de la plaquita.

Plaquita (wafer)

40 Las plaquitas preferidas de la presente invención son regiones entre otras regiones de la célula solar capaces de absorber la luz con gran eficacia para generar pares de electrones y lagunas y de separar las lagunas y los electrones mediante un límite (frontera) con gran eficacia, con preferencia mediante un límite llamado de unión p-n. Las plaquitas preferidas de la presente invención son las que contienen un cuerpo simple formado por una capa frontal dopada y una capa de reverso dopada.

45 Es preferido que esta plaquita esté formada por elementos tetravalentes, elementos binarios, compuestos terciarios o aleaciones, dopados de manera apropiada. En este contexto, los elementos tetravalentes preferidos son el Si, Ge o Sn, con preferencia el Si. Los compuestos binarios preferidos son combinaciones de dos o más elementos tetravalentes, compuestos binarios de un elemento del grupo III con un elemento del grupo V, compuestos binarios de un elemento del grupo II con un elemento del grupo VI o compuestos binarios de un elemento del grupo IV con un elemento del grupo VI. Las combinaciones preferidas de elementos tetravalentes son combinaciones de dos o más elementos elegidos entre Si, Ge, Sn y C, con preferencia el SiC. Un compuesto binario preferido de un elemento del grupo III con un elemento del grupo V es el GaAs. Es especialmente preferida en la presente invención la plaquita basada en el Si. El Si, en su condición de material especialmente preferido para la plaquita, es el elemento al que se refiere explícitamente el resto de esta solicitud. Las secciones del texto siguiente, en las que se menciona explícitamente el Si, se aplican también a las demás composiciones de plaquita mencionadas previamente.

55 Allí donde se encuentran la capa dopada frontal y la capa dopada posterior de la plaquita es el límite de la unión p-n. En una célula solar de tipo n, la capa dopada posterior está dopada con un dopante de tipo n dador de electrones y la capa dopada frontal está dopada con un dopante de tipo p que es aceptor de electrones o dador de lagunas. En una célula solar de tipo p, la capa dopada posterior está dopada con un dopante de tipo p y la capa dopada frontal está dopada con un dopante de tipo n. Es preferido según la presente invención fabricar una plaquita con un límite de unión p-n proporcionando en primer lugar un sustrato de Si dopado y después aplicando una capa dopada del tipo opuesto sobre una cara de dicho sustrato.

65 Los expertos conocen bien los sustratos de Si dopados. El sustrato de Si dopado puede fabricarse por cualquier proceso ya conocido por los expertos y que estos consideren idóneo en el contexto de la presente invención. Las fuentes preferidas de sustratos de Si según la presente invención son el Si monocristalino, Si multicristalino, Si

amorpho y Si metalúrgico enriquecido, siendo los más preferidos el Si monocristalino y el Si multicristalino. El dopaje para formar el sustrato de Si dopado puede llevarse a cabo añadiendo de modo simultáneo el dopante durante la fabricación del sustrato de Si o bien puede realizarse en un paso posterior. El dopado después de la fabricación del sustrato de Si puede llevarse a cabo por ejemplo por epitaxis de difusión de gases. Los sustratos de Si dopados son además productos comerciales asequibles. Según la presente invención, una opción para el dopado inicial del sustrato de Si a llevar a cabo de modo simultáneo con su formación consiste en añadir el dopante a la mezcla de Si. Según la presente invención es una opción para la aplicación de la capa dopada frontal y la capa posterior muy dopada, si estuviera presente, que se llevaría a cabo por epitaxis en fase gaseosa. Esta epitaxis en fase gaseosa se lleva a cabo con preferencia a una temperatura comprendida entre 500 °C y 900 °C, con mayor preferencia entre 600 °C y 800 °C y con preferencia especial entre 650 °C y 750 °C, con una presión comprendida entre 2 kPa y 100 kPa, con preferencia entre 10 y 80 kPa, con preferencia especial entre 30 y 70 kPa.

Los expertos ya saben que los sustratos de Si pueden adoptar un gran número de formas, texturas superficiales y tamaños. La forma puede elegirse entre un gran número de formas diferentes, que incluyen la cuboide, de disco, de plaquita (oblea) y poliédricas irregulares, entre otras. La forma preferida según la presente invención es la de plaquita, dicha plaquita es un cuboide de dos dimensiones, que son similares, con preferencia iguales, y una tercera dimensión, que es notoriamente menor que las dos dimensiones restantes. Notoriamente menor significa en este contexto con preferencia menor por lo menos en un factor de 100.

Los expertos conocen ya una gran variedad de tipos de superficies. Según la presente invención son preferidos los sustratos de Si de superficies rugosas. Una manera de evaluar la rugosidad del sustrato consiste en evaluar los parámetros de rugosidad superficial de una subsuperficie del sustrato, que es menor en comparación con la superficie total del sustrato, con preferencia menor que una centésima de la superficie total y que es esencialmente plana. El valor del parámetro de rugosidad superficial viene dado por la relación entre el área de la subsuperficie y el área de una superficie teórica formada proyectando esta subsuperficie sobre un plano horizontal que mejor se adapte a la subsuperficie cuando se minimiza el desplazamiento de cuadrados medios. Un valor elevado del parámetro de rugosidad de la superficie indica una superficie más rugosa, más irregular y un valor más pequeño del parámetro de la rugosidad superficial indica una superficie más lisa, más uniforme. Según la presente invención, la rugosidad de la superficie del sustrato de Si se modifica con preferencia para producir un equilibrio óptimo entre un gran número de factores, que incluyen, pero no se limitan a: la absorción de la luz y la adhesión de los dedos a la superficie.

Las dos dimensiones de mayor escala del sustrato de Si pueden variarse para encajar con la aplicación requerida para la célula solar resultante. Es preferido según la presente invención que el grosor de la plaquita de Si se sitúe por debajo de 0,5 mm, con mayor preferencia por debajo de 0,3 mm y con preferencia especial por debajo de 0,2 mm. Algunas plaquitas tienen un tamaño mínimo de 0,01 mm o más.

Es preferido según la presente invención que la capa dopada frontal sea más delgada que la capa dopada posterior. Es preferido según la presente invención que la capa dopada frontal tenga un grosor comprendido entre 0,1 y 10 μm, con preferencia entre 0,1 y 5 μm y con preferencia especial entre 0,1 y 2 μm.

En la cara posterior del sustrato de Si puede aplicarse una capa muy dopada entre la capa dopada posterior y las demás capas que haya. Dicha capa muy dopada es del mismo tipo dopante que la capa dopada posterior y dicha capa normalmente se marca con un + (las capas de tipo n⁺ se aplican a las capas dopadas posteriores de tipo n y las capas de tipo p⁺ se aplican a las capas dopadas posteriores de tipo p). Esta capa muy dopada posterior sirve para asistir a la metalización y a la mejora de las propiedades electroconductoras de la superficie de interfaz entre el sustrato y el electrodo. Es preferido según la presente invención que la capa posterior muy dopada, si está presente, tenga un grosor comprendido entre 1 y 100 μm, con preferencia entre 1 y 50 μm y con preferencia especial entre 1 y 15 μm.

Dopantes

Los dopantes preferidos son aquellos que, cuando se añaden a la plaquita de Si, forman límites de unión p-n introduciendo los electrones o lagunas en la estructura de la banda. Es preferido según la presente invención que la identidad y la concentración de estos dopantes se elija de modo específico para que se ajusten al perfil de la estructura de la banda en la unión p-n y fijen del modo requerido los perfiles de absorción de la luz y de conductividad. Los dopantes preferidos de tipo p según la presente invención son aquellos que añaden lagunas a la estructura de banda de la plaquita de Si. Los expertos los conocen bien. Como dopantes de tipo p pueden emplearse todos los dopantes que los expertos ya conocen y que se consideran idóneos en el contexto de la presente invención. Los dopantes preferidos de tipo p según la presente invención son elementos trivalentes, en especial los del grupo 13 de la Tabla Periódica. En este contexto, los elementos preferidos del grupo 13 de la Tabla Periódica incluyen pero no se limitan al B, Al, Ga, In, Tl o una combinación por lo menos de dos de dichos elementos, siendo preferido en especial el B.

Los dopantes preferidos de tipo n según la presente invención son aquellos que añaden electrones a la estructura de banda de la plaquita de Si. Los expertos los conocen bien. En el contexto de la presente invención pueden

emplearse como dopantes de tipo n todos los dopantes que los expertos ya conocen y que se consideran idóneos. Los dopantes preferidos de tipo n según la presente invención son los elementos de grupo 15 de la Tabla Periódica. En este contexto, los elementos preferidos del grupo 15 de la Tabla Periódica incluyen al N, P, As, Sb, Bi o una combinación por lo menos de dos de los mismos, siendo especialmente preferido el P.

Tal como se ha descrito previamente, los diversos niveles de dopado de la unión p-n pueden variarse para ajustar las propiedades deseadas de la célula solar resultante. Es preferido según la presente invención que la plaquita tenga una resistencia de placa por lo menos de 80 ohmios/cuadrado, con mayor preferencia por lo menos de 90 ohmios/cuadrado y con preferencia especial por lo menos de 100 ohmios/cuadrado. En algunos casos, se observa un valor máximo de 200 ohmios/cuadrado en la resistencia de placa de las plaquitas de alta resistencia óhmica.

Según la presente invención es preferido que la capa dopada posterior esté ligeramente dopada, con preferencia con una concentración de dopante comprendida entre 1×10^{13} y 1×10^{18} cm^{-3} , con preferencia entre 1×10^{14} y 1×10^{17} cm^{-3} , con preferencia especial entre 5×10^{15} y 5×10^{16} cm^{-3} . Algunos productos comerciales tienen una capa dopada posterior con una concentración de dopante de aprox. 1×10^{16} .

Es preferido según la presente invención que la capa posterior muy dopada (si estuviera presente) que esté dopada con preferencia con una concentración comprendida entre 1×10^{17} y 5×10^{21} cm^{-3} , con mayor preferencia entre 5×10^{17} y 5×10^{20} cm^{-3} y con preferencia especial entre 1×10^{18} y 1×10^{19} cm^{-1} .

Pasta electroconductora

Las pastas electroconductoras preferidas según la presente invención son pastas que pueden aplicarse a la superficie y que, por calentamiento (cocción), forman cuerpos sólidos de electrodo en contacto eléctrico con la superficie. Las pastas electroconductoras preferidas en el contexto de la presente invención son aquellas que contienen los siguientes componentes de pasta:

- i) partículas metálicas, con preferencia por lo menos un 50 % en peso, con mayor preferencia por lo menos un 70 % en peso y con preferencia especial por lo menos un 80 % en peso;
- ii) fritada de vidrio, con preferencia comprendida entre el 0,1 y el 15 % en peso, con mayor preferencia entre el 0,1 y el 10 % en peso y con preferencia especial entre el 0,1 y el 5 % en peso;
- iii) vehículo orgánico, con preferencia comprendido entre el 5 y el 40 % en peso, con mayor preferencia entre el 5 y el 30 % en peso y con preferencia especial entre el 5 y el 15 % en peso;
- iv) un compuesto que contiene halógeno, con preferencia en una concentración comprendida dentro del intervalo indicado a continuación; y
- v) aditivos, con preferencia comprendidos entre el 0 y el 15 % en peso, con mayor preferencia entre el 0 y el 10 % en peso y con preferencia especial entre el 0,1 y el 5 % en peso,

dicho compuesto que contiene halógeno contiene uno o más halógenos elegidos entre átomos de Cl, Br e I y los iones de los mismos, dichos % en peso están referidos en cada caso al peso total de la pasta electroconductora.

Con el fin de facilitar la impresión de la pasta electroconductora, es preferido según la presente invención que la viscosidad de dicha pasta electroconductora se sitúe entre 10 y 30 Pa*s, con preferencia entre 12 y 25 Pa*s y con preferencia especial entre 15 y 22 Pa*s.

En una forma de ejecución del producto previo de célula solar según la presente invención, la pasta electroconductora se halla en la cara frontal de la plaquita. En otras formas de ejecución, la pasta electroconductora se halla en la cara posterior de la plaquita o incluso en ambas caras y/o en un orificio que penetra en la plaquita. Tales orificios se suelen llamar orificios pasantes y se emplean normalmente en los diseños denominados de enrollado pasante metálico (metal wrap through designs), que se han descrito en las patentes WO 2012/026812 A1 y WO 2012/026806 A1.

Compuesto que contiene halógeno

En el contexto de la presente invención, los compuestos preferidos que contienen halógeno son aquellos que contienen átomos o iones de halógeno, con preferencia uno o más átomos o iones elegidos entre Cl, Br e I, con preferencia especial átomos o iones de Cl. Los átomos o iones de halógeno aquí empleados incluyen todos los estados de oxidación. Es preferido que el compuesto que contiene halógeno sea un compuesto inorgánico, con preferencia una sal inorgánica.

Los compuestos de halógeno preferidos en este contexto son las sales haluro, las sales de oxihalonio y las combinaciones de los mismos. Los iones haluro preferido son el Cl^- , Br^- , I^- o combinaciones de los mismos, con preferencia el Cl^- . Los iones oxihalonio preferidos son el ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_2^- , BrO_3^- , BrO_4^- , IO_2^- , IO_3^- , IO_4^- , IO_6^{5-} , IO_5^{3-} , $\text{I}_2\text{O}_9^{4-}$ o $\text{I}_2\text{O}_{11}^{8-}$ o una combinación por lo menos de dos de los mismos, con preferencia el ClO_3^- . En este contexto, los iones opuestos preferidos son iones metálicos, con preferencia iones de metales de transición o de

metales post-transición o una combinación por lo menos de dos de los mismos. En este contexto, los iones opuestos preferidos son el Pb^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , Ni^{2+} , Al^{3+} , Rh^{1+} , Ag^+ , Ba^{2+} o K^+ o combinaciones por lo menos de dos de los mismos, con preferencia el Ag^+ , Ba^{2+} o K^+ o combinaciones por lo menos de dos de los mismos. Los iones de metales de transición preferidos son el Ag^+ , el Zn^{2+} o combinaciones de ambos. Los iones de metales de post-transición preferidos son el Pb^{2+} , el In^{3+} o una combinación de ambos. En este contexto, el ion opuesto preferido es el Ag^+ . Los ejemplos de sales oxihalonio y los datos de su descomposición se encontrarán en J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 3, nº 2, 1974.

En una forma de ejecución de la presente invención, el compuesto que contiene halógeno contiene uno o más átomos elegidos entre Cl, Br e I, o los respectivos iones de los mismos. En otra forma preferida de ejecución de la presente invención, el compuesto que contiene halógeno contiene átomos o iones de Cl. En otra forma preferida de ejecución de la presente invención, el compuesto que contiene halógeno contiene una sal que contiene cloruro. En otra forma preferida de ejecución de la presente invención, el compuesto que contiene halógeno contiene uno o más de $PbCl_2$, $AgCl$, $InCl_3$, $ZnCl_2$. En otra forma preferida de ejecución de la presente invención, el compuesto que contiene halógeno contiene $AgCl$.

En otra forma de ejecución de la presente invención, el compuesto que contiene halógeno contiene un haluro de paladio. En este contexto, los haluros preferidos de paladio contienen átomos o iones de Cl, Br o I, con preferencia átomos o iones de Cl. Los haluros de paladio preferidos son aquellos que contienen por lo menos otro metal aparte del Pd. En este contexto, los metales adicionales son metales alcalinos o metales alcalinotérreos, con preferencia metales alcalinos. Los metales alcalinos preferidos son el Li, Na, K, Rb, o Cs, con preferencia el Li, Na o K, con preferencia especial el Na. En un aspecto de esta forma de ejecución de la presente invención, el compuesto que contiene halógeno contiene el Na_2PdCl_4 .

En el caso, en el que el compuesto que contiene halógeno contenga el halógeno en forma de iones haluro simples, es preferido que este compuesto esté presente en la temperatura máxima de calentamiento (cocción) en estado líquido y por lo tanto que no se haya descompuesto cuando alcanza dicha temperatura máxima de calentamiento. Por consiguiente, es preferido para tales compuestos, que contienen halógeno en forma de iones haluro simples, que tengan un punto de fusión inferior a la temperatura máxima de calentamiento, un punto de ebullición superior a la temperatura máxima de calentamiento y una temperatura de descomposición superior a la temperatura máxima de calentamiento. En el caso, en el que el compuesto que contiene halógeno no contiene el halógeno en forma de iones haluro simples, es preferido que este compuesto se descomponga a una temperatura inferior a la temperatura máxima de calentamiento y en el caso de los iones haluro simples que estén presentes en uno de los productos de la descomposición, con preferencia un producto que esté presente en estado líquido en la temperatura máxima de calentamiento. Por consiguiente, es preferido para dichos compuestos que no contienen halógeno en forma iones haluro simples que tengan una temperatura de descomposición inferior a la temperatura máxima de calentamiento y un producto de descomposición que contenga halógeno en forma de iones haluro simples de punto de fusión inferior a la temperatura máxima de calentamiento y un punto de ebullición superior a la temperatura máxima de calentamiento.

En una forma de ejecución de la presente invención, el compuesto que contiene halógeno tiene una temperatura de descomposición inferior al pico máximo de temperatura de calentamiento (cocción), con preferencia inferior a $900^{\circ}C$, con mayor preferencia inferior a $700^{\circ}C$, con preferencia especial inferior a $600^{\circ}C$. En un aspecto de esta forma de ejecución, los productos de descomposición contienen un compuesto que contiene iones haluro y que tiene un punto de ebullición superior a $700^{\circ}C$, con preferencia superior a $800^{\circ}C$, con mayor preferencia superior a $900^{\circ}C$. En otro aspecto de esta forma de ejecución, los productos de descomposición contienen un compuesto que contiene iones haluro y que tiene un punto de fusión comprendido entre 180 y $800^{\circ}C$, con mayor preferencia entre 200 y $800^{\circ}C$ y con preferencia especial entre 250 y $750^{\circ}C$.

En otra forma de ejecución de la presente invención, el compuesto que contiene halógeno tiene una temperatura de ebullición o una temperatura de descomposición o ambas superiores a $500^{\circ}C$, con preferencia superiores a $600^{\circ}C$, con mayor preferencia superiores a $700^{\circ}C$.

En una forma de ejecución de la presente invención, el compuesto que contiene halógeno está presente en la pasta electroconductora con preferencia en una concentración comprendida entre $0,1$ y 40 mmoles/kg, con mayor preferencia entre 1 y 30 mmoles/kg y con preferencia especial entre 10 y 20 mmoles/kg, cantidad referida en cada caso al número de átomos o iones de halógeno y al peso total de la pasta.

Partículas metálicas

Las partículas metálicas preferidas en el contexto de la presente invención son aquellas que presentan conductividad metálica o que por calentamiento (cocción) dan lugar a una sustancia que presenta conductividad metálica. Las partículas metálicas presentes en la pasta electroconductora dan conductividad metálica al electrodo sólido formado cuando la pasta electroconductora se sinteriza por cocción. Son preferidas las partículas metálicas que favorecen el sinterizado efectivo y dan lugar a electrodos de alta conductividad y baja resistencia de contacto. Los expertos conocen muy bien las partículas metálicas. Pueden emplearse todas las partículas metálicas que los

expertos ya conocen y que se consideran idóneas en el contexto de la presente invención en calidad de partículas metálicas en la pasta electroconductor. Las partículas metálicas preferidas según la presente invención son metales, aleaciones, mezclas por lo menos de dos metales, mezclas por lo menos de dos aleaciones o mezclas por lo menos de un metal con por lo menos una aleación.

5 Los metales preferidos que pueden emplearse como partículas metálicas según la presente invención son el Ag, Cu, Al, Zn, Pd, Ni o Pb y las mezclas por lo menos de dos de los mismos, con preferencia el Ag. Las aleaciones preferidas que pueden emplearse como partículas metálicas según la presente invención son las aleaciones que contienen por lo menos un metal elegido entre la lista de Ag, Cu, Al, Zn, Ni, W, Pb y Pd y mezclas de dos o más de
10 tales aleaciones.

En una forma de ejecución según la presente invención, las partículas metálicas contienen un metal o aleación recubiertos con uno o más metales o aleaciones diferentes, por ejemplo el cobre recubierto con plata.

15 En una forma de ejecución según la presente invención, las partículas metálicas contienen Ag. En otra forma de ejecución según la presente invención, las partículas metálicas contienen una mezcla de Ag y Al.

Como componentes adicionales de las partículas metálicas, aparte de los componentes ya mencionados, son preferidos según la presente invención aquellos componentes que contribuyen a conseguir propiedades de
20 sinterización, contacto eléctrico, adhesión y conductividad eléctrica de los electrodos formados más favorables. Pueden emplearse en las partículas metálicas todos los componentes adicionales ya conocidos por los expertos y que se consideran idóneos en el contexto de la presente invención. Son preferidos según la invención los componentes adicionales, que constituyen dopantes complementarios para la cara, a la que se deberá aplicar la pasta electroconductor. Cuando se forma un electrodo con interfase adyacente a una lámina de Si dopada de tipo
25 n, entonces son preferidos los aditivos capaces de actuar como dopantes de tipo n para el Si. En este contexto son preferidos los dopantes de tipo n los elementos del grupo 15 o los compuestos que dan lugar a tales elementos después de la cocción. En este contexto son preferidos según la invención los elementos del grupo 15 tales como el P y el Bi. Cuando se forma un electrodo con interfase adyacente a una lámina de Si dopada de tipo p, entonces son preferidos los aditivos capaces de actuar como dopantes de tipo p para el Si. Los dopantes preferidos de tipo p son
30 los elementos del grupo 13 o los compuestos, que generan estos elementos por cocción. En este contexto, los elementos preferidos del grupo 13 según la presente invención son el B y el Al.

Los expertos conocen perfectamente que las partículas metálicas pueden adoptar una gran variedad de formas, superficies, tamaños, relaciones entre área por unidad de superficie y volumen, contenido de oxígeno y capas de
35 óxido. Los expertos ya conocen un gran número de formas. Algunos ejemplo son las formas esférica, angular, alargada (por ejemplo de tipo varilla o aguja) y plana (de tipo lámina). Las partículas metálicas pueden estar también presentes en una combinación de partículas de diferentes formas. Son preferidas según la presente invención las partículas metálicas de una forma o de una combinación de formas, que favorezca un sinterizado, el contacto eléctrico, la adhesión y la conductividad eléctrica ventajosos del electrodo producido. Un método para caracterizar
40 tales formas que por naturaleza tienen una superficie no sinterizada consisten en medir los parámetros de longitud, anchura y grosor. En el contexto de la presente invención, la longitud viene dada por la longitud del vector de desplazamiento espacial más largo, cuyos dos extremos están contenidos dentro de la partícula. La anchura de una partícula viene dada por la longitud del vector de desplazamiento espacial más largo perpendicular al vector de longitud definido previamente, cuyos dos extremos están contenidos dentro de la partícula. El grosor de una
45 partícula viene dado por la longitud del vector de desplazamiento espacial más largo perpendicular a los dos siguientes: el vector de longitud y el vector de anchura, ambos ya definidos, cuyos dos extremos están contenidos dentro de la partícula. En una forma de ejecución de la presente invención son preferidas las partículas metálicas de formas lo más uniformes posible, es decir, formas en las que las relaciones entre la longitud, la anchura y el grosor se acerquen lo más posible a 1, con preferencia todas las relaciones se situarán dentro del intervalo de 0,7 a 1,5, con mayor preferencia de 0,8 a 1,3 y con preferencia especial de 0,9 a 1,2. En esta forma de ejecución, los ejemplos de formas preferidas para las partículas metálicas son, pues, las esferas, los cubos y las combinaciones de los
50 mismos, o las combinaciones con una o más formas diferentes. En otra forma de ejecución de la presente invención son preferidas las partículas metálicas que tienen una forma de poca uniformidad, que con preferencia tienen por lo menos una de las relaciones referidas a la longitud, anchura y grosor por encima de 1,5, con mayor preferencia por encima de 3 y con preferencia especial por encima de 5. Las formas preferidas según esta forma de ejecución son la forma de escama (viruta), de varilla o de aguja o una combinación de las formas de escama, varilla o aguja con otras formas.

Los expertos ya conocen una gran variedad de tipos de superficie. Los tipos de superficie que favorecen el sinterizado efectivo y proporcionan un contacto eléctrico y una conductividad ventajosos en los electrodos producidos vienen facilitados por el tipo de superficie de las partículas metálicas según la presente invención.
60

Otro método para caracterizar la forma y la superficie de una partícula metálica consiste en la relación entre su área por unidad de superficie y su volumen. El valor mínimo de la relación entre el área por unidad de superficie y el volumen se materializa en una esfera de superficie lisa. Cuando menos uniforme y desigual (falta de planitud) sea la superficie, tanto mayor será la relación entre su área por unidad de superficie y su volumen. En una forma de
65

ejecución según la presente invención son preferidas las partículas metálicas de una relación elevada entre su área por unidad de superficie y su volumen, comprendida con preferencia entre $1,0 \times 10^7$ y $1,0 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$, con mayor preferencia entre $5,0 \times 10^7$ y $5,0 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ y con preferencia especial entre $1,0 \times 10^8$ y $5,0 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$. En otra forma de ejecución de la presente invención son preferidas las partículas metálicas de una baja relación entre su área por unidad de superficie y su volumen, comprendida con preferencia entre 6×10^5 y $8,0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, con mayor preferencia entre $1,0 \times 10^6$ y $6,0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ y con preferencia especial entre $2,0 \times 10^6$ y $4,0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$.

El diámetro de las partículas d_{50} y los valores asociados d_{10} y d_{90} son características de dichas partículas bien conocidas de los expertos. Es preferido según la presente invención que el diámetro medio d_{50} de las partículas metálicas se sitúe entre $0,5$ y $10 \text{ }\mu\text{m}$, con mayor preferencia entre 1 y $10 \text{ }\mu\text{m}$ y con preferencia especial entre 1 y $5 \text{ }\mu\text{m}$. La determinación del diámetro de las partículas d_{50} es bien conocida por los expertos.

Las partículas metálicas pueden estar presentes provistas de un recubrimiento superficial. En las partículas metálicas puede aplicarse cualquier recubrimiento ya conocido por los expertos y que estos consideren idóneo en el contexto de la presente invención. Los recubrimientos preferidos según la presente invención son aquellos que facilitan mejores características de impresión, sinterizado y mordentado de la pasta electroconductora. Si tal recubrimiento está presente, entonces es preferido según la presente invención que dicho recubrimiento corresponda a no más del 10% en peso, con preferencia no más del 8% en peso, con preferencia especial no más del 5% en peso, porcentaje referido en cada caso al peso total de las partículas metálicas.

En una forma de ejecución según la presente invención, las partículas metálicas están presentes en una proporción con la pasta electroconductora de más del 50% en peso, con preferencia de más del 70% en peso, con preferencia especial de más del 80% en peso.

Frita de vidrio

Las fritas de vidrio preferidas en el contexto de la presente invención son polvos de sólidos amorfos o parcialmente cristalinos, que presentan transición vítrea. La temperatura de transición vítrea T_g es la temperatura en la que la sustancia amorfa pasa de un estado sólido amorfo a una masa fundida subenfriada parcialmente móvil por calentamiento. Los expertos conocen perfectamente los métodos para la determinación de la temperatura de transición vítrea. La frita de vidrio está presente en la pasta electroconductora según la presente invención con el fin de producir el mordentado y el sinterizado. Se requiere un mordentado eficaz para decapar a fondo cualquier capa adicional, que tenga que aplicarse a la plaquita de Si y por ello está situada entre la capa dopada frontal y la pasta electroconductora aplicada y también para decapar dentro de la plaquita de Si en un grado adecuado. El mordentado apropiado de la plaquita de Si significa que es lo suficientemente profundo para producir un buen contacto eléctrico entre el electrodo y la capa dopada frontal y de este modo conduce a una resistencia baja de contacto, pero no tan profundo que interfiera con el límite de la unión p-n. El mordentado y la sinterización producidos por la frita de vidrio tienen lugar por encima de la temperatura de transición vítrea de la frita de vidrio y la temperatura de transición vítrea tiene que situarse por debajo del pico deseado de la temperatura de cocción. Los expertos conocen bien las fritas de vidrio. Como frita de vidrio de la pasta electroconductora pueden emplearse todas las fritas de vidrio conocidas por los expertos y que estos consideran idóneas en el contexto de la presente invención.

En el contexto de la presente invención, la frita de vidrio presente en la pasta electroconductora contiene con preferencia elementos, óxidos, compuestos que generan óxidos por calentamiento, otros compuestos o mezclas de los mismos. En este contexto, los elementos preferidos son el Si, B, Al, Bi, Li, Na, Mg, Pb, Zn, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu, Ba y Cr o las mezclas de dos o más elementos de esta lista. En el contexto de la presente invención, los óxidos preferidos que pueden estar presentes en la frita de vidrio son los óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos, óxidos de tierras raras, óxidos del grupo V y del grupo VI, otros óxidos o combinaciones de los mismos. En este contexto, los óxidos preferidos de metales alcalinos son el óxido de sodio, el óxido de litio, el óxido de potasio, los óxidos de rubidio, los óxidos de cesio o combinaciones de los mismos. En este contexto, los óxidos preferidos de metales alcalinotérreos son el óxido de berilio, el óxido de magnesio, el óxido de calcio, el óxido de estroncio, el óxido de bario o combinaciones de los mismos. En este contexto, los óxidos preferidos de elementos del grupo V son los óxidos de fósforo, por ejemplo el P_2O_5 , los óxidos de bismuto, por ejemplo el Bi_2O_3 , o combinaciones de los mismos. En este contexto, los óxidos preferidos de elementos del grupo VI son los óxidos de telurio, por ejemplo el TeO_2 o el TeO_3 , los óxidos de selenio, por ejemplo el SeO_2 , o las combinaciones de los mismos. Los óxidos preferidos de las tierras raras son los óxidos de cerio, por ejemplo el CeO_2 y los óxidos de lantano, por ejemplo el La_2O_3 . En este contexto, otros óxidos preferidos son los óxidos de silicio, por ejemplo el SiO_2 , los óxidos de cinc, por ejemplo el ZnO , los óxidos de aluminio, por ejemplo el Al_2O_3 , los óxidos de germanio, por ejemplo el GeO_2 , los óxidos de vanadio, por ejemplo el V_2O_5 , los óxidos de niobio, por ejemplo el Nb_2O_5 , el óxido de boro, los óxidos de tungsteno, por ejemplo el WO_3 , los óxidos de molibdeno, por ejemplo el MoO_3 y los óxidos de indio, por ejemplo el In_2O_3 , otros óxidos de los elementos recién enumerados como elementos preferidos o las combinaciones de los mismos. Son también óxidos preferidos los óxidos mixtos que contienen por lo menos dos de los elementos enumerados como componentes preferidos de la frita de vidrio o los óxidos mixtos formados por calentamiento de por lo menos uno de los óxidos mencionados previamente con por lo menos uno de

los metales mencionados previamente. En el contexto de la presente invención son también preferidas las mezclas de por lo menos dos de los óxidos y óxidos mixtos mencionados previamente.

5 Tal como se ha mencionado antes, la frita de vidrio ha de tener una temperatura de transición vítrea inferior a la temperatura deseada de cocción de la pasta electroconductor. Según la presente invención, las fritas de vidrio preferidas tienen una temperatura de transición vítrea comprendida entre 250 °C y 700 °C, con preferencia entre 300 °C y 600 °C y con preferencia especial entre 350 °C y 500 °C.

10 Los expertos saben perfectamente que las partículas de la frita de vidrio pueden adoptar una gran variedad de formas, texturas superficiales, tamaños, relaciones entre el área por unidad de superficie y el volumen, y capas de recubrimiento. Los expertos conocen un gran número de formas de las partículas de las fritas de vidrio. Algunos ejemplos de ello son las formas esférica, angular, alargada (de tipo varilla o aguja) y planas (de tipo lámina). Las partículas de frita de vidrio pueden estar también presentes en forma de combinación de partículas de diferentes formas. Según la presente invención son preferidas las partículas de las fritas de vidrio de una forma o de una combinación de formas que favorezca un sinterizado ventajoso, una buena adhesión, un buen contacto eléctrico y una buena conductividad eléctrica del electrodo producido.

20 Un método para caracterizar la forma y la superficie de una partícula se basa en la relación entre su área por unidad de superficie y su volumen. El valor mínimo de la relación entre el área por unidad de superficie y el volumen se materializa en una esfera de superficie lisa. Cuanto menos uniforme y desigual sea la forma, tanto mayor será la relación entre su área por unidad de superficie y su volumen. En una forma de ejecución según la presente invención son preferidas las partículas de la frita de vidrio que tienen una relación elevada entre su área por unidad de superficie y su volumen, que se sitúa con preferencia entre $1,0 \times 10^7$ y $1,0 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$, con mayor preferencia entre $5,0 \times 10^7$ y $5,0 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ y con preferencia especial entre $1,0 \times 10^8$ y $5,0 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$. En otra forma de ejecución de la presente invención son preferidas las partículas de la frita de vidrio que tienen una relación baja entre su área por unidad de superficie y su volumen, que se sitúa con preferencia entre 6×10^5 y $8,0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, con mayor preferencia entre $1,0 \times 10^6$ y $6,0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ y con preferencia especial entre $2,0 \times 10^6$ y $4,0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$.

30 El diámetro medio de las partículas d_{50} y los parámetros asociados d_{10} y d_{90} son características de las partículas que los expertos conocen bien. Es preferido según la presente invención que el diámetro medio de partícula d_{50} de la frita de vidrio se sitúe entre 0,5 y 10 μm , con mayor preferencia entre 1 y 7 μm y con preferencia especial entre 1 y 5 μm . Los expertos conocen perfectamente la determinación del diámetro de las partículas d_{50} .

35 Las partículas de la frita de vidrio pueden estar presentes provistas de un recubrimiento superficial. En las partículas de la frita de vidrio puede aplicarse cualquier recubrimiento ya conocido por los expertos y que estos consideren idóneo en el contexto de la presente invención. Los recubrimientos preferidos según la presente invención son aquellos que facilitan mejores características de impresión, sinterizado y mordentado de la pasta electroconductor. Si tal recubrimiento está presente, entonces es preferido según la presente invención que dicho recubrimiento corresponda a no más del 10 % en peso, con preferencia no más del 8 % en peso, con preferencia especial no más del 5 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso total de las partículas de la frita de vidrio.

45 En una forma de ejecución según la presente invención, la frita de vidrio está presente como proporción de la pasta electroconductor inferior al 7 % en peso, con preferencia inferior al 6 % en peso, con mayor preferencia inferior al 5 % en peso y con preferencia especial inferior al 4 % en peso. En algunos casos, en las pastas electroconductoras se han empleado proporciones de frita de vidrio bajas, del orden del 0,02 % en peso.

Vehículo orgánico

50 En el contexto de la presente invención los vehículos orgánicos preferidos son soluciones, emulsiones o dispersiones basadas en uno o más disolventes, con preferencia un disolvente orgánico, que asegura que los componentes de la pasta electroconductor estén presentes en forma disuelta, emulsionada o dispersada. Los vehículos orgánicos preferidos son los que proporcionan una estabilidad óptima a los componentes dentro de la pasta electroconductor y dotan a la pasta electroconductor de una viscosidad que permite su impresión eficaz en la línea de producción. Los vehículos orgánicos preferidos según la presente invención contienen los siguientes componentes:

- (i) un ligante, con preferencia en un intervalo comprendido entre el 1 y el 10 % en peso, con mayor preferencia entre el 2 y el 8 % en peso y con preferencia especial entre el 3 y el 7 % en peso;
- (ii) un tensioactivo, con preferencia en un intervalo comprendido entre el 0 y el 10 % en peso, con mayor preferencia entre el 0 y el 8 % en peso y con preferencia especial entre el 0,1 y el 6 % en peso;
- (ii) uno o más disolventes, cuya proporción dependerá de las proporciones de las demás componentes del vehículo orgánico;
- (iv) aditivos, con preferencia en un intervalo comprendido entre el 0 y el 15 % en peso, con mayor preferencia entre el 0 y el 13 % en peso y con preferencia especial entre el 5 y el 11 % en peso,

65

dichos % en peso se refieren en cada caso al peso total del vehículo orgánico y suman el 100 % en peso. Los vehículos orgánicos preferidos según la presente invención son los que permiten lograr el nivel alto preferido para la capacidad de impresión de la pasta electroconductoras antes descrita.

5 Ligante

Los ligantes preferidos en el contexto de la presente invención son los que contribuyen a la formación de una pasta electroconductoras provista de propiedades favorables en cuanto a la estabilidad, capacidad de impresión, viscosidad, sinterizado y mordentado. Los expertos conocen perfectamente los ligantes. En el contexto de esta invención pueden emplearse todos los ligantes que los expertos ya conocen y que estos consideran que son idóneos para el uso de ligantes del vehículo orgánico. Los ligantes preferidos según la presente invención (que a menudo pertenecen a la categoría denominada "resinas") son ligantes poliméricos, ligantes monoméricos y ligantes que son una combinación de polímeros y monómeros. Los ligantes poliméricos pueden ser también copolímeros, en los que una molécula individual está formada por lo menos por dos unidades diferentes de monómero. Los ligantes poliméricos preferidos son los que llevan grupos funcionales en su cadena polimérica principal, los que llevan grupos funcionales fuera de su cadena principal y los que llevan grupos funcionales tanto dentro como fuera de su cadena principal. Los polímeros preferidos que llevan grupos funcionales en la cadena principal son por ejemplo los poliésteres, los poliésteres sustituidos, los policarbonatos, los policarbonatos sustituidos, los polímeros que llevan grupos cíclicos en su cadena principal, los poliazúcares, los poliazúcares sustituidos, los poliuretanos, los poliuretanos sustituidos, las poliamidas, las poliamidas sustituidas, las resinas fenólicas, las resinas fenólicas sustituidas, los copolímeros de los monómeros de uno o más de los polímeros precedentes, opcionalmente con otros co-monómeros, o una combinación por lo menos de dos de los mismos. Los polímeros preferidos que llevan grupos cíclicos en su cadena principal son por ejemplo el poli(butilato de vinilo) (PVB) y sus derivados y el politerpineol y sus derivados o las mezclas de los mismos. Los poliazúcares preferidos son por ejemplo la celulosa y sus derivados de alquilo, con preferencia la metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa, butilcelulosa y sus derivados y mezclas de por lo menos dos de los mismos. Los polímeros preferidos que llevan grupos funcionales fuera de su cadena polimérica principal son los que llevan grupos amida, los que llevan grupos ácido y/o éster, denominados a menudo resinas acrílicas, o los polímeros que llevan una combinación de los grupos funcionales recién mencionados, o una combinación de los mismos. Los polímeros preferidos que llevan grupos amida fuera de la cadena principal son por ejemplo la polivinilpirrolidona (PVP) y sus derivados. Los polímeros preferidos que llevan grupos ácido y/o éster fuera de su cadena principal son por ejemplo el ácido poliacrílico y sus derivados, el polimetacrilato (PMA) y sus derivados o el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y sus derivados, o una mezcla de los mismos. Los ligantes monoméricos preferidos según la presente invención son los monómeros basados en el etilenglicol, las resinas de terpineol o los derivados de colofonia o una mezcla de los mismos. Los ligantes monoméricos preferidos basados en el etilenglicol son los que llevan grupos éter, grupos éster o los que llevan un grupo éter y un grupo éster, los grupos éter preferidos son los ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y alquilo superior, el grupo éster preferido es el acetato y sus derivados de alquilo, con preferencia el monoacetato del éter de etilenglicol y monobutilo o una mezcla de los mismos. En el contexto de la presente invención, los ligantes especialmente preferidos son la alquilcelulosa, con preferencia la etilcelulosa, sus derivados y las mezclas de los mismos con otros ligantes tomados de la anterior lista de ligantes o de otro sitio.

Tensioactivo

Los tensioactivos preferidos en el contexto de la presente invención son los que contribuyen a la formación de una pasta electroconductoras con propiedades favorables de estabilidad, capacidad de impresión, viscosidad, sinterizado y mordentado. Los expertos conocen bien los tensioactivos. En el contexto de esta invención pueden emplearse como tensioactivos del vehículo orgánico todos los tensioactivos que los expertos ya conocen y que estos consideran que son idóneos. Los tensioactivos preferidos en el contexto de la presente invención son los basados en cadenas lineales, cadenas ramificadas, cadenas aromáticas, cadenas fluoradas, cadenas de siloxanos, cadenas de poliéter y las combinaciones de las mismas. Los tensioactivos preferidos tienen una cadena única, una cadena doble o una cadena múltiple. Los tensioactivos preferidos según la presente invención tienen propiedades no iónicas, aniónicas, catiónicas o zwitteriónicas (bifásicas). Los tensioactivos preferidos según la presente invención pueden tener grupos afines pigmentados, con preferencia ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos con grupos afines pigmentados (p. ej. el DISPERBYK[®] 108, fabricado por BYK USA, Inc.), los copolímeros acrílicos con grupos afines pigmentados (p. ej. el DISPERBYK[®] 116, fabricado por BYK USA, Inc.), los poliéteres modificados con grupos afines pigmentados (p. ej. el TEGO[®] DISPERS 655, fabricado por Evonik Tego Chemie GmbH), otros tensioactivos con grupos de gran afinidad pigmentaria (p. ej. el TEGO[®] DISPERS 662 C, fabricado por Evonik Tego Chemie GmbH). Otros polímeros preferidos según la presente invención que no figuran en la lista anterior son el polietilenglicol y sus derivados, y los ácidos alquilcarboxílicos y sus derivados o sales, o las mezclas de los mismos. Un derivado preferido de polietilenglicol según la presente invención es el ácido poli(etilenglicol)acético. Los ácidos alquilcarboxílicos preferidos son los totalmente saturados y los que llevan cadenas alquilo mono- o poliinsaturadas o las mezclas de los mismos. Los ácidos carboxílicos preferidos de cadenas alquilo saturadas son los que tienen longitudes de cadena alquilo comprendidas entre 8 20 átomos de carbono, con preferencia el C₉H₁₉COOH (ácido cáprico), el C₁₁H₂₃COOH (ácido láurico), el C₁₃H₂₇COOH (ácido mirístico), el C₁₅H₃₁COOH (ácido palmítico), el C₁₇H₃₅COOH (ácido esteárico) o las mezclas de los mismos. Los ácidos carboxílicos preferidos de cadenas alquilo

insaturadas son el $C_{18}H_{34}O_2$ (ácido oleico) y el $C_{18}H_{32}O_2$ (ácido linoleico). El tensioactivo monomérico preferido según la presente invención es el benzotriazol y sus derivados.

Disolvente

5 Los disolventes preferidos según la presente invención son los componentes de la pasta electroconductora, que se eliminan de dicha pasta en un grado significativo durante la cocción, con preferencia los que después de la cocción están presentes en un peso absoluto reducido por lo menos en un 80 % por comparación con el peso existente antes de la cocción. Los disolventes preferidos según la presente invención son los que permiten la formación de
10 una pasta electroconductora provista de características favorables en cuanto a la viscosidad, capacidad de impresión, estabilidad y sinterizado y que permiten producir electrodos con una conductividad eléctrica favorable y un buen contacto con el sustrato. Los expertos ya conocen los disolventes. En el en el contexto de esta invención pueden emplearse como disolventes del vehículo orgánico todos los disolventes que los expertos ya conocen y que estos consideran idóneos. Según la presente invención, los disolventes preferidos son los que permiten alcanzar el
15 nivel alto preferido de capacidad de impresión de la pasta electroconductora ya descrita antes. Los disolventes preferidos según la presente invención son los que existen en forma líquida a temperatura ambiente y presión atmosférica estándar (SATP) (298,15 K, 25 °C, 77 °F), 100 kPa (14,504 psi, 0,986 atm), con preferencia los que tienen un punto de ebullición superior a 90 °C y un punto de fusión superior a -20 °C. Los disolventes preferidos según la presente invención son los polares, no polares, próticos, apróticos, aromáticos o no aromáticos. Los
20 disolventes preferidos según la presente invención son monoalcoholes, dialcoholes, polialcoholes, monoésteres, diésteres, poliésteres, monoéteres, diéteres, poliéteres, disolventes que contienen por lo menos una o más de estas categorías de grupos funcionales, que opcionalmente contienen otras categorías de grupos funcionales, con preferencia grupos cíclicos, grupos aromáticos, enlaces insaturados, grupos alcohol con uno o más átomos de O sustituidos por heteroátomos, grupos éter con uno o más átomos de O sustituidos por heteroátomos, grupos éster
25 con uno o más átomos de O sustituidos por heteroátomos y las mezclas de dos o más de los disolventes recién mencionados. En este contexto, los ésteres preferidos son los ésteres de dialquilo del ácido adípico, los componentes alquilo preferidos son el metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y grupos alquilo superior o las combinaciones de dos grupos alquilo diferentes, con preferencia el adipato de dimetilo y las mezclas de dos o más ésteres adipato. Los éteres preferidos en este contexto son los diéteres, con preferencia los éteres de dialquilo del etilenglicol, los componentes alquilo preferidos son el metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y grupos alquilo superior o las combinaciones de dos grupos alquilo diferentes, y las mezclas de dos diéteres.

En este contexto, los alcoholes preferidos son los alcoholes primarios, secundarios y terciarios, con preferencia los alcoholes terciarios, son preferidos el terpineol y sus derivados, o una mezcla de dos o más alcoholes. Los
35 disolventes preferidos que combinan más de un grupo funcional son el monoisobutirato del 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, llamado a menudo texanol, y sus derivados, el 2-(2-etoxietoxi)etanol, conocido con frecuencia como carbitol, sus derivados de alquilo, con preferencia el metil-, etil-, propil-, butil-, pentil- y hexil-carbitol, con preferencia el hexil-carbitol o el butil-carbitol, y los derivados acetato de los mismos, con preferencia el acetato de butil-carbitol, o las mezclas de por lo menos 2 de los recién mencionados.

40 Aditivos para el vehículo orgánico

Los aditivos preferidos del vehículo orgánico son aquellos que son diferentes de los componentes ya mencionados del vehículo y que contribuyen a obtener propiedades favorables en la pasta electroconductora, por ejemplo una
45 viscosidad, sinterizado, conductividad eléctrica ventajosas en el electrodo producido y buen contacto eléctrico con el sustrato. En el contexto de la presente invención pueden emplearse como aditivos del vehículo orgánico todos los aditivos que los expertos ya conocen y que estos consideran idóneos. Los aditivos preferidos según la presente invención son los agentes tixotrópicos, los reguladores de la viscosidad, los agentes estabilizantes, los aditivos inorgánicos, los espesantes, los emulsionantes, los dispersantes o los reguladores del pH. Los agentes tixotrópicos
50 preferidos en este contexto son los derivados de ácidos carboxílicos, con preferencia los derivados de ácidos grasos o las combinaciones de los mismos. Los derivados preferidos de ácidos grasos son el $C_9H_{19}COOH$ (ácido cáprico), el $C_{11}H_{23}COOH$ (ácido láurico), el $C_{13}H_{27}COOH$ (ácido mirístico), el $C_{15}H_{31}COOH$ (ácido palmítico), el $C_{17}H_{35}COOH$ (ácido esteárico), el $C_{18}H_{34}O_2$ (ácido oleico) y el $C_{18}H_{32}O_2$ (ácido linoleico) o combinaciones de los mismos. En este contexto, una combinación preferida que contiene ácidos grasos es el aceite de ricino.

55 Aditivos para la pasta electroconductora

Los aditivos preferidos en el contexto de la presente invención son componentes añadidos a la pasta electroconductora, además de otros componentes ya mencionados de modo explícito, que contribuyen a aumentar
60 las prestaciones de la pasta electroconductora, de los electrodos producidos con ella o de la célula solar resultante. En el contexto de la presente invención pueden emplearse como aditivos de la pasta electroconductora todos los aditivos que los expertos ya conocen y que estos consideran idóneos. Además de los aditivos presentes en el vehículo, los aditivos pueden estar también presentes en la pasta electroconductora. Los aditivos preferidos según la presente invención son los agentes tixotrópicos, los reguladores de viscosidad, los emulsionantes, los agentes
65 estabilizantes o los reguladores de pH, los aditivos inorgánicos, los espesantes y los dispersantes o una combinación por lo menos de dos de los mismos, siendo especialmente preferidos los aditivos inorgánicos. Los

aditivos inorgánicos preferidos en este contexto de la presente invención son el Mg, Ni, Te, W, Zn, Mg, Gd, Ce, Zr, Ti, Mn, Sn, Ru, Co, Fe, Cu y Cr o una combinación por lo menos de dos de los mismos, con preferencia el Zn, Sb, Mn, Ni, W, Te y Ru o una combinación por lo menos de dos de los mismos, los óxidos los mismos, los compuestos que pueden generar estos óxidos metálicos por cocción, o una mezcla de por lo menos dos de los metales recién mencionados, una mezcla de por lo menos dos de los óxidos recién mencionados, una mezcla de por lo menos dos de los compuestos recién mencionados que pueden generar estos óxidos metálicos por cocción, o una mezcla de dos o más de cuales de los mencionados previamente.

Proceso para producir una célula solar

Una contribución al logro de uno de los objetos mencionados previamente se realiza con un proceso de producción de una celular solar que consta por lo menos de los siguientes pasos de proceso:

- i) proporcionar un producto previo de célula solar descrito previamente, en particular combinando cualesquiera de las formas de ejecución descritas previamente; y
- ii) calentar (cocer) el producto previo de célula solar para obtener una célula solar.

Impresión

Es preferido según la presente invención que los electrodos frontal y posterior se apliquen mediante una pasta electroconductora y después por cocción de dicha pasta electroconductora para obtener un objeto sinterizado. La pasta electroconductora puede aplicarse por cualquier método que los expertos ya conocen y que estos consideren idóneo en el contexto de la presente invención, incluyendo, pero sin limitarse a ellos: la impregnación, la inmersión, el vertido, el goteo, la inyección, la nebulización (espray), el recubrimiento aplicado con cuchilla, el recubrimiento aplicado con máquina de cortina, el pintado a brocha o la impresión o una combinación por lo menos de dos de los mismos, siendo preferidas como técnicas de impresión la impresión por chorro de tinta, la serigrafía, la impresión por tampón, la impresión offset, la impresión en relieve o la impresión por estarcido o una combinación por lo menos de dos de los mismos. Es preferido según la presente invención que la pasta electroconductora se aplique por impresión, con preferencia por serigrafía. Es preferido según la presente invención que las pantallas de serigrafía tengan aberturas de malla de un diámetro comprendido entre 20 y 100 μm , con mayor preferencia entre 30 y 80 μm , y con preferencia especial entre 40 y 70 μm .

Cocción

Es preferido según la presente invención que los electrodos se forman aplicando en primer lugar una pasta electroconductora y después calentando dicha pasta electroconductora para formar un cuerpo de electrodo sólido. Los expertos conocen bien la cocción y esta puede efectuarse por cualquier métodos que dichos expertos ya conocen y que consideren idóneo en el contexto de la presente invención. La cocción tiene que llevarse a cabo por encima de la temperatura de transición vítrea de la fritada de vidrio.

Según la presente invención, la temperatura máxima fijada para la cocción se sitúa por debajo de 900 °C, con preferencia por debajo de 860 °C. Se han aplicado temperaturas de cocción en torno a 820 °C para obtener células solares. Es preferido según la presente invención que la cocción se lleve a cabo con un tiempo total de calentamiento comprendido entre 30 s y 3 minutos, con mayor preferencia entre 30 s y 2 minutos y con preferencia especial entre 40 s y 1 minuto. El tiempo pasado por encima de 600 °C se sitúa con preferencia especial entre 3 y 7 s.

La cocción de las pastas electroconductoras de la cara frontal y posterior puede llevarse a cabo de modo simultáneo o sucesivo. La cocción simultánea es apropiada si las pastas electroconductoras aplicadas a ambas caras se someten a condiciones de cocción óptimas, similares, con preferencia idénticas. Si fuera apropiado, es preferido según la presente invención que la cocción se lleve a cabo de manera simultánea. Si la cocción se efectúa de modo sucesivo, es preferido según la presente invención que la pasta electroconductora posterior se aplique y se caliente en primer lugar y después se aplique y se caliente la pasta electroconductora de la cara frontal.

Célula solar

Se realiza una contribución al logro por lo menos de uno de los objetos antes descritos con una célula solar que puede obtenerse por un proceso de la presente invención. Las células solares preferidas según la presente invención son las que tienen una gran eficacia en términos de proporción entre energía total de la luz incidente convertida en producción de energía eléctrica y que son ligeras y duraderas. La configuración general de una célula solar según la presente invención (excluidas las capas destinadas a la protección puramente química y mecánica) se representa en la figura 2. La configuración de capas representada se describe del modo siguiente: (i) electrodo frontal, (ii) recubrimiento antirreflectante, (iii) capa de pasivado frontal, (iv) capa dopada frontal, (v) límite de la unión p-n, (vi) capa dopada posterior, (vii) capa posterior muy dopada, (viii) capa de pasivado posterior, (ix) electrodo posterior. Las capas individuales pueden omitirse en esta configuración general de capas o las capas individuales llevan a cabo obviamente la función de más de una de las capas descritas en la forma de ejecución general antes

descrita. En una forma de ejecución de la presente invención, una capa individual actúa no solo como capa antirreflectante, sino también como capa de pasivado. La configuración mínima de capas se representan en la figura 1. Esta configuración mínima de capas es la siguiente: (I) electrodo frontal, (II) capa dopada frontal, (III) límite de la unión p-n, (IV) capa dopada posterior, (V) electrodo posterior.

En una forma de ejecución de la invención, la célula solar consta de una plaquita que tiene una resistencia de placa por lo menos de 80 ohmios/cuadrado, con preferencia por lo menos de 90 ohmios/cuadrado con mayor preferencia por lo menos de 100 ohmios/cuadrado. En algunos casos se observa un valor máximo de 200 ohmios/cuadrado para la resistencia de placa de plaquitas de alta resistencia óhmica.

Recubrimiento antirreflectante

Según la presente invención, el recubrimiento antirreflectante puede aplicarse como capa exterior y con preferencia como capa más externa antes del electrodo de la cara frontal de la célula solar. Los recubrimientos antirreflectantes preferidos según la presente invención son los que disminuyen la proporción de luz incidente reflejada por la cara frontal y aumentan la proporción de la luz incidente que atraviesa la cara frontal para absorberse en la plaquita. Son favorables los recubrimientos antirreflectantes que dan lugar a una relación favorable de absorción/reflexión son susceptibles de mordentado por parte de la pasta electroconductora empleada, pero por lo demás son resistentes a las temperaturas requeridas para la cocción de la pasta electroconductora y no contribuyen a aumentar la recombinación de electrones y lagunas en las proximidades de la interfase del electrodo. Pueden emplearse todos los recubrimientos antirreflectantes que los expertos ya conocen y que estos consideran idóneos en el contexto de la presente invención. Los recubrimientos antirreflectantes preferidos según la presente invención son el SiN_x , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 o las mezclas de por lo menos de los mismos y/o las combinaciones de por lo menos dos capas de los mismos, en las que es preferido en especial el SiN_x , en particular cuando se emplea una plaquita de Si.

El grosor de los recubrimientos antirreflectantes se adapta a la longitud de onda de la luz apropiada. Según la presente invención es preferido que los recubrimientos antirreflectantes tengan un grosor comprendido entre 20 y 300 nm, con mayor preferencia entre 40 y 200 nm y con preferencia especial entre 60 y 90 nm.

Capas de pasivado

Según la presente invención pueden aplicarse una o más capas pasivantes a la cara frontal y/o posterior como capa exterior o más externa antes del electrodo o antes de la capa antirreflectante, suponiendo que una de ellas esté presente. Las capas pasivantes preferidas son las que reducen la relación de la recombinación de electrones y lagunas en la proximidad de la interfase del electrodo. Puede emplearse en el contexto de la presente invención cualquier capa pasivante ya conocida por los expertos o que los expertos consideren idónea. Las capas pasivantes preferidas según la presente invención son la de nitruro de silicio, dióxido de silicio y dióxido de titanio, siendo especialmente preferido el nitruro de silicio. Según la presente invención, es preferido que la capa pasivante tenga un grosor comprendido entre 0,1 nm y 2 μm , con mayor preferencia entre 10 nm y 1 μm y con preferencia especial entre 30 nm y 200 nm.

Electrodos

Se efectúa una contribución al logro por lo menos de uno de los objetos antes mencionados con una célula solar formada por lo menos por un electrodo que tiene un contenido de átomo/ion de halógeno comprendido entre 0,1 y 40 mmoles/kg, con mayor preferencia entre 1 y 30 mmoles/kg y con preferencia especial entre 10 y 20 mmoles/kg, cantidad referida en cada caso al número de átomos/iones de halógeno y al peso total del electrodo, dicho halógeno es uno o varios elegidos entre los átomos de Cl, Br y I y los iones de los mismos.

Capas protectoras adicionales

Aparte de las capas descritas previamente, que contribuyen directamente a la función de principio de la célula solar, pueden añadirse otras capas para la protección mecánica y química. La célula puede encapsularse para dotarla de protección química. Los expertos conocen bien los encapsulados y en el contexto de la presente invención puede emplearse cualquier encapsulado que los expertos ya conocen y que consideran idóneo. Según la presente invención, como material de encapsulado son preferidos los polímeros transparentes, a menudo conocidos como resinas termoplásticas transparentes, en el supuesto de que tal encapsulado esté presente. Los polímeros transparentes preferidos en este contexto son por ejemplo el caucho de silicona y el poli(etileno-acetato de vinilo) (PVA).

Puede añadirse una lámina de vidrio transparente a la cara frontal de la célula solar para proporcionar una protección mecánica a dicha cara frontal de la célula. Los expertos ya conocen las láminas de vidrio transparente, que en el contexto de la presente invención podrán emplearse los que ellas ya conocen bien y que consideran que son idóneas para la protección de la cara frontal de la célula solar.

Puede añadirse un material para la protección de la cara posterior de la célula solar, que aporte protección mecánica. Los expertos conocen bien materiales de protección de la cara posterior en el contexto de la presente invención podrán emplearse todos los materiales de protección que los expertos ya conocen y que consideren que son idóneos para la protección de la cara posterior de la célula solar. Los materiales de protección preferidos para la cara posterior son según la presente invención los que tienen buenas propiedades mecánicas y resistencia a la intemperie. Un material de protección preferido para la cara posterior según la presente invención es el poli(tereftalato de etileno) provisto de una capa de poli(fluoruro de vinilo). Según la presente invención es preferido que el material protector de la cara posterior esté presente dentro de la capa de encapsulado (en el supuesto de estén presentes ambas, la capa de protección de la cara posterior y la capa de encapsulado).

Alrededor de la célula solar puede añadirse un material de marco para conferir un soporte mecánico. Los expertos ya conocen los materiales de marco y en el contexto de la presente invención puede emplearse como material de marco cualquier material que los expertos ya conocen y que consideran que es idóneo para ello. El material de marco preferido según la presente invención es el aluminio.

Paneles solares

Se efectúa una contribución al logro por lo menos de uno de los objetos mencionados previamente con un módulo formado por lo menos por una célula solar obtenida del modo antes descrito, en particular con arreglo por lo menos a una de las formas de ejecución antes descritas y por lo menos una célula solar más. Se pueden disponer en el espacio y conectarse eléctricamente múltiples células solares de la presente invención para formar un conjunto colectivo, llamado módulo. Los módulos preferidos según la presente invención pueden adoptar un gran número de formas, con preferencia una superficie rectangular conocida como panel solar. Los expertos ya conocen una gran variedad de métodos para conectar eléctricamente las células solares y también una gran variedad de métodos para ordenar y fijar dichas células para formar montajes colectivos y en el contexto de la presente invención puede aplicarse cualquiera de los métodos que los expertos ya conocen y que consideran idóneos. Los métodos preferidos según la presente invención son los que dan lugar a una relación baja entre peso y corriente eléctrica generada, una relación baja entre volumen y corriente eléctrica generada, y a una gran durabilidad. El aluminio es el material preferido para la fijación mecánica de las células solares de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La presente invención se explica a continuación mediante figuras, cuya finalidad es meramente ilustrativa y en modo alguno pretenden limitar el alcance de la presente invención. Resumiendo,

en la figura 1 se representa una vista de la sección transversal de una configuración mínima de capas de una célula solar;

en la figura 2 se representa una vista de la sección transversal de una configuración general de capa de célula solar;

en las figuras 3a, 3b y 3c en su conjunto se representa el proceso de cocción de la pasta de la cara frontal;

en la figura 4 se representa la posición de los cortes para el método de ensayo siguiente, con el que se mide la resistencia de contacto específica.

En la figura 1 se representa una vista de la sección transversal de una célula solar 100, que incluye la configuración mínima requerida de capas de una célula solar según la presente invención. Partiendo de la cara posterior y continuación hacia la cara frontal, la célula solar 100 contiene un electrodo posterior 104, una capa dopada posterior 106, un límite 102 de unión p-n, una capa dopada frontal 105 y un electrodo frontal 103, dicho electrodo frontal penetra en la capa dopada frontal 105 lo suficiente para formar un buen contacto eléctrico con ella, pero no demasiado como para derivar (shunt) el límite 102 de la unión p-n. La capa dopada posterior 106 y la capa dopada frontal 105 juntas constituyen una plaquita individual de Si dopada 101. En el caso, en el que 100 represente una célula de tipo n, el electrodo posterior 104 será con preferencia un electrodo de plata, la capa dopada posterior 106 será con preferencia de Si ligeramente dopado con P, la capa dopada frontal 105 será con preferencia de Si muy dopado con B y el electrodo frontal 103 será con preferencia un electrodo mixto de plata y aluminio. En el caso, en el que 100 represente una célula de tipo p, entonces el electrodo posterior 104 será con preferencia un electrodo mixto de plata y aluminio, la capa dopada posterior 106 será con preferencia de Si ligeramente dopado con B, la capa dopada frontal 105 será con preferencia de Si muy dopada con P y el electrodo frontal 103 será con preferencia un electrodo de plata. El electrodo frontal 103 se ha representado en la figura 1 como formado por tres cuerpos meramente para ilustrar de modo esquemático el hecho de que dicho electrodo frontal 103 no cubre la totalidad de la cara frontal. La presente invención no limita al electrodo frontal 103 a la opción formada por tres cuerpos.

En la figura 2 se representa una vista de la sección transversal de una configuración general de capa de célula solar 200 según la presente invención (excluidas las capas adicionales que sirven para la protección puramente química y mecánica). Partiendo de la cara posterior y continuando hacia la cara frontal, la célula solar 200 contiene un electrodo posterior 104, una capa pasivante posterior 208, una capa posterior muy dopada 210, una capa posterior

dopada 106, un límite 102 de la unión p-n, una capa dopada frontal 105, una capa pasivante frontal 207, una capa antirreflectante 209, los dedos del electrodo frontal 214 y las barras conductoras del electrodo frontal 215, dichos dedos del electrodo frontal penetran a través de la capa antirreflectante 209 y la capa pasivante frontal 207 y a través de la capa dopada frontal 105 lo suficiente para formar un buen contacto eléctrico con la capa dopada frontal, pero no demasiado para derivar (shunt) el límite 102 de la unión p-n. En el caso, en el que 200 represente una célula de tipo n, el electrodo posterior 104 será con preferencia un electrodo de plata, la capa posterior muy dopada 210 será con preferencia de Si muy dopado con P, la capa dopada posterior 106 será con preferencia de Si ligeramente dopado con P, la capa dopada frontal 105 será con preferencia de Si muy dopado con B, la capa antirreflectante 209 será con preferencia una capa de nitruro de silicio y los dedos del electrodo frontal y las barras conductoras 214 y 215 serán con preferencia de una mezcla de y aluminio. En el caso, en el que 200 represente una célula de tipo p, el electrodo posterior 104 será con preferencia un electrodo mixto de plata y aluminio, la capa posterior muy dopada 210 será con preferencia de Si muy dopado con B, la capa dopada posterior 106 será con preferencia de Si ligeramente dopado con B, la capa dopada frontal 105 será con preferencia de Si muy dopado con P, la capa antirreflectante 209 será con preferencia una capa de nitruro de silicio y los dedos del electrodo frontal y las barras conductoras 214 y 215 serán con preferencia de plata. La figura 2 es esquemática y la invención no se limita al número de dedos de electrodo frontal de tres que aquí se representa. Esta vista de la sección transversal es incapaz de representar de modo eficaz las múltiples barras de electrodo frontal 215 dispuestas en líneas paralelas y perpendiculares a los dedos del electrodo frontal 214.

En las figuras 3a, 3b y 3c juntas se ilustra el proceso de cocción de la pasta de la cara frontal para generar un electrodo de la cara frontal. Las figuras 3a, 3b y 3c son esquemáticas y generalizadas, por lo que otras capas adicionales a ellas que constituyan la unión p-n se considerarán simplemente capas adicionales opcionales sin más.

En la figura 3a se ilustra una plaquita antes de la aplicación de electrodo frontal, 300a. Partiendo de la cara posterior y continuación hacia la cara frontal, la plaquita antes de la aplicación del electrodo frontal 300a contiene opcionalmente otras capas adicionales en la cara posterior 311, una capa dopada posterior 106, el límite 102 de la unión p-n, una capa dopada frontal 105 y capas adicionales en la cara frontal 312. Las capas adicionales de la cara posterior 311 pueden contener cualquiera de los siguientes: un electrodo posterior, una capa pasivante posterior, una capa posterior muy dopada o ninguno de los anteriores. La capa adicional de la cara frontal 312 puede contener cualquiera de los siguientes: una capa pasivante frontal, una capa antirreflectante o ninguno de los anteriores.

En la figura 3b se representa una plaquita con pasta electroconductor aplicada a la cara frontal antes de la cocción 300b. Además de las capas presentes en 300a recién descritas, una pasta electroconductor 313 está presente en la superficie de la cara frontal. En la figura 3c se representa una plaquita con un electrodo frontal aplicado 300c. Además de las capas presentes en 300a recién descritas, un electrodo de cara frontal 103 está presente y penetra desde la superficie de la cara frontal a través de las capas frontales adicionales 312 y dentro de la capa dopada frontal 105 y está formado por la pasta electroconductor 313 de la figura 3b por cocción.

En las figuras 3b y 3c, la pasta electroconductor aplicada 313 y los electrodos frontales 103 se representan esquemáticamente como si estuvieran presentes en forma de tres cuerpos. Esto es puramente un modo esquemático de representar una cobertura incompleta de la cara frontal con la pasta/electrodos y la presente invención no se limita a la pasta/electrodos que están presentes en forma de tres cuerpos.

En la figura 4 se representa la posición de los cortes 421 con respecto a las líneas de los dedos 422 de la plaquita 420 para el método de ensayo siguiente, con el que se mide la resistencia específica de contacto.

MÉTODOS DE ENSAYO

En la presente invención se aplican los siguientes métodos de ensayo. En ausencia de un método de ensayo, se aplica el método de ensayo ISO destinado a la característica que se pretende medir que sea más próximo a la primera fecha de depósito de la presente solicitud. En ausencia de condiciones de medición claras, se aplican la temperatura ambiente y la presión atmosférica estándar (SATP) como temperatura de 298,15 K (25 °C, 77 °F) y una presión absoluta de 100 kPa (14,504 psi, 0,986 atm).

Viscosidad

Las mediciones de viscosidad se realizan con el aparato "Haake Rheostress 600", de la empresa Thermo Fischer Scientific Corp., equipado con una placa de fondo MPC60 Ti y una placa de cono C 20/0,5° Ti y con el programa informático "Haake RheoWin Job Manager 4.30.0". Después de fijar la distancia al punto cero, se introduce en la placa de fondo una muestra de pasta suficiente para realizar la medición. Se mueve el cono a las posición de medición con una distancia de separación de 0,026 mm y se retira el material en exceso con una espátula. Se acondiciona la muestra a 25 °C durante tres minutos y se inicia la medición rotatoria. Se aumenta el grado de cizallamiento desde 0 a 20 s⁻¹ en 48 s y 50 puntos de medición equidistantes y después se aumenta a 150 s⁻¹ en 312 s y 156 puntos de medición equidistantes. Pasado un tiempo de espera de 60 s con un grado de cizallamiento de 150 s⁻¹, se reduce el grado de cizallamiento de 150 s⁻¹ a 20 s⁻¹ en 312 s y 156 puntos de medición equidistantes y se sigue reduciendo a 0 en 48 s y 50 puntos de medición equidistantes. Se activan la corrección de microtorsión, el

control de microestrés y la corrección de la inercia de masa. La viscosidad se indica como valor medido en un grado de cizallamiento de 100 s^{-1} de la rampa de cizallamiento hacia abajo.

Resistencia específica de contacto

5 En un recinto de aire acondicionado a una temperatura de $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, todo el equipo y los materiales se equilibran antes de la medición. Para medir la resistencia específica de contacto de los electrodos de plata después de la cocción en la capa dopada frontal de una célula solar de silicio se emplea un aparato "GP4-Test Pro" equipado con el paquete informático "GP-4 Test 1.6.6 Pro" de la empresa GP Solar GmbH. Este dispositivo aplica el principio de medición de 4 puntos y realiza la estimación de la resistencia específica de contacto por el método de la longitud de transferencia (TLM). Para medir la resistencia específica de contacto, se cortan dos tiras de plaquita de 1 cm de anchura en sentido perpendicular a las líneas de los dedos impresos de dicha plaquita, tal como se representa en la figura 4. Se mide la anchura exacta de cada tira con un micrómetro de una presión de 0,05 mm. Se mide la anchura de los dedos de plata después de la cocción en 3 puntos diferentes de la tira con un microscopio digital del tipo "VHX-600D" equipado con un lente zoom de gran alcance VH-Z100R de la empresa Keyence Corp. En cada punto se determina la anchura diez veces con una medición de 2 puntos. El valor de la anchura del dedo es el promedio de las 30 mediciones. La anchura del dedo, la anchura de la tira y la distancia de los dedos impresos entre sí se emplea en el programa informático para calcular la resistencia específica de contacto. La corriente de medición se fija en 14 mA. Se instala un cabezal de medición multicontacto (pieza nº 04.01.0016) apropiado para contactar con 6 líneas de dedos vecinos y se pone en contacto con los 6 dedos contiguos. La medición se realiza en 5 puntos distribuidos por igual en la tira. Una vez iniciada la medición, el programa informático determina el valor de la resistencia específica de contacto ($\text{ohmios}\cdot\text{cm}^2$) para cada punto de las tiras. El promedio de los diez puntos se toma como valor de la resistencia específica de contacto.

Resistencia de placa

Para medir la resistencia de placa de la superficie de una plaquita de silicio dopada se emplea el aparato "GP4-Test Pro" equipado con el paquete informático "GP-4 Test 1.6.6 Pro" de la empresa GP Solar GmbH. Para la medición se aplica el principio de los 4 puntos. Las dos sondas exteriores aplican una corriente constante y las dos sondas interiores miden el voltaje. La resistencia de placa se deduce empleando la ley óhmica en ohmios/cuadrado. Para determinar la resistencia media de placa, la medición se realiza en 25 puntos distribuidos por igual en la plaquita. En un recinto de aire acondicionado a una temperatura de $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, se equilibran todos los materiales y el equipo antes de la medición. Para realizar la medición se emplea un aparato "GP-Test Pro" equipado con un cabezal medidor de 4 puntos (pieza nº 04.01.0018) de puntas agudas con el fin de penetrar en las capas antirreflectante y/o pasivante. Se aplica una corriente de 10 mA. Se pone el cabezal de medición en contacto con el material de la plaquita no metalizada y se inicia la medición. Después de medir 25 puntos distribuidos por igual en la plaquita, se calcula la resistencia media de placa en ohmios/cuadrado.

Tamaño de partícula

Un método típico para determinar los diámetros d_{10} , d_{90} y d_{50} se ha descrito por ejemplo en la norma DIN EN 725-5.

Temperatura de transición vítrea (T_g)

La T_g se determina por calorimetría de escaneo diferencial (Differential Scanning Calorimetry DSC (medición de la capacidad térmica).

Nivel de dopante

Se miden los niveles de dopante mediante una espectroscopía de masas de iones secundarios.

EJEMPLOS

La presente invención se explica a continuación mediante los ejemplos, que tienen un fin meramente ilustrativo y no se deben tomar como limitadores del alcance de la presente invención.

Ejemplo 1 - preparación de la pasta

Se prepara una pasta mezclando las cantidades apropiadas de vehículo orgánico (tabla 1), Ag en polvo (PV 4 de Ames Inc. con un d_{50} de $2 \mu\text{m}$), frita de vidrio de borosilicato con alto contenido de plomo, molida hasta un d_{50} de $2 \mu\text{m}$ (F-010 de Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG.) y un compuesto que contiene halógeno según el ejemplo específico. Se pasa la pasta por un molino de 3 cilindros con presiones que aumentan progresivamente de 0 a 8 bares. Se mide la viscosidad del modo descrito previamente y se añaden las cantidades apropiadas de vehículo orgánico que tiene la composición indicada en la tabla 1 para ajustar la viscosidad de la pasta hacia el valor deseado, comprendido entre 16 y 20 Pas. Los % en peso de los componentes de la pasta se indican en la tabla 2. El ZnO en polvo se adquiere a Sigma Aldrich GmbH (artículo número 204951).

Tabla 1

componentes del vehículo orgánico	% en peso, referido al peso total del vehículo orgánico
2-(2-butoxi)etanol) [disolvente]	84
etilcelulosa (DOW Ethocel 4) [ligante]	6
Thixcin [®] E [agente tixotrópico]	10

5 Tabla 2

ejemplo nº	compuesto que contiene halógeno	% en peso de Ag en polvo	% en peso de fritada de vidrio	% en peso de ZnO	% en peso de vehículo orgánico	% en peso de compuesto que contiene halógeno
1 (de la invención)	AgCl	84,98	3,5	0,5	10,8	0,22
2 (de la invención)	ZnCl ₂	85,08	3,5	0,5	10,8	0,12
3 (de la invención)	PbCl ₂	84,99	3,5	0,5	10,8	0,21
4 (de la invención)	InCl ₃	85,08	3,5	0,5	10,8	0,12
5 (no de la invención)	LiF	85,08	3,5	0,5	10,8	0,12
comparativo	---	85	3,5	0,5	11	0

Ejemplo 2 - Fabricación de célula solar y medición de la resistencia de contacto

10 Se aplican las pastas a la totalidad del cuadrado de las plaquitas monocristalinas de tipo p de una resistividad de la capa dopada posterior comprendida entre 0,1 y 10 ohmios*cm y con un emisor de tipo n ligeramente dopado (LDE) con una concentración de dopado superficial de $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y una resistencia de placa de 90 ohmios/cuadrado. Las dimensiones de la plaquita son 156 x 156 mm, la cara frontal tiene una superficie textura aplicada mediante un proceso de mordentado alcalino. La cara frontal está además recubierta con una capa de pasivado SiNx PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) de 70 nm de grosor y una antirreflectante, producto comercial de la empresa Fraunhofer ISE. La pasta de este ejemplo se serigrafía sobre la cara (frontal) iluminada de la plaquita empleando un sistema de impresión serigráfica Ekra E2 de la empresa ASYS Automatisierungssysteme GmbH y una pantalla serigráfica estándar de tipo H de la empresa Koenen GmbH. La pantalla tiene 75 líneas de dedos con aberturas de 80 µm y tres barras conductoras (busbars) de 1,5 mm de anchura. La emulsión sobre las mallas (mesh) está comprendida entre 16 y 20 µm, la pantalla tiene 300 mallas y alambres de acero inoxidable de 20 µm. Los parámetros de la impresión son 1,2 bares de presión de rasqueta, velocidad de avance de la rasqueta 150 mm/s y velocidad de inundación de 200 mm/s. Se imprime una pasta de Al, producto comercial Gigasolar 108 de la empresa Giga Solar Materials Corp., sobre la cara (posterior) no iluminada del dispositivo. El dispositivo con las plantillas impresas por ambas caras se seca a continuación en un horno a 150°C durante 10 minutos. Después se someten los sustratos a cocción por el lado solar en un horno de cocción rápida del tipo "c-fire" de la empresa Centrotherm Cell & Module GmbH. El horno está formado por 6 zonas. La zona 1 tiene una consigna de temperatura de 350°C, la zona 2 de 475°C, la zona 3 de 470°C, la zona 4 de 540°C, la zona 5 de 840°C y la zona 6 de 880°C. Se fija la velocidad de avance de la cinta transportadora en 5100 mm/min. Seguidamente se someten las muestras totalmente procesadas a un ensayo para determinar la resistencia de contacto aplicando el método descrito previamente, los resultados se recogen en la tabla 3. De cada pasta se recogen los valores normalizados de la resistencia de contacto de 6 muestras.

Tabla 3

ejemplo nº	compuesto que contiene halógeno	concentración de átomos de halógeno mmoles/kg	resistencia de contacto normalizada
1 (de la invención)	AgCl	15	25 %
2 (de la invención)	ZnCl ₂	15	30 %
3 (de la invención)	PbCl ₂	17	90 %
4 (de la invención)	InCl ₃	16	50 %
5 (no de la invención)	LiF	46	344 %
comparativo	ninguno	0	100 %

35 Lista de referencias

- 101 plaquita de Si dopada
- 102 límite de la unión p-n
- 40 103 electrodo frontal
- 104 electrodo posterior
- 105 capa dopada frontal

- 106 capa dopada posterior
- 207 capa pasivante frontal
- 208 capa pasivante posterior
- 209 capa antirreflectante
- 5 210 capa posterior muy dopada
- 311 capas adicionales de la cara posterior
- 312 capas adicionales de la cara frontal
- 313 pasta electroconductora
- 214 dedos del electrodo frontal
- 10 215 barras conductoras del electrodo frontal
- 420 plaquita
- 421 cortes
- 422 líneas de los dedos

15

REIVINDICACIONES

1. Un producto previo de célula solar, que consta por lo menos de las partes siguientes:
- 5 i) una plaquita con una resistencia de placa por lo menos de 80 ohmios/cuadrado;
ii) una pasta electroconductora que contiene por lo menos:
- 10 a) partículas metálicas;
b) una frita de vidrio;
c) un vehículo orgánico;
d) un compuesto que contiene halógeno; dicho compuesto que contiene halógeno contiene uno o más halógenos elegidos entre átomos de Cl, Br e I o iones de los mismos,
- 15 aplicada a la plaquita.
2. El producto previo de célula solar según la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene halógeno está presente en la pasta en una cantidad comprendida entre 0,1 y 40 mmoles/kg, referida al número de átomos/iones de halógeno y al peso total de la pasta.
- 20 3. El producto previo de célula solar según la reivindicación 1 ó 2, en el que la frita de vidrio está presente en la pasta en una cantidad inferior al 4 % en peso.
4. El producto previo de célula solar según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-3, en el que el compuesto que contiene halógeno contiene átomos de Cl.
- 25 5. El producto previo de célula solar según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-3, en el que el compuesto que contiene halógeno contiene una sal cloruro.
- 30 6. El producto previo de célula solar según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-3, en el que el compuesto que contiene halógeno contiene uno o más de los siguientes: $PbCl_2$, $AgCl$, $InCl_3$, $ZnCl_2$.
7. El producto previo de célula solar según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-5, en el que el compuesto que contiene halógeno tiene un punto de fusión comprendido entre 180 y 800 °C.
- 35 8. El producto previo de célula solar según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la sal cloruro contiene $AgCl$.
9. El producto previo de célula solar según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas metálicas contienen Ag .
- 40 10. El producto previo de célula solar según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pasta electroconductora está ubicada en la cara frontal de la plaquita.
- 45 11. Un proceso de fabricación de célula solar que consta por lo menos de los pasos siguientes:
- i) proporcionar un producto previo de célula solar según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores;
ii) calentar (cocer) el producto previo de célula solar para obtener la célula solar.
- 50 12. El proceso de la reivindicación 11, en el que la temperatura máxima durante el paso de la cocción es inferior a 860°C.
13. Una célula solar que puede obtenerse por el proceso de la reivindicación 11 ó 12.
- 55 14. Una célula solar que contiene electrodos que llevan un contenido de halógeno comprendido entre 0,1 y 40 mmoles/kg, cantidad referida al número de átomos/iones de halógeno y al peso total del electrodo, dicho halógeno es uno o más átomos elegidos entre Cl, Br e I o iones de los mismos.
- 60 15. Una célula solar según la reivindicación 14, dicha célula solar contiene una plaquita con una resistencia de placa por lo menos de 80 ohmios/cuadrado
16. Un módulo formado por lo menos por una célula solar según una cualquiera de las reivindicaciones 13 - 15 y por lo menos otra célula solar.

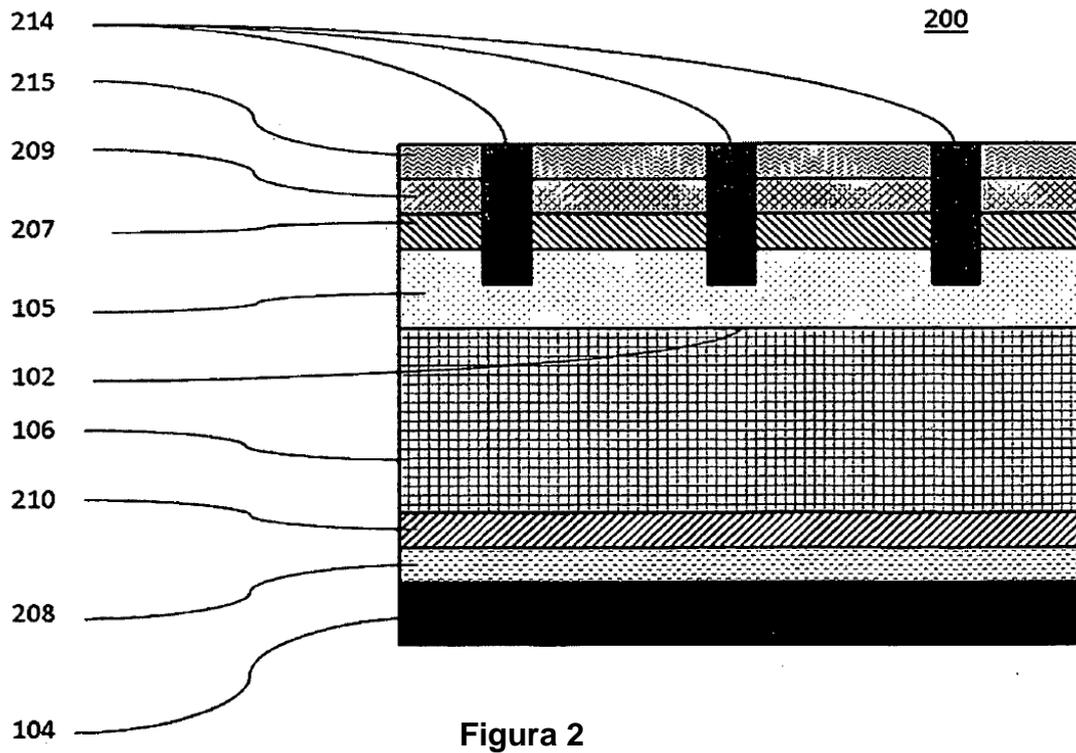
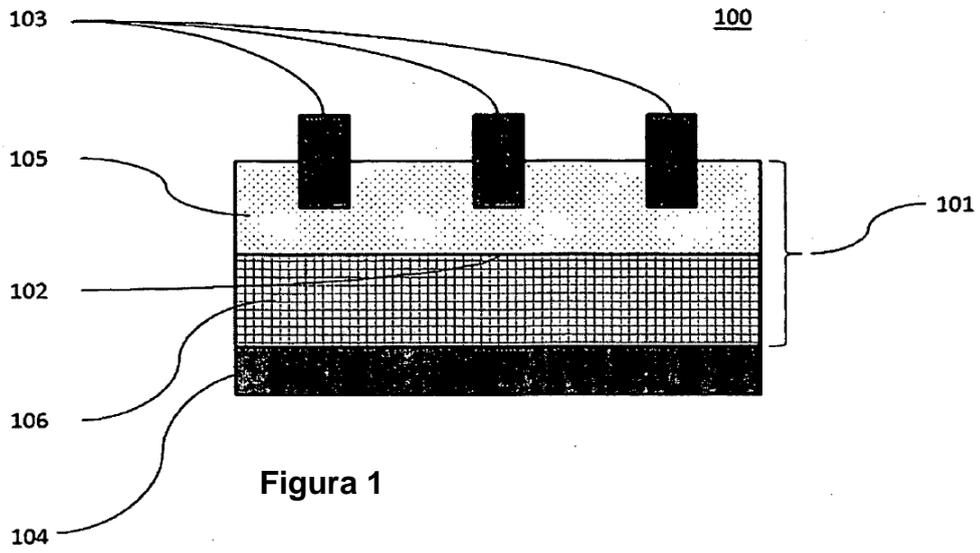


Figura 3a

300a

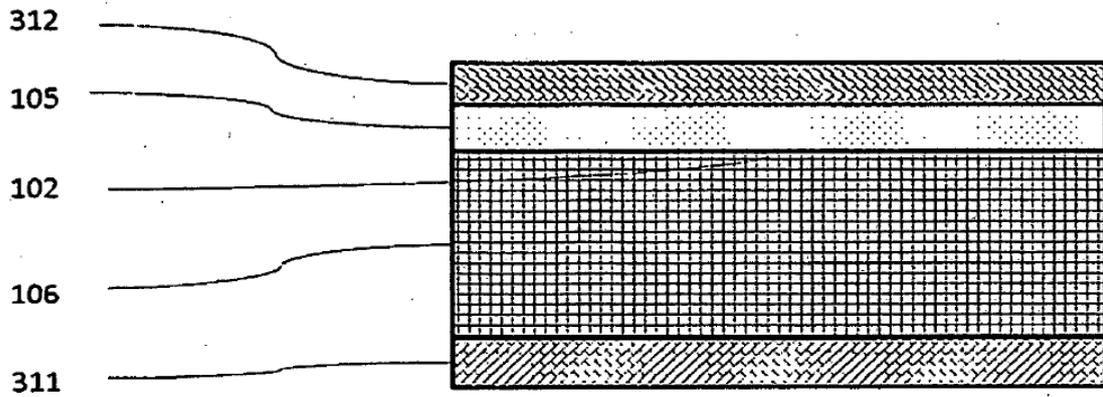


Figura 3b

300b

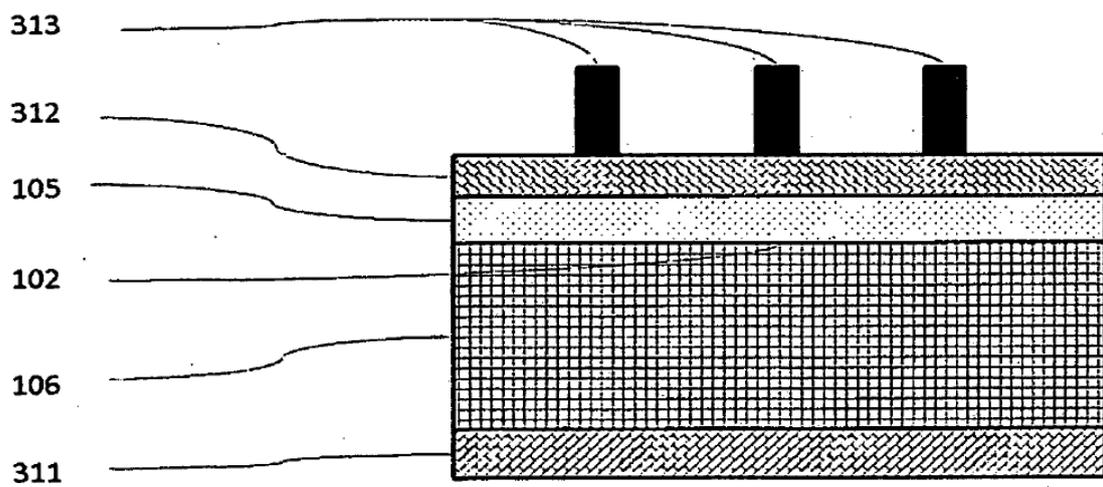


Figura 3c

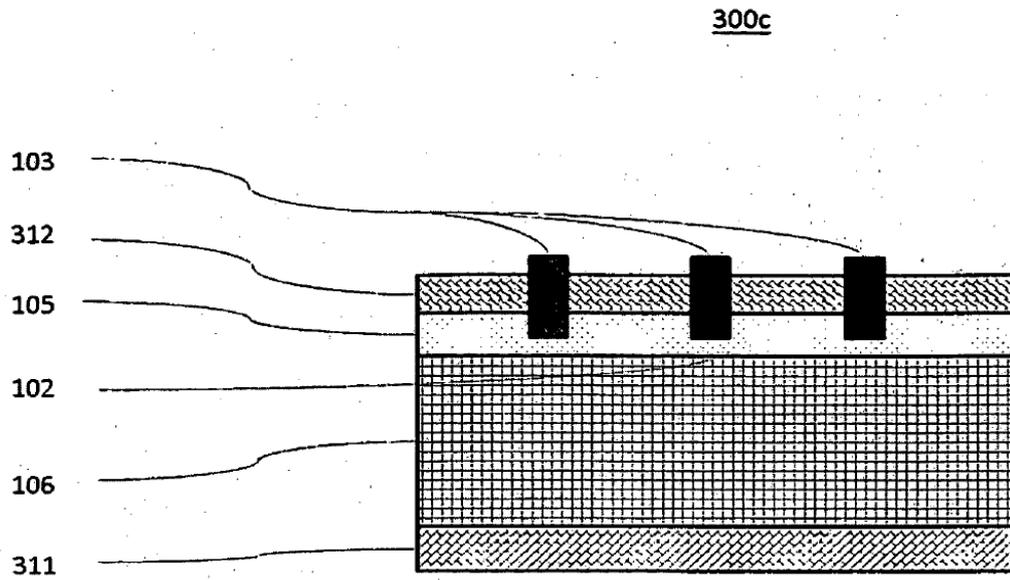


Figura 4

