(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 651 625**

(51) Int. Cl.:

H01B 1/22 (2006.01)
H01L 31/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2008 PCT/US2008/061406**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2008 WO08134417**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2008 E 08746767 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2137739**

(54) Título: **Formulaciones para conductores de película gruesa, que comprenden plata y níquel o aleaciones de plata y níquel y celdas solares fabricadas a partir de las mismas**

(30) Prioridad:

25.04.2007 US 913819 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.01.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SHAIKH, AZIZ, S.;
KUMAR, UMESH;
WHITFORD, VIRGINIA, L. y
SRIDHARAN, SRINIVASAN

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 651 625 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

Formulaciones para conductores de película gruesa, que comprenden plata y níquel o aleaciones de plata y níquel y celdas solares fabricadas a partir de las mismas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición en pasta y un método para fabricar contactos para celdas solares, así como también, otros componentes relacionados que se emplean en la fabricación de celdas fotovoltaicas. En particular, la invención se refiere a pastas de película gruesa que comprenden níquel o aleaciones de níquel y plata para usar en los contactos de las celdas solares y otras aplicaciones.

Antecedentes de la invención

Por lo general, las celdas solares se fabrican con materiales semiconductores —tales como el silicio (Si)— que convierten la luz del sol en energía eléctrica útil. Normalmente, las celdas solares se hacen con obleas delgadas de Si, en las que la unión PN requerida se forma difundiendo fósforo (P) proveniente de una fuente de fósforo adecuada hacia una oblea de Si del tipo P. El lado de la oblea de silicio sobre el cual la luz solar es incidente, normalmente se reviste con un recubrimiento antirreflector (ARC, *anti-reflective coating*) para evitar la pérdida reflectora de la luz solar entrante e incrementar así la eficiencia de la celda solar. Un patrón bidimensional de rejilla de electrodos conocido como contacto frontal realiza una conexión con el lado N del silicio, y un recubrimiento de aluminio (Al) del otro lado (contacto posterior) realiza una conexión con el lado P del silicio. Estos contactos son salidas eléctricas de la unión PN a la carga exterior.

Los contactos frontales de las celdas solares de silicio se forman aplicando técnicas de serigrafía a una pasta para una película gruesa. Por lo general, la pasta contiene aproximadamente 75-80 % en peso de partículas finas de plata, 1-5 % en peso de vidrio y 15-20 % en peso de materia orgánica. Después de la serigrafía, la oblea y la pasta se caldean en aire, normalmente en un horno configurado a temperaturas de entre aproximadamente 650 y alrededor de 1000 ºC durante algunos segundos en un horno. Un perfil adecuado de caldeo se seleccionará de modo tal de eliminar la materia orgánica, ablandar/fundir el vidrio y fusionar/sinterizar las partículas de plata para formar un sólido denso, obteniendo de este modo trazas de plata altamente conductoras. Durante esta etapa, el vidrio se ablanda, se derrite y reacciona con el recubrimiento antirreflector, mordenta la superficie de silicio y facilita la formación de un contacto íntimo de silicio-plata. La plata se deposita sobre el silicio a modo de islas. La forma, el tamaño y el número de islas de silicio-plata determinan la eficiencia de transferencia de electrones desde el silicio hacia el circuito externo.

Sumario de la invención

La invención provee pastas de película gruesa para usar en la producción de los contactos de las celdas solares según la reivindicación 1.

Otra realización de la invención consiste en una celda solar que incluye un contacto frontal, donde dicho contacto frontal se forma caldeando una composición en pasta según la reivindicación 1.

Otra realización de la invención se refiere a un procedimiento para fabricar un contacto de una celda solar, procedimiento que comprende: (a) aplicar una pasta a una oblea de silicio, en donde la pasta comprende: (i) una porción de vidrio y (ii) una porción de un metal conductor, en donde dicha porción de un metal conductor comprende: (1) entre aproximadamente 10 y alrededor de 99 % en peso de plata y (2) entre aproximadamente 1 y alrededor de 90 % en peso de una aleación de níquel, seleccionada del grupo que consiste en una aleación de níquel-aluminio, una aleación de níquel-cromo y una aleación de níquel-aluminio-cromo, y combinaciones de ellas, y (b) caldear la oblea de silicio durante un tiempo y a una temperatura suficientes como para sinterizar la porción metálica y fusionar la porción de vidrio.

Las fritas de vidrio empleadas para formar la porción de vidrio no son críticas; es posible utilizar una variedad de vidrios con plomo y sin plomo en las composiciones de la pasta de la invención. Los vidrios pueden ser del tipo parcialmente cristalizantes. También, las pastas de la invención pueden caldearse en el aire, no requiriéndose para ello una atmósfera especial.

Las composiciones y los métodos de la invención subsanan las desventajas de la técnica anterior dado que facilitan la interacción optimizada, la adhesión y la formación de contactos entre los componentes de los contactos, normalmente níquel, plata y silicio, a través del medio de vidrio. Una pasta conductora que contiene vidrio, plata y níquel se imprime sobre una oblea de silicio y se caldea para fusionar el vidrio y sinterizar el metal allí contenido. Al realizar el caldeo, se forman islas conductoras que proveen puentes conductores entre la pasta volumétrica y la oblea de silicio. Los vidrios emplomados permiten bajas temperaturas de caldeo, debido a sus excelentes características de flujo a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, es posible usar vidrios libres de plomo adecuados para permitir bajas temperaturas de caldeo, evitando al mismo tiempo las preocupaciones que surgen con relación al medio ambiente que despierta el plomo. Es posible usar vidrios sin cadmio por motivos similares.

También se contemplan métodos para fabricar celdas solares usando cualquier composición en pasta descrita en la presente. Además de las celdas solares, las pastas de la invención pueden utilizarse para producir diversos dispositivos con circuitos.

Las características que anteceden y otras de la invención se describen en mayor detalle a continuación y se definen de un modo más concreto en las reivindicaciones; la siguiente descripción establece un detalle de ciertas realizaciones ilustrativas de la invención.

Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1A a 1E proveen un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra esquemáticamente la fabricación de un dispositivo semiconductor, por ejemplo, en una celda solar. Los números de referencia que se muestran en las figuras 1A a 1E se explican a continuación.

10: sustrato de silicio del tipo p.

20: capa de difusión del tipo n.

30: capa de pasivación del lado frontal/recubrimiento antirreflector.

40: capa p+ (campo de la superficie posterior, BSF [*back surface field*]).

70: pasta de plata o plata/níquel o plata/aluminio/níquel formada en el lado posterior.

71: electrodo posterior de plata o plata/níquel o plata/aluminio/níquel, obtenido al caldear la pasta 70.

80: pasta de aluminio o aluminio/níquel formada en el lado posterior.

81: electrodo posterior de aluminio o aluminio/níquel formado al caldear la pasta 80.

500: pasta de plata/níquel del lado frontal.

501: electrodo frontal de plata/níquel tras caldear la pasta 500 por ARC.

Descripción detallada de la invención

Las pastas de película gruesa de la invención, que contienen níquel/plata y vidrio se emplean para fabricar contactos frontales para celdas solares basadas en silicio, con el fin de recoger la corriente generada por exposición a la luz o contactos posteriores para conducir los electrones a una carga exterior. El rendimiento eléctrico de la celda —según se mide por la eficiencia de la celda (η) y el factor de llenado (FF, *fill factor*)— se ve seriamente afectado por la microestructura y las propiedades eléctricas de la interfaz níquel/plata/silicio. Las propiedades eléctricas de la celda solar también se caracterizan por resistencia en serie (R_s) y resistencia en derivación (R_{sh}, *shunt resistance*). La composición y la microestructura de la interfaz del contacto frontal determinan en gran medida la R_s. Si bien la pasta normalmente se aplica por serigrafía, es posible emplear métodos tales como impresión por extrusión, tampografía y termofusión. Las celdas solares con contactos frontales impresos por serigrafía se caldean a temperaturas relativamente bajas (temperatura de la oblea de 550 °C a 850 °C; horno configurado a temperaturas de 650 °C a 1000 ºC) para formar un contacto de baja resistencia entre el lado de N de una oblea de silicio corregida con fósforo y una pasta basada en níquel/plata. Las pastas para el contacto frontal, antes del caldeo, incluyen una porción metálica que comprende los metales plata y níquel en una o más formas físicas y químicas (polvo, escamas, coloide, óxido, sal, aleación). Las pastas normalmente incluyen un componente de vidrio, un vehículo y/u otros aditivos.

La secuencia y las velocidades de reacción que se producen como una función de temperatura son factores en la formación del contacto de baja resistencia entre la pasta de plata/níquel o la pasta de plata/aleación de níquel y la oblea de silicio. La estructura de la interfaz consiste en múltiples fases: silicio en sustratos, islas conductoras, precipitados de los conductores metálicos dentro de la capa de vidrio aislante, y la pasta volumétrica de plata/níquel o la pasta de plata/aleación de níquel. El vidrio forma una capa casi continua entre la interfaz de silicio y la pasta volumétrica de plata/níquel o la pasta de plata/aleación de níquel.

Una realización de la invención consiste en una pasta para una película gruesa, que comprende un vehículo, una porción de vidrio y una porción de un metal conductor, en donde la porción del metal conductor comprende: (a) entre aproximadamente 10 y alrededor de 99 % en peso de plata y (b) entre aproximadamente 1 y alrededor de 90 % en peso de una aleación de níquel, seleccionada del grupo que consiste en una aleación de níquel-aluminio, una aleación de níquel-cromo y una aleación de níquel-aluminio-cromo y combinaciones de ellas.

Si se emplea una aleación de níquel, la pasta para una película gruesa puede incluir tan poco como 10 % en peso de plata aproximadamente. El uso de níquel en la pasta ofrece una ventaja distintiva, puesto que el costo del níquel es menos de la mitad del costo de la plata. Las pastas de la presente que incluyen una gran mayoría de aleación de níquel (más del 85 % en peso de la porción metálica) y una minoría de plata se han utilizado para producir celdas solares que funcionan tan bien —o sustancialmente tan bien— como las celdas de la técnica anterior fabricadas con

las pastas convencionales que tienen una porción metálica que comprende más del 90 % en peso de plata.

Otra realización de la invención consiste en una celda solar que incluye un contacto frontal, donde el contacto frontal se forma caldeando una composición en pasta, que comprende una porción de vidrio y una porción de un metal conductor. La porción del metal conductor comprende plata y al menos 1 % en peso de níquel, aproximadamente.

Otra realización más de la invención está constituida por una pasta para una película gruesa, que comprende una porción metálica que comprende entre aproximadamente 5 y alrededor de 85 % en peso de níquel; entre aproximadamente 10 y alrededor de 80 % en peso de plata y entre aproximadamente 0,1 y alrededor de 10 % en peso de un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, cromo y combinaciones de ellos.

Otra realización de la invención consiste en una pasta para una película gruesa que comprende: (a) una porción de vidrio, que incluye partículas de fritas que tienen un tamaño de partícula no mayor que 2 micrones, en donde la porción de vidrio incluye al menos una frita de vidrio parcialmente cristalizante, y (b) una porción de un metal conductor que comprende: (i) entre aproximadamente 10 y alrededor de 99 % en peso de plata y (ii) entre aproximadamente 0,05 y alrededor de 90 % en peso de una aleación de níquel, seleccionada del grupo que consiste en una aleación de níquel-aluminio, una aleación de níquel-cromo y una aleación de níquel-aluminio-cromo y combinaciones de ellas.

Otra realización de la invención está representada por una celda solar que comprende un contacto, en donde el contacto comprende una porción metálica que comprende, antes del caldeo: entre aproximadamente 5 y alrededor de 85 % en peso de níquel; entre aproximadamente 10 y alrededor de 80 % en peso de plata y entre aproximadamente 0,1 y alrededor de 10 % en peso de un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, cromo y combinaciones de los mismos.

Otra realización más consiste en un contacto frontal de una celda solar que comprende plata, una aleación de níquel y aluminio.

Otra realización de la invención se refiere a un procedimiento para fabricar un contacto de una celda solar, procedimiento que comprende: (a) aplicar una pasta a una oblea de silicio, en donde la pasta comprende: (i) una porción de vidrio y (ii) una porción de un metal conductor, en donde dicha porción de un metal conductor comprende: (1) entre aproximadamente 10 y alrededor de 99 % en peso de plata y (2) entre aproximadamente 1 y alrededor de 90 % en peso de una aleación de níquel, seleccionada del grupo que consiste en una aleación de níquel-aluminio , una aleación de níquel-cromo, y una aleación de níquel-aluminio-cromo, y combinaciones de ellas, y (b) caldear la oblea de silicio durante un tiempo y a una temperatura suficientes como para sinterizar la porción metálica y fusionar la porción de vidrio.

Otra realización más de la invención consiste en un procedimiento para fabricar un contacto de una celda solar, que comprende: (a) aplicar una pasta a una oblea de silicio, en donde la pasta comprende: (i) una porción de vidrio y (ii) una porción de un metal conductor, en donde dicha porción de un metal conductor comprende: (1) plata y (2) al menos 1 % en peso de níquel aproximadamente, y (b) caldear la oblea de silicio durante un tiempo y a una temperatura suficientes como para sinterizar la porción metálica y fusionar la porción de vidrio.

Las celdas solares incluyen un contacto frontal fabricado a partir de pastas que incluyen una mezcla de constituyentes. Estas mezclas, antes del caldeo, comprenden una porción metálica, una porción de vidrio (es decir, una o más fritas de vidrio) y un vehículo, es decir, una porción orgánica. Es posible incluir un total de hasta alrededor de 30 % en peso de otros aditivos (es decir, inorgánicos), preferiblemente de hasta 25 % en peso aproximadamente y más preferiblemente, de hasta 10 % en peso aproximadamente, según sea necesario. La porción metálica de la composición en pasta según la invención incluye plata y níquel o plata y aleaciones de níquel, u otros compuestos capaces de proveer plata y níquel o plata y una aleación de níquel con el calentamiento suficiente, tales como, por ejemplo, óxidos, sales y compuestos organometálicos. Las sustancias orgánicas, que sirven como aglutinantes, vehículos, agentes humectantes y tixotrópicos también se encuentran en las composiciones de las pasta de la presente. Cada uno de los principales tipos de constituyentes —metal, vidrio, orgánicos y aditivos— se presenta de un modo más detallado a continuación.

Componente de níquel. El metal níquel se suministra a las pastas del presente documento en forma de polvos o escamas. Normalmente, cuando se usa el metal níquel, el tamaño de partícula del níquel está aproximadamente en línea con el tamaño de partícula de la plata. Esta equivalencia en el tamaño no es necesaria y, en ciertos casos, no es conveniente, cuando se usa una aleación de níquel. El níquel puede proveerse en forma de níquel puro en polvo, óxido de níquel, organoníquel, níquel coloidal o como níquel aleado con uno o más metales, incluidos cualquiera de los siguientes o todos ellos: aluminio, cromo, silicio, hierro, molibdeno, antimonio, vanadio y niobio/tantalio. Como es sabido en la técnica, la proporción de niobio y tantalio se da junta por su tendencia a alearse/mezclarse íntimamente y a la dificultad de purificar uno del otro.

El uso de níquel provee resultados asombrosos, tanto en los contactos frontales como en los posteriores de las celdas solares. Con respecto a los contactos frontales y posteriores, se sabe que el Ni en polvo, cuando se calienta al aire a una temperatura mayor que 300 °C, se oxida para formar NiO. La resistividad eléctrica del Ni densificado es de varios micro ohm-cm (es decir, un buen conductor), en tanto que la del NiO es de varios kilo ohm-cm (es decir, un

aislante). De este modo, al sustituir el níquel o una aleación de níquel por plata, un experto en la técnica esperaría la degradación en las propiedades eléctricas de una celda solar fabricada con níquel o una aleación de níquel, además de la plata. Por el contrario, aun cuando se reemplazó una porción sustancial —tal como una gran pluralidad de plata— por níquel (por ejemplo, tabla 8, número 4) se observaron propiedades eléctricas muy buenas.

De un modo similar, con respecto a los contactos frontales, es bien sabido que el aluminio en las formulaciones de plata para contactos frontales degrada intensamente las propiedades eléctricas. Aun así, asombrosamente, los solicitantes han descubierto que la presencia de Al en forma de aleación de Ni-Al no degrada el rendimiento eléctrico y, en ciertos casos, lo mejoran.

En consecuencia, una realización de la invención consiste en una pasta para una película gruesa, que incluye una aleación de níquel que comprende entre 1 y alrededor de 25 % en peso de aluminio, preferiblemente, entre 4 y 20 % en peso de aluminio, entre aproximadamente 0 y alrededor de 30 % en peso de cromo, y níquel. En otra realización de la invención, la pasta puede incluir una aleación de níquel-cromo, aleación de níquel-cromo esta que comprende entre 1 y 60 % en peso de cromo. Una aleación de níquel-aluminio puede comprender, de manera alternativa, entre 75 y 99 % en peso de níquel y entre 1 y 25 % en peso de aluminio, preferiblemente, entre 80 y 99 % en peso de níquel y entre 1 y 20 % en peso de aluminio, más preferiblemente, entre 80 y 96 % en peso de níquel y entre 4 y 20 % en peso de aluminio.

En lugar o además de una aleación de níquel-aluminio, puede haber una aleación de níquel-cromo presente en las pastas, en donde dicha aleación de níquel-cromo comprende entre 48 y 81 % en peso de níquel y entre 19 y 52 % en peso de cromo.

Otra realización de la invención consiste en una pasta para una película gruesa, donde la porción del metal conductor de la misma comprende de 20 a 90 % en peso de plata, (b) entre 10 y 80 % en peso de una aleación de níquel, seleccionada del grupo que consiste en una aleación de níquel-aluminio, una aleación de níquel-cromo y una aleación de níquel-aluminio-cromo, y combinaciones de ellas.

Cuando se usa una aleación de níquel-aluminio, la misma puede comprender: 1 a 30 % en peso de aluminio y 70 a 99 % en peso de níquel. En otra realización más, en la pasta de la invención, la porción del metal conductor comprende: (a) de 37,5 a 75 % en peso de plata y (b) de 25 a 62,5 % en peso de una aleación de níquel. En otra realización más, la porción del metal conductor de la pasta comprende: (a) de 13,8 a 87,5 % en peso de plata y (b) de 12,5 a 86,2 % en peso de una aleación de níquel, seleccionada del grupo que consiste en níquel-aluminio, níquel cromo, níquel-aluminio-cromo, y combinaciones de ellas. En otras realizaciones, el contenido de níquel debe representar al menos 5 % en peso de la porción metálica. En otras realizaciones más, la porción metálica incluye al menos 7 % en peso de níquel, al menos 8 % en peso de níquel, al menos 10 % en peso de níquel o al menos 15 % en peso de la porción metálica.

Cualquier aleación de níquel del presente documento puede comprender, asimismo, un elemento seleccionado del grupo que consiste en cobalto, hierro, silicio, molibdeno, niobio, tantalio, manganeso, vanadio, antimonio y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, ciertas realizaciones pueden incluir al menos uno de los siguientes: cromo: 1 a 30 % en peso, preferiblemente 5 a 25 % en peso, más preferiblemente 10 a 20 % en peso; hierro: 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,3 a 8 % en peso, más preferiblemente 1 a 5 % en peso; silicio: 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 1 a 4 % en peso, más preferiblemente 1,5 a 3 % en peso; molibdeno: 1 a 10 % en peso, preferiblemente 2 a 8 % en peso, más preferiblemente 3 a 7 % en peso; manganeso: 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,25 a 4 % en peso; niobio + tantalio: 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,3 a 8 % en peso, más preferiblemente 1 a 5 % en peso; vanadio: 0,5 a 8 % en peso, preferiblemente 1 a 7 % en peso, más preferiblemente 2 a 6 % en peso; y antimonio: 0,5 a 9 % en peso, preferiblemente 1 a 8 % en peso, más preferiblemente 2 a 6 % en peso.

Componente de plata. La fuente de la plata en el componente de plata puede ser uno o más polvos finos del metal de plata o aleaciones de plata. Es posible incorporar una porción de la plata como óxido de plata (Ag_2O) o como sales de plata —tales como $AgNO_3$ o $AgOOCCH_3$ (acetato de plata). Por otro lado, la plata puede estar recubierta con diversos materiales, por ejemplo, con fósforo. Alternativamente, la plata puede usarse para recubrir el vidrio. O el óxido de plata puede disolverse en el vidrio durante el procedimiento de fusión/fabricación del vidrio. Las partículas de plata usadas en la pasta pueden ser esféricas, hallarse en forma de escamas o proveerse en una suspensión coloidal y se pueden usar las combinaciones de lo que antecede. Los ejemplos comerciales adecuados de partículas de plata son: plata en polvo de forma esférica Ag3000-1, escamas de plata SFCGED y SF-23 y suspensión coloidal de plata RDAGCOLB, todos ellos comercializados por Ferro Corporation, de Cleveland, Ohio.

Plata en polvo. En sentido general, la porción del metal conductor de las pastas del presente documento incluye del 10 al 99 % en peso de plata en polvo. En otras realizaciones, la porción de un metal conductor comprende del 13,8 al 87,5 % en peso de plata; del 20 al 90 % en peso de plata, del 20 al 80 % en peso de plata o del 37,5 al 75 % en peso de plata.

Los metales y las aleaciones usados en el presente documento pueden proveerse en diversas formas, tales como en polvo, como escama y en un coloide. Las partículas de los metales plata, níquel, aluminio (donde el Al solo se

encuentra únicamente en el contacto posterior) y las aleaciones que contienen combinaciones de plata, aluminio, níquel y aleaciones de níquel tienen un tamaño promedio inferior a los 10 micrones, preferiblemente, menor que 5 micrones y, más preferiblemente, menor que 1 micrón. Otras realizaciones pueden incluir partículas de metal o de una aleación que tengan tamaños promedio inferiores a 750 nm, inferiores a 500 nm o inferiores a 250 nm.

Los ejemplos de polvos y escamas de metal útiles en el presente documento figuran en la tabla 1. El tamaño de partícula promedio para la plata y el níquel, tal como se usa en los siguientes ejemplos, es de un (1) micrón. Para las aleaciones, se usaron los materiales comerciales más finos, que se venden como de grado 325 mesh, para los ejemplos experimentales presente documento. Si a un dato le falta la cantidad porcentual de un constituyente es un indicio de que el equilibrio de la formulación está constituido por ese constituyente (hasta 100 % en peso).

Tabla 1: Constituyentes metálicos

N.º	Metal en polvo	Identificación o descripción del producto	Proveedor
1	Plata en polvo	Polvo de 1 micrón	Ferro Electronic Materials
2	Plata en escamas	Escama de 1 micrón	Ferro Electronic Materials
3	Níquel	UNP 800	Umicore
4	Ni-4 % de Al	Ni 357-6	Praxair
5	Ni-5 % de Al	Ecka 302	Ecka Granules
6	Ni-9 % de Al	Ecka 329	Ecka Granules
7	Ni-10 % de Al	SB 81	Sandvik Osprey
8	Ni-20 % de Al	Ecka 304	Ecka Granules
9	Ni-20 % de Cr	Ni 105	Praxair
10	Ni-22 % de Cr-10 % de Al	Ni 343	Praxair
11	Ni-32 % de Cr-12 % de Al	Ni 246-3	Praxair
12	Ni-19 % de Cr-1,2 % de Si	Ecka 514	Ecka Granules
13	Ni-51 % de Cr-1,6 % de Si	Ecka 666	Ecka Granules
14	Ni-21,5 % de Cr-2,3 % de Fe-9,2 % de Mo-3,4 % de Nb/Ta	IN 625	Sandvik Osprey
15	Ni-25 de Co-19 de Cr-13,7 de Al-0,48 de Y	NiCoCrAlY	Ultrafine Powder

Información sobre los proveedores de polvo/escamas: Ferro Electronic Materials, South Plainfield, NJ y Vista, CA. Ecka-Granules of America, Louisville, KY. Umicore Canada Inc., Fort Saskatchewan, AB, Canadá. Sandvik Osprey Ltd., Neath, Reino Unido. Praxair Surface Technologies, Indianapolis, IN. Ultrafine Powder Technology Inc., Woonsocket, RI.

Vidrios de la pasta. Las fritas de vidrio empleadas en el presente documento no son críticas. Como tema inicial, las fritas de vidrio empleadas en las pastas del presente documento pueden contener, intencionalmente, plomo y/o cadmio, o pueden estar desprovistos intencionalmente de plomo y/o cadmio adicionados. Los vidrios pueden ser parcialmente cristalizantes o no cristalizantes. Se prefieren los vidrios parcialmente cristalizantes. Las siguientes tablas detallan las composiciones de las fritas de vidrio de utilidad en la práctica de la invención. Un dato ingresado como Y_2O_3 + Yb_2O_3 significa que Y_2O_3 o Yb_2O_3 o una combinación de ambos está presente en la cantidad especificada. Las siguientes tablas indican varias composiciones de vidrio que resultan de utilidad.

Tabla 2. Constituyentes de la frita de óxido para vidrios del contacto frontal expresados en porcentaje molar del vidrio total.

Composición del vidrio	I	II	III
Constituyente			
Bi_2O_3	5-85	15-80	50-80
SiO_2	1-70	2-45	15-35
ZnO	0-55	0,1-25	1-15
V_2O_5	0-30	0,1-25	1-15

Tabla 3. Constituyentes de la frita de óxido para vidrios del contacto posterior expresados en porcentaje molar del vidrio total.

Composición del vidrio	IV	V	VI
Constituyente			
Bi_2O_3	5-65	5-55	10-40
SiO_2	15-70	20-70	30-65
B_2O_3	0-35	0,1-35	3-20
Óxidos alcalinos	0-35	0,1-25	5-25

Tabla 4. Constituyentes de la frita de óxido emplomado para los contactos frontales expresados en porcentaje molar del vidrio total

Composición del vidrio	VII	VIII	IX
Constituyente			
PbO	15-75	25-66	30-64
SiO_2	5-50	15-40	20-35
ZnO	0-50	5-35	20-33
PbO+ZnO	15-80	20-75	25-65

Tabla 5. Constituyentes de la frita de óxido adicional para las realizaciones de las tablas 2, 3 y 4 expresados en porcentaje molar del vidrio total

Intervalos	Amplio	Intermedio	Estrecho
Constituyente			
Al_2O_3	0-15	1-11	2-10
Ta_2O_5 + Nb_2O_5	0,1-10	0,1-3	0,2-2
Sb_2O_5 +V_2O_5	0,1-10	0,1-3	0,2-2
ZrO_2	0,1-10	0,5-5	1-2
P_2O_5	0,1-8	1-5	2-4
MoO_3	0,1-3	0,5-2,5	0,7-2
HfO_2+In_2O_3+Ga_2O_3	0,1-15	1-10	3-8
Y_2O_3 +Yb_2O_3	0,1-10	1-8	3-8

Una realización dada no necesita contener todos los constituyentes de la frita que se indican en la tabla 5, sino que son posibles varias combinaciones. Otras realizaciones específicas pueden contener diversas cantidades de los constituyentes antes citados, expresados en porcentaje molar, como se muestra en la tabla 6. Las cantidades de los constituyentes del óxido para una realización no tienen que estar limitadas a las que se indican en una sola columna, como la II o V o VIII. Es posible combinar los intervalos del óxido de las diferentes columnas dentro de la misma siempre y cuando la suma de esos intervalos incluya el 100 % en mol. De un modo similar, los constituyentes del óxido adicional de la tabla 5 se pueden incorporar en combinaciones de cantidades de diferentes columnas, siempre y cuando, tomadas en conjunto con los óxidos de las tablas 2, 3 o 4, sumen posiblemente el 100 % en mol.

Tabla 6: otras realizaciones del porcentaje molar de las composiciones con vidrio de los componentes de vidrio.

Composición del vidrio	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
Constituyente								
PbO	58-64	25-40	58-64	26-34	58-66	58-66	58-70	58-66
SiO_2	25-31	20-31	22-32	27-33	20-31	20-31	20-31	20-32
ZnO	0-10	5-34		27-33				
Al_2O_3	2-11	4-10	1-10	5-11	1-9	1-9	1-11	1-9
Ta_2O_5		0-2		0,1-2	0,1-2			0,1-4
P_2O_5								0,1-4
HfO_2+In_2O_3			0,1-8					

$+Ga_2O_3$								
ZrO_2					0,1-5		0,1-2	0,1-4
B_2O_3						0-3		
Sb_2O_5						0,1-3		

Los vidrios comerciales que tienen los números de producto LF 256, EG 2964 e IP 530, todos ellos de Ferro Corporation, también son adecuados. Otras composiciones adecuadas de vidrio incluyen las de la tabla 7:

Tabla 7. Composiciones de vidrio parcialmente cristalizante para usar en las pastas y en los contactos de las celdas solares de la invención.

Vidrio →	A	B	C	D	E	F
% molar						
PbO	61,6	31,3	61,5	62,6	58,9	61,9
ZnO		30,0				
SiO_2	30,3	29,8	27,2	28,4	28,7	30,1
Al_2O_3	3,3	8,0	5,6	5,0	7,7	
B_2O_3			2,4			
Ta_2O_5		0,9		0,3		
ZrO_2	1,6		2,0	1,2		
P_2O_5	3,3			2,5		
Sb_2O_5			1,4			
Ga_2O_3						8,0
HfO_2					4,8	

Aditivos inorgánicos/de otra clase. Es posible añadir fósforo de diversas maneras a la pasta, para reducir la resistencia de los contactos frontales. Por ejemplo, ciertos vidrios pueden modificarse con P_2O_5 en forma de un óxido en polvo o en frita, o es posible añadir fósforo a la pasta a modo de ésteres de fosfato y otros compuestos de organofósforo. De un modo más simple, es posible añadir fósforo como un recubrimiento a la plata y/o al níquel y/o a las partículas de plata/aleación de níquel antes de fabricar la pasta. En tal caso, antes de formar la pasta, las partículas de plata y/o níquel y/o plata/aleación de níquel se mezclan con fósforo líquido y un disolvente. Por ejemplo, se mezcla una combinación del 85 al 95 % en peso de partículas de plata y/o níquel y/o plata/aleación de níquel, del 5 al 15 % en peso de solvente y del 0,5 al 10 % en peso de fósforo líquido y el disolvente se evapora. Las partículas de plata y/o níquel y/o plata/aleación de níquel recubiertas con fósforo ayudan a garantizar la mezcla íntima de fósforo y plata y/o níquel y/o plata/aleación de níquel en las pastas.

Es posible añadir otros aditivos, tales como polvo fino de silicio o carbono, o ambos, a la pasta, para controlar la reducción de plata y la reacción de precipitación. La precipitación de plata en la interfaz o en el vidrio volumétrico también se puede controlar ajustando la atmósfera de caldeo (por ejemplo, caldeo en mezclas circulantes de N_2 o $N_2/H_2/H_2O$). Sin embargo, no se requiere una atmósfera especial. Es posible añadir aditivos metálicos finos de bajo punto de fusión (es decir, aditivos metálicos elementales, para distinguirlos de los óxidos de metal), tales como Pb, Bi, In, Ga, Sn, Ni y Zn o aleaciones de cada uno de ellos con al menos uno de los otros metales para proveer un contacto a una menor temperatura de caldeo, o para ampliar la ventana de caldeo. Normalmente dichas adiciones de metales están presentes en una proporción inferior al 1 % en peso de la porción de un metal conductor de las pastas del presente documento. Es posible usar compuestos organometálicos que proveen aluminio, bario, bismuto, magnesio, zinc, estroncio y potasio, tales como, por ejemplo, los acetatos, acrilatos, formatos, neodeconatos, metóxidos, etóxidos, metoxietóxidos y estearatos de los metales nombrados. El silicato de potasio es también una fuente adecuada de potasio.

Es posible usar una mezcla de: (a) vidrios o un mezcla de: (b) vidrios y aditivos cristalinos o un mezcla de: (c) uno o más aditivos cristalinos para formular un componente del vidrio en el intervalo deseado de las composiciones. La meta es reducir la resistencia de los contactos y mejorar el desempeño eléctrico en las celdas solares. Por ejemplo,

es posible añadir materiales cristalinos, tales como Bi_2O_3, SB_2O_3, Sb_2O_5, In_2O_3, Ga_2O_3, SnO, MgO, ZnO, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Pb_3O_4, PbO, SiO_2, ZrO_2, V_2O_5, Al_2O_3, B_2O_3 y Ta_2O_5 al componente del vidrio para ajustar las propiedades de los contactos. Los óxidos anteriores se pueden adicionar en forma vítrea (es decir, no cristalina) también. Las combinaciones y los productos de reacción de los óxidos antes citados también pueden ser adecuados para diseñar un componente del vidrio con las características deseadas. Por ejemplo, es posible usar silicatos de plomo de bajo punto de fusión, ya sea cristalinos o vítreos, formados por la reacción de PbO y SiO_2, tales como $4PbO\bullet SiO_2$, $3PbO\bullet SiO_2$, $2PbO\bullet SiO_2$, $3PbO\bullet 2SiO_2$ y $PbO\bullet SiO_2$, ya sea solos o en mezclas para formular un componente del vidrio. Otros productos de reacción de los óxidos antes citados, tales como $ZnO\bullet SiO_2$ y $ZrO_2\bullet SiO_2$ también se pueden usar. Sin embargo, las cantidades totales de los óxidos anteriores deben quedar comprendidas dentro de los intervalos especificados para diversas realizaciones descritas en otras partes del presente documento.

Los inventores del presente documento también han descubierto que ciertos vidrios que contienen óxidos de hafnio (HfO_2), indio (In_2O_3) y/o galio (Ga_2O_3) aumentan tanto el tamaño como la cantidad de islas del metal conductor. Por ende, puede incluirse hasta 15 % en mol de HfO_2 y/o In_2O_3 y/o Ga_2O_3 en el componente de vidrio.

Los óxidos de tantalio y molibdeno reducen la viscosidad del vidrio y la tensión de la superficie del vidrio durante el caldeo, facilitando una mejor humectación de la oblea por el vidrio fundido. En consecuencia, se puede incluir hasta 10 % en mol Ta_2O_5, y hasta 3 % en mol de MoO_3 en el componente de vidrio.

La cinética de la disolución y precipitación de la plata desde las composiciones de vidrio puede alterarse por la presencia de óxidos de metales alcalinos. En este aspecto, las composiciones de la invención pueden comprender, asimismo, óxidos de metales alcalinos, por ejemplo, Na_2O, K_2O, y Li_2O y combinaciones de ellas. En particular, los componentes de vidrio de ciertas realizaciones del presente documento pueden contener entre 0,1 y 15 % en mol de $Na_2O + K_2O + Li_2O$, o más preferiblemente, entre 0,1 y 5% en mol de $Na_2O + K_2O + Li_2O$.

Vehículo orgánico. El vehículo o portador para la mayoría de las composiciones conductoras es normalmente una solución de una resina disuelta en un disolvente y, frecuentemente, una solución de disolvente que contiene tanto la resina como un agente tixotrópico. El disolvente normalmente entra en ebullición a los 130 °C a 350 °C. La resina que se usa con mayor frecuencia para este propósito es la etilcelulosa. Sin embargo, también pueden emplearse resinas tales como etilhidroxi-etilcelulosa, colofonia de madera, mezclas de etilcelulosa y resinas fenólicas, polimetacrilatos de alcoholes inferiores y el monobutiléter de monoacetato de etilenglicol.

Los disolventes más usados para las aplicaciones de películas gruesas son los terpenos, tales como alfa- o beta-terpineol o los alcoholes de mayor punto de ebullición, tales como Dowanol® (monoetiléter de dietilenglicol), o sus mezclas con otros disolventes, tales como butil Carbitol® (monobutiléter de dietilenglicol); dibutil Carbitol® (dibutiléter de dietilenglicol), acetato de butil Carbitol® (monobutiléter-acetato de dietilenglicol), hexilenglicol, Texanol® (2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol-monoisobutirato), así como también, otros ésteres de alcohol, querosén y dibutil-ftalato. El vehículo puede contener compuestos organometálicos, por ejemplo, los basados en níquel, fósforo o plata, para modificar el contacto. Es posible formular diversas combinaciones de estos y otros disolventes para obtener la viscosidad deseada y los requisitos de volatilidad para cada aplicación. Pueden incluirse otros dispersantes, tensioactivos y modificadores de la reología, que normalmente se usan en formulaciones para pastas de película gruesa.

Los productos de utilidad en el portador orgánico pueden obtenerse comercialmente con cualquiera de las siguientes marcas: Texanol® (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN); Dowanol® y Carbitol® (Dow Chemical Co., Midland, MI); Triton® (Union Carbide Division of Dow Chemical Co., Midland, MI), Thixatrol® (Elementis Company, Hightstown NJ), y Diffusol® (Transene Co. Inc., Danvers, MA), Ethyl Cellulose (Dow Chemical Company, Midland, MI), Terpineol, (Hercules Inc., Wilmington, DE). N-Diffusol® es una preparación líquida estabilizada que contiene un difusor del tipo n con un coeficiente de difusión similar al del fósforo elemental.

Entre los agentes tixotrópicos orgánicos comúnmente empleados se encuentra el aceite de ricino hidrogenado y sus derivados. Un tixotrópico no siempre es necesario, porque las propiedades del disolvente/de la resina junto con la seudoplasticidad inherente en cualquier suspensión por sí solas pueden ser adecuadas en este aspecto. Asimismo, es posible emplear agentes humectantes, tales como ésteres de ácido graso, por ejemplo, N-sebo-1,3-diaminopropan-di-oleato; diacetato de N-sebo-trimetilen-diamina; N-coco-trimetilen-diamina, beta-diaminas; N-oleil-trimetilen-diamina; N-sebo-trimetilen-diamina y dioleato de N-sebo trimetilen-diamina y sus combinaciones.

En los ejemplos experimentales presentados a continuación, el vehículo orgánico es una mezcla de etil-celulosa Std. 4 - 0,45 %; etil-celulosa Std. 45 - 1,28 %; Thixatrol® ST - 0,3 %; Triton® X-100- 0,18 %; N-Diffusol® 0,5 %; Dowanol® DB - 8,45 % y Terpineol- 3,84 %: los porcentajes se expresan en peso. Estos porcentajes en peso se suman al 15 % en peso del vehículo orgánico presentado en las tablas 8 y 9. Para los datos ingresados con más del 15 % en peso de vehículo orgánico, la cantidad adicional está constituida por otra porción de Dowanol® DB.

Preparación de la pasta. La pasta según la invención puede prepararse, convenientemente con un molino de tres rodillos. La cantidad y el tipo de portador utilizados se determinan principalmente por la viscosidad final de la formulación deseada, la adecuación de molienda de la pasta y el espesor de impresión mojada que se busca. Al preparar las composiciones según la invención, los sólidos inorgánicos en partículas se mezclan con el portador y se

dispersan con el equipo adecuado, tales como un molino de tres rodillos, para formar una suspensión, lo cual da como resultado una composición para la que la viscosidad estará en el intervalo de 100 a 500 kcps, preferiblemente 300 a 400 kcps, a un esfuerzo cortante de 9,6 sec^{-1} según se determina mediante un viscosímetro Brookfield HBT, con un husillo 14, medido a 25 ºC.

Impresión y caldeo de la pasta. Las composiciones antes citadas para la pasta pueden usarse en un procedimiento para fabricar un contacto de la celda solar u otros componentes de la celda solar. El método para fabricar los contactos de las celdas solares comprende: (1) aplicar una pasta que contiene plata y níquel a un sustrato de silicio, (2) secar la pasta, y (3) caldear la pasta para sinterizar el metal y hacer contacto con el silicio. El patrón impreso de la pasta se caldea a una temperatura adecuada, tal como a una temperatura del horno de 650 a 1000 ºC, o a una temperatura de la oblea de 550 a 850 °C. Preferiblemente, la temperatura del horno se configura en 750 a 930 °C, y la pasta se caldea en aire. Se cree que la capa de SiN_x antirreflectora se oxida y se corroe por el vidrio durante el caldeo y se forman islas de Ag/Si al producirse la reacción con el sustrato de Si, que se une epitaxialmente al silicio. Las condiciones de caldeo se seleccionan de modo tal de producir una densidad suficiente del metal conductor/de las islas Si en la oblea de silicio, en la interfaz silicio/pasta, lo cual conlleva a un contacto de baja resistividad, produciendo de esta manera una celda solar de alta eficiencia, alto factor de llenado.

Un ARC típico se fabrica con un compuesto de silicio, tales como nitruro de silicio, genéricamente SiN_x, tales como Si_3N_4. Esta capa actúa como un aislante, que tiende a incrementar la resistencia del contacto. De este modo, la corrosión de esta capa de ARC por el componente de vidrio constituye una etapa necesaria para la formación del contacto frontal. Los inventores del presente documento han descubierto que reducir la resistencia entre la oblea de silicio y la pasta se facilita por la formación de islas conductoras epitaxiales de plata/silicio en la interfaz. Esto es, las islas de plata en el silicio asumen la misma estructura cristalina que se encuentra en el sustrato de silicio. Cuando dicha interfaz epitaxial de plata/silicio no resulta, la resistencia en la interfaz se torna inaceptablemente alta. Hasta el momento, las condiciones de procesamiento para lograr una interfaz epitaxial de plata/silicio de baja resistencia han sido muy estrechas y difíciles de lograr. Las pastas y procesos del presente documento ahora posibilitan producir una interfaz epitaxial de plata/silicio que conduce a un contacto que tiene baja resistencia en amplias condiciones de procesamiento —una temperatura mínima de caldeo tan baja como de 650 °C, pero que se puede caldear hasta 850 °C (temperatura de la oblea). Las pastas del presente documento pueden caldearse al aire.

Método de producción del contacto. Un contacto de la celda solar según la invención puede producirse aplicando cualquier pasta conductora descrita en el presente documento a un sustrato, por ejemplo, por serigrafía, hasta un espesor mojado deseado, por ejemplo, de entre aproximadamente 40 y alrededor de 80 micrones. Pueden emplearse técnicas de serigrafía automáticas usando un tamiz de 200-280 mesh. El patrón impreso luego se seca a 200 °C o menos, preferiblemente a una temperatura de entre aproximadamente 125 y alrededor de 175 °C durante un lapso cercano a los 5-15 minutos antes del caldeo. El patrón impreso seco puede caldearse por un tiempo tan breve como de 1 segundo, hasta alrededor de 30 segundos, a una temperatura pico, en un horno al aire con cinta transportadora. Durante el caldeo, el vidrio se fusiona y el metal se sinteriza.

Una realización de la invención consiste en una celda solar que incluye un contacto frontal, donde dicho contacto frontal se forma por caldeo de una composición en pasta que comprende una porción de vidrio y una porción de un metal conductor, en donde dicha porción del metal conductor comprende: plata y al menos 1 % en peso aproximadamente de níquel.

Con referencia ahora a las figuras 1A-1E, generalmente es posible producir un contacto frontal de una celda solar aplicando cualquier pasta basada en plata a una oblea de Si de grado solar. En particular, la figura 1A muestra esquemáticamente una etapa en la cual se provee un sustrato de silicio de cristal único o silicio multicristalino, normalmente con una superficie texturizada que reduce el reflejo de la luz. En el caso de las celdas solares, los sustratos a menudo se emplean cortados en rebanadas de lingotes formados por procesos de extracción o colada. Los daños causados en la superficie del sustrato por herramientas —tales como un sierra de alambre, usada para cortar y la contaminación de la etapa de corte de la oblea— normalmente se eliminan por ataque químico, con lo que se retiran aproximadamente 10 a 20 micrones de la superficie del sustrato usando una solución alcalina acuosa, tales como KOH o NaOH, o usando una mezcla de HF y HNO_3. El sustrato puede lavarse opcionalmente con una mezcla de HCl y H_2O_2 para eliminar los metales pesados, tales como el hierro, que pueden adherirse a la superficie del sustrato. Una superficie texturizada antirreflectora a veces se forma luego usando, por ejemplo, una solución alcalina acuosa, tales como hidróxido de potasio acuoso o hidróxido de sodio acuoso. Este sustrato resultante, 10, que se ilustra con dimensiones de espesor exageradas, como una típica oblea de silicio, es de alrededor de 200 micrones de espesor.

La figura 1B muestra esquemáticamente que, cuando se usa un sustrato del tipo p, se forma una capa del tipo n para crear una unión p-n. Se provee una capa de difusión de fósforo en cualquiera de una variedad de formas adecuadas, que incluyen oxicloruro de fósforo (POCh), compuestos de organofósforo y otros que se describen en el presente documento. El origen del fósforo puede aplicarse selectivamente solo en un lado de la oblea de silicio. La profundidad de la capa de difusión puede modificarse controlando la temperatura y el tiempo de difusión, que es generalmente de aproximadamente 0,3 a 0, 5 micrones, y tiene una resistividad de la lámina de entre aproximadamente 40 y alrededor de 100 ohms por cuadrado [SIC]. La fuente de fósforo puede incluir material de recubrimiento líquido que contiene fósforo, tales como vidrio de fosfosilicato (PSG, *phospho silicate glass*), que se

aplica solo a una superficie del sustrato mediante un procedimiento tal como recubrimiento por centrifugación, donde la difusión se efectúa por recocido, en condiciones adecuadas.

Luego, en la figura 1C, se forma un recubrimiento antirreflector (ARC)/una película pasivante 30, que puede ser SiN_x, TiO_2 o SiO_2, en la capa de difusión del tipo n, 20 antes descrita. La película de nitruro de silicio a veces se expresa como SiN_x:H para enfatizar la pasivación por el hidrógeno. El ARC 30 reduce la reflectancia de la superficie de la celda solar a la luz incidente, aumentando la corriente eléctrica generada. El espesor del ARC 30 depende de su índice de refracción, aunque un espesor de entre aproximadamente 700 y 900 Å es adecuado para un índice de refracción de entre aproximadamente 1,9 y 2,0. El ARC puede formarse mediante una variedad de procedimientos que incluyen CVD [*chemical vapor deposition*, depósito de vapor químico], CVD plasmático o CVD térmico. Cuando se usa CVD térmico para formar un recubrimiento de SiN_x, los materiales de partida son a menudo diclorosilano ($SiCl_2H_2$) y gas de amoníaco (NH_3), y la formación de la película se lleva a cabo a una temperatura de al menos 700 ºC. Cuando se usa el CVD térmico, la pirrólisis de los gases de partida a una temperatura elevada da como resultado la presencia de que sustancialmente no haya hidrógeno en la película de nitruro de silicio, obteniéndose una proporción de la composición sustancialmente estequiométrica entre el silicio y el nitrógeno —Si_3N_4. Otros métodos para formar un ARC son adecuados.

Tal como se muestra en la figura 1D, una pasta de plata/aluminio para el lado posterior 70 luego se imprime por serigrafía en la parte posterior del sustrato 10, dejando separaciones entre ellos, para formar electrodos. La pasta 70 se seca a una temperatura aproximada de 125 °C durante alrededor de 10 minutos. Es posible aplicar otros tiempos y temperaturas de secado, siempre y cuando el vehículo de la pasta simplemente se seque del disolvente, pero que no se queme ni elimine en esta etapa. Luego, una pasta de aluminio/níquel o aluminio/aleación de níquel 80 se imprime también del lado p de la oblea 10 y se seca de un modo similar al que se describió antes. El contacto posterior se cubre en gran medida con la pasta de aluminio/níquel, hasta lograr un espesor mojado de 30 a 50 micrones, debido en parte a la necesidad de formar una capa más gruesa p+ 40. Un lado frontal de la pasta de plata o plata/níquel o de la pasta de plata/aleación de níquel 500 se imprime en el ARC 30 para los electrodos frontales. Las pastas luego se secan.

La oblea que lleva las pastas secas luego se caldea en un horno infrarrojo con cinta transportadora, usando una atmósfera de aire, en un horno configurado a una temperatura de entre aproximadamente 650 °C y alrededor de 1000 °C, durante un período de entre aproximadamente y varios minutos. El caldeo, por lo general, se lleva a cabo según un perfil de temperaturas que permitirá la quema de la materia orgánica a una temperatura de entre aproximadamente 300 °C y alrededor de 550 °C, por un periodo de temperaturas pico del horno de entre aproximadamente 650 °C y alrededor de 1000 °C, que dura tan poco como 1 segundo aproximadamente, aunque son posibles tiempos de caldeo mayores, tan elevados como de 1,3 o 5 minutos, cuando se hace el caldeo a temperaturas menores. El caldeo normalmente se efectúa en una atmósfera de aire. Por ejemplo, es posible usar un perfil de caldeo de tres zonas, con una velocidad de la cinta transportadora de entre aproximadamente 1 y alrededor de 4 metros (40-160 pulgadas) por minuto, preferiblemente 3 metros/minuto (alrededor de 120 pulgadas/minuto). En un ejemplo preferido, la zona 1 es de 7 pulgadas (18 cm) de largo, la zona 2 es de 16 pulgadas (40 cm) de largo y la zona 3 es de 7 pulgadas (18 cm) de largo. La temperatura de cada zona sucesiva normalmente es, aunque no siempre, mayor que la anterior, por ejemplo, 700-790 °C en la zona 1, 800- 850 °C en la zona 2 y 800-970 °C en la zona 3. Naturalmente, la invención contempla disposiciones de caldeo que tienen más de 3 zonas, lo cual incluye 4, 5, 6 o 7 zonas o más, donde cada zona tiene longitudes de 5 a 20 pulgadas y temperaturas de caldeo de 650 a 1000 °C.

En consecuencia, como se muestra esquemáticamente en la figura 1E, el aluminio/níquel o el aluminio/aleación de níquel de la pasta 80 se derrite y reacciona con la oblea de silicio 10, durante el caldeo; luego se solidifica para formar una capa p+ 40 parcial, que contiene una alta concentración de adulterante de Al o Al/Ni. Una pasta comercial de aluminio para la parte posterior es Ferro AL53-120 Standard. Esta capa por lo general se llama capa del campo de la superficie posterior (BSF), y ayuda a mejorar la eficiencia de conversión de la energía de la celda solar.

Simultáneamente, la pasta del lado posterior de plata/níquel pasta o plata/aleación de níquel 70 se caldea, convirtiéndose en un contacto posterior de plata/níquel o plata/aleación de níquel 71. Una pasta ejemplar para el lado posterior basada en plata es Ferro PS 33-602. Las áreas de la pasta para el lado posterior de plata/níquel o de plata/aleación de níquel se usan para la unión de la pestaña durante la fabricación del módulo. También durante el caldeo, la pasta del lado frontal de plata/níquel o de plata/aleación de níquel 500 se sinteriza y penetra (es decir, caldea y atraviesa) la capa de nitruro de silicio 30 y de ese modo se produce el contacto eléctrico con la capa del tipo n 20, como se muestra mediante los electrodos 501 en la figura 1E.

Los procedimientos para fabricar las pastas, los contactos de las celdas solares y las celdas solares descritos en el presente documento se contemplan como realizaciones de la invención.

Ejemplos experimentales: unas obleas de silicio policristalino, 10,0 cm x 10,0 cm, con un espesor de 150 a 300 micrones se revistieron con un recubrimiento antirreflector de nitruro de silicio. La resistividad de la lámina de estas obleas fue de aproximadamente 30 Ω/cuadrado [SIC]. Las composiciones de vidrio B y D de la tabla 7 se formularon en pastas de acuerdo con las formulaciones de las siguientes tablas 8 y 9.

Los ejemplos que utilizan las composiciones de la pasta de las tablas 8 y 9 se imprimieron usando un tamiz de 280 mesh con aberturas de ~100 micrones para las líneas de los dedos del contacto frontal y con un espaciado de ~2,5 mm entre las líneas. El símbolo "~" significa "aproximadamente". Las muestras se secaron a una temperatura aproximada de 150 ºC, durante alrededor de 10 minutos, después de imprimir los contactos frontales. Las obleas impresas se co-caldearon en aire usando un horno infrarrojo (IR) de 3 zonas de RTC, con una velocidad de la cinta transportadora de entre aproximadamente 3 metros (120") por minuto, con consignas de temperatura de 830 ºC en las tres zonas. Las zonas tenían una longitud de 7", 16" y 7", respectivamente. El ancho del dedo caldeado para la mayoría de las muestras era de entre aproximadamente 120 y alrededor de 170 micrones, y el espesor de caldeo variaba entre aproximadamente 10 y 15 micrones.

Se midió el rendimiento eléctrico de las celdas solares con un instrumento de prueba solar, Modelo NCT-M-180A, NPC Incorporated, Dumont, NJ, en condiciones solares AM 1.5, según la ASTM G-173-03. Los resultados de estas pruebas eléctricas para los ejemplos con plata en polvo de la tabla 8 y las muestras con plata en escamas de la tabla 9 se presentan en las respectivas tablas. Jsc significa densidad de corriente de cortocircuito, medida con una tensión de salida de cero; Voc quiere decir tensión de circuito abierto, medida a una corriente de salida de cero; R_s y R_{sh} se definieron anteriormente.

Se apreciará que pese a que los ejemplos del presente documento se refieren básicamente a una composición conductora para usar en la formación de una pasta conductora que habrá de utilizarse en la formación de contactos de las celdas solares, la presente invención también contempla el uso de los principios descritos en este documento para formar pastas para resistores y semiconductores, tintas, cintas y similares. Por otra parte, dichas composiciones pueden o no considerarse como materiales para usar en la formación de películas gruesas. Así, las composiciones conductoras exclusivas de los solicitantes se pueden utilizar para formar trayectorias o patrones conductores, resistentes o semiconductores sobre los sustratos. Dicha composición conductora puede asumir diversas formas, incluso una tinta, una pasta, una cinta y similares. Por otro lado, es posible emplear sustratos que no sean de silicio con relación a las pastas de la presente invención. El uso de las composiciones descritas en el presente documento también se contempla en diversos componentes y dispositivos electrónicos.

Tabla 8. Composición en pasta y propiedades eléctricas. Se usó plata en polvo de un micrón

	Composición de la pasta en % en peso					Propiedades eléctricas						
Ej, n,º	Plata	Sin plata	Vidrio B	Vidrio D	Vehículo orgánico	Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	FF	EFF (%)	Rs (mohm)	Rsh (ohm)	ID sin plata
1	80	0	3,1	1,6	15,3	30,12	573,8	0,6596	11,4011	18,5	2,1351	Ninguna
2	70,3	10	3,1	1,6	15	30,73	577,8	0,7493	13,3072	16,8	140,94	Ni UNP 800
3	60,3	20	3,1	1,6	15	30,71	574,9	0,7102	12,5383	16,0	6,8383	Ni UNP 800
4	50,3	30	3,1	1,6	15	31,29	571,2	0,7149	12,7764	15,4	11,332	Ni UNP 800
5	40,3	40	3,1	1,6	15	29,29	557,1	0,4682	7,63916	29,4	1,0775	Ni UNP 800
6	50,3	30	3,1	1,6	15	31,84	583,3	0,7306	13,5716	13,8	4,6422	Ni 357-6 (Ni-4,1 % de Al)
7	50	30	3,15	1,85	15	30,57	572,2	0,7383	12,9133	14,3	2,8925	Ni 357-6 (Ni-4,1 % de Al)
8	40	40	3,15	1,85	15	31,59	579,1	0,6495	11,8819	26,0	9,737	Ni 357-6 (Ni-4,1 % de Al)
9	30	50	3,15	1,85	15	29,81	561,8	0,6782	11,3572	18,2	2,3121	Ni 357-6 (Ni-4,1 % de Al)
10	40	40	3,15	1,85	15	30,74	569,5	0,7404	12,9609	16,2	13,645	Ecka 302 (Ni-5,1 % de Al)
11	30	50	3,15	1,85	15	30,59	579,1	0,7305	12,9393	16,0	26,191	Ecka 302 (Ni-5,1 % de Al)
12	11	69	3,15	1,85	15	31,23	572,3	0,6767	12,0956	22,5	16,102	Ecka 302 (Ni-5,1 % de Al)
13	30	50	3,15	1,85	15	30,56	576,1	0,7535	13,2643	13,0	65,634	Ecka 329 (Ni-9 % de Al)
14	30	50	3,15	1,85	15	30,63	580,3	0,6782	12,0562	17,9	8,7918	Ecka 304 (Ni-20 % de Al)
15	30	50	3,15	1,85	15	31,33	580,8	0,6522	11,8704	21,4	1,8431	Ni 105 (80 % de Ni y 20 % de Cr)
16	30	50	3,15	1,85	15	31,38	564,9	0,7107	12,5981	19,0	6,3494	Ni 343 (Ni-22 % de Cr-10 % de Al)
17	30	50	3,15	1,85	15	31,36	576,0	0,6681	12,0658	21,7	52,636	Ni 246-3 (Ni-32 % de Cr-12 %

	Composición de la pasta en % en peso					Propiedades eléctricas						
Ej, n,º	Plata	Sin plata	Vidrio B	Vidrio D	Vehículo orgánico	Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	FF	EFF (%)	Rs (mohm)	Rsh (ohm)	ID sin plata
												de Al)
18	50	30	3,1	1,6	15,3	30,91	575,6	0,7013	12,4761	16,2	1,7696	Ecka 514 (Ni-18,6 % de Cr/1,2 % de Si/0,3 % de Fe)
19	50	30	3,1	1,6	15,3	30,59	574,8	0,7003	12,3122	11,7	9,7742	Ecka 666 (Ni-51,1 % de Cr/1,6 % de Si
20	50	30	3,1	1,6	15,3	30,65	577,7	0,6104	10,8084	34,0	3,1882	IN 625 (Ni-21,5 % de Cr/0,35 % de Si/2,3 % de Fe/9,2 % de Mo/3,4 % de Nb/Ta/0,3 % de Mn

Tabla 9. Composición en pasta y propiedades eléctricas. Se usó plata en escamas de un micrón

	Composición en pasta en % en peso					Propiedades eléctricas						
Ej. n.º	Plata	Sin plata	Vidrio B	Vidrio D	Vehículo orgánico	Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	FF	EFF (%)	Rs (mohm)	Rsh (ohm)	ID sin plata
1	80	0	3,15	1,85	15	32,36	580,04	0,73757	13,84234	13,50	4,57696	Ninguna
2	70	10	3,15	1,85	15	32,37	583,93	0,74588	14,10064	9,93	10,30554	Ni UNP 800
3	60	20	3,15	1,85	15	32,74	581,84	0,70315	13,39596	22,34	323,6	Ni UNP 800
4	50	30	3,15	1,85	15	32,38	578,24	0,66788	12,50558	19,07	25,52586	Ni UNP 800
5	40	40	3,15	1,85	15	29,75	561,69	0,56411	9,42789	27,21	1,37884	Ni UNP 800
6	75	5	3,15	1,85	15	31,75	578,32	0,75236	13,81656	13,39	38,04915	SB 81 (aleación 90 % de Ni-10 % de Al)
7	70	10	3,15	1,85	15	32,33	584,92	0,74357	14,06256	16,02	13,60644	SB 81 (aleación 90 % de Ni-10 % de Al)
8	60	20	3,15	1,85	15	32,84	587,43	0,73444	14,16701	16,16	21,93512	SB 81 (aleación 90 % de Ni-10 % de Al)
9	50	30	3,15	1,85	15	33,13	583,74	0,73112	14,13852	14,67	16,66992	SB 81 (aleación 90 % de Ni-10 % de Al)
10	40	40	3,15	1,85	15	31,36	576,58	0,65834	11,90236	21,93	13,82267	SB 81 (aleación 90 % de Ni-10 % de Al)
11	30	50	3,15	1,85	15	31,34	580,42	0,55058	10,01466	26,77	7,0507	SB 81 (aleación 90 % de Ni-10 % de Al)
12	75	5	3,15	1,85	15	30,76	562,38	0,73864	12,77647	17,39	24,19194	NiCoCrAlY(Ni-25Co-19Cr-13,7Al-0,48Y)
13	70	10	3,15	1,85	15	32,05	581,23	0,73665	13,72358	15,35	18,6682	NiCoCrAlY

	Composición en pasta en % en peso					Propiedades eléctricas						
Ej. n.º	Plata	Sin plata	Vidrio B	Vidrio D	Vehículo orgánico	Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	FF	EFF (%)	Rs (mohm)	Rsh (ohm)	ID sin plata
14	60	20	3,15	1,85	15	31,73	575,79	0,63806	11,6573	18,21	1,87227	NiCoCrAlY
15	50	30	3,15	1,85	15	32,30	576,96	0,7369	13,7335	13,15	48,36022	NiCoCrAlY
16	40	40	3,15	1,85	15	31,46	569,37	0,68245	12,22455	18,85	37,88136	NiCoCrAlY
17	30	50	3,15	1,85	15	31,09	563,65	0,50808	8,90239	40,36	7,45084	NiCoCrAlY

REIVINDICACIONES

1. Una pasta para una película gruesa que comprende una porción de vidrio y una porción de un metal conductor, en donde dicha porción de metal conductor comprende:

a. de 10 a 99 % en peso de plata y

b. de 1 a 90 % en peso de una aleación de níquel, seleccionada del grupo que consiste en una aleación de níquel-aluminio, una aleación de níquel-cromo y una aleación de níquel-aluminio-cromo y combinaciones de ellas.

2. La pasta para una película gruesa según la reivindicación 1, en la que la aleación de níquel comprende entre 1 y 25 % en peso de aluminio, entre 0 y 30 % en peso de cromo y níquel.

3. La pasta para una película gruesa según la reivindicación 1, en la que la aleación de níquel es una aleación de níquel-cromo, en donde dicha aleación de níquel-cromo comprende de 1 a 60 % en peso de cromo.

4. La pasta para una película gruesa según la reivindicación 2, en la que dicha aleación de níquel incluye, asimismo, un elemento seleccionado del grupo que consiste en cobalto, hierro, silicio, molibdeno, manganeso y combinaciones de ellos.

5. La pasta para una película gruesa según la reivindicación 2, en la que dicha aleación de níquel comprende, asimismo, un elemento seleccionado del grupo que consiste en vanadio, antimonio, tantalio, niobio y combinaciones de ellos.

6. La pasta para una película gruesa según la reivindicación 1, en la que la aleación de níquel es una aleación de níquel-aluminio, en donde dicha aleación de níquel-aluminio comprende entre 75 y 99 % en peso de níquel y entre 1 y 25 % en peso de aluminio.

7. La pasta para una película gruesa según la reivindicación 1, en la que la porción del metal conductor comprende:

a. de 20 a 90 % en peso de plata y

b. de 10 a 80 % en peso de una aleación de níquel, seleccionada del grupo que consiste en una aleación de níquel-aluminio, una aleación de níquel-cromo, y una aleación de níquel-aluminio-cromo y combinaciones de ellas.

8. La pasta para una película gruesa según la reivindicación 1, en la que la porción de metal conductor comprende

a. de 37,5 a 75 % en peso de plata y

b. de 25 a 62,5 % en peso de una aleación de níquel.

9. La pasta para una película gruesa según la reivindicación 1, en la que la porción de metal conductor comprende

a. de 13,8 a 87,5 % en peso de plata y

b. de 12,5 a 86,2 % en peso de una aleación de níquel, seleccionada del grupo que consiste en níquel-aluminio, níquel cromo, níquel-aluminio-cromo y combinaciones de ellas

10. La pasta para una película gruesa según la reivindicación 9, en la que la aleación de níquel es una aleación de níquel-aluminio, en donde dicha aleación de níquel-aluminio comprende de 1 a 20 % en peso de aluminio y de 80 a 99 % en peso de níquel.

11. Una pasta para una película gruesa según la reivindicación 1, que comprende un vidrio parcialmente cristalizante.

12. Una pasta para una película gruesa que comprende:

una porción de vidrio que incluye partículas de fritas, que tienen un tamaño de partícula no mayor que 2 micrones, en donde la porción de vidrio incluye al menos una frita de vidrio parcialmente cristalizante.

13. Una celda solar que incluye un contacto frontal, en donde dicho contacto frontal se forma caldeando una composición en pasta para una película gruesa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Un procedimiento para fabricar un contacto de una celda solar, según la reivindicación 13, que comprende:

a. aplicar una pasta para una película gruesa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 a una oblea de silicio,

b. caldear la oblea de silicio durante un tiempo y a una temperatura suficientes como para sinterizar la porción metálica y fusionar la porción de vidrio.

FIGURA 1A

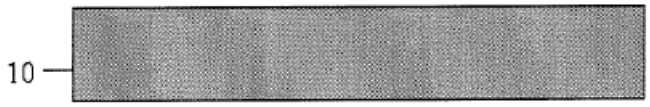

FIGURA 1B

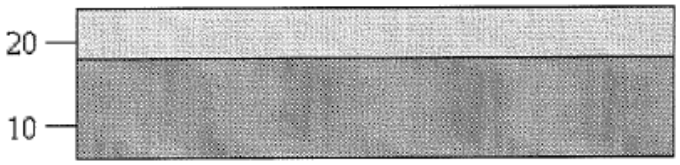

FIGURA 1C

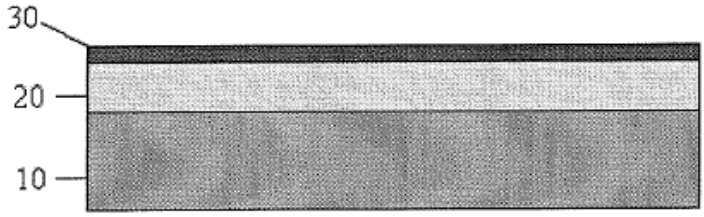

FIGURA 1D

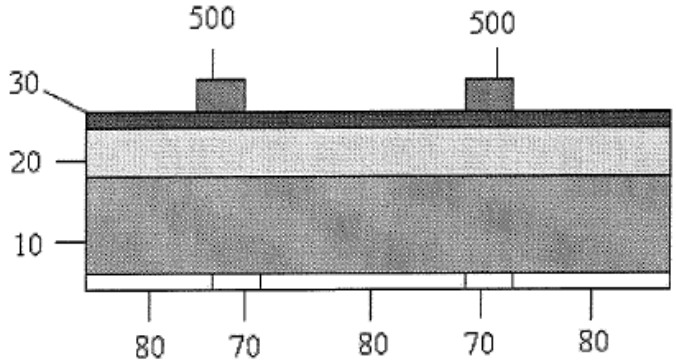
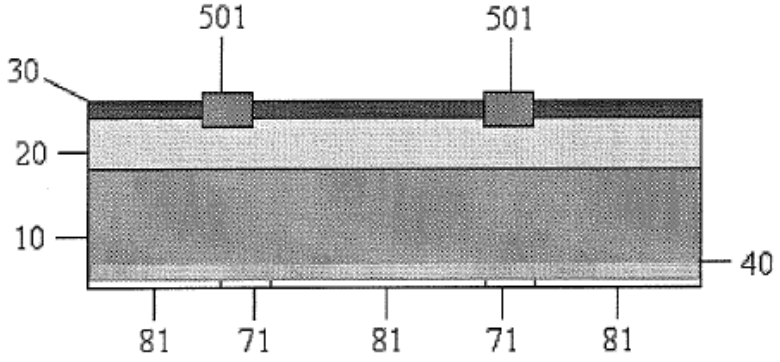
FIGURA 1E