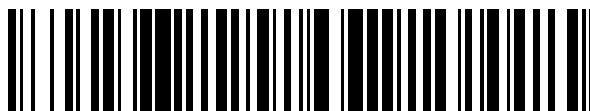


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 928**

51 Int. Cl.:

H01B 1/16 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

C09D 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2014 PCT/JP2014/057786**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14156964**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2014 E 14772970 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2980857**

54 Título: **Pasta conductora para electrodos superficiales de elemento de celda solar y método para fabricar elemento de celda solar**

30 Prioridad:

29.03.2013 JP 2013071237

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

17.09.2019

73 Titular/es:

**SHOEI CHEMICAL INC. (100.0%)
1-1 Nishishinjuku 2-chome, Shinjuku-ku
Tokyo 163-0443, JP**

72 Inventor/es:

**AKIMOTO, YUJI;
KANASAKU, TADASHI;
NISHIMURA, KOUSUKE y
MIURA, YOSHIO**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 724 928 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

Pasta conductora para electrodos superficiales de elemento de celda solar y método para fabricar elemento de celda solar

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una pasta conductora para un electrodo superficial anterior de un elemento de celda solar y a un método para fabricar un elemento de celda solar.

10

Antecedentes en la técnica

Un elemento de celda solar se proporciona en general con un sustrato semiconductor basado en silicio, por ejemplo, de tipo p, una capa de difusión de tipo n, una película antirreflectante, un electrodo superficial posterior, y un electrodo superficial anterior. Una pasta conductora hecha por mezcla de un polvo conductor que comprende plata como componente principal con frita de vidrio, un vehículo orgánico, etc., se usa para formar el electrodo superficial anterior. Esta pasta conductora se forma, por ejemplo, por impresión serigráfica o impresión con plantilla, de un patrón del electrodo sobre la película antirreflectante que se ha formado sobre el lado de la superficie principal (el lado de la superficie que recibe la luz) del sustrato semiconductor, y a continuación se cuece para formar los electrodos superficiales anteriores.

15

20

Durante esta cocción, la película antirreflectante se disuelve habitualmente y se retira por la acción de la frita de vidrio presente en la pasta conductora. Esto da como resultado la generación de un contacto eléctrico entre el electrodo superficial anterior y la capa de difusión. Este proceso se denomina generalmente cocción a través de.

25

Con el fin de realizar un proceso de cocción a través que transcurra bien, se usa de forma deseable un vidrio con una excelente solubilidad por la película antirreflectante como la frita de vidrio en la pasta conductora. Hasta la fecha, se ha usado frecuentemente vidrio que contiene plomo como frita de vidrio por las siguientes razones: su punto de ablandamiento se puede ajustar con facilidad; también exhibe una excelente adherencia al sustrato semiconductor; y permite que la cocción a través se lleve a cabo relativamente bien (véase, por ejemplo, al Documento de Patente 1). Sin embargo, en investigaciones llevadas a cabo por los presentes inventores, se obtuvo una alta resistencia a la tracción cuando se usó frita de vidrio que contiene plomo, pero también se produjo el problema de una alta resistencia de contacto.

30

35

También se han realizado esfuerzos por usar frita de vidrio que contiene telurio como la frita de vidrio (véase, por ejemplo, al Documento de Patente 2). De acuerdo con las investigaciones de los presentes inventores, el uso de frita de vidrio que contiene telurio produce una baja resistencia de contacto, pero no se puede obtener una resistencia a la tracción satisfactoria dependiendo de la temperatura de cocción y de las condiciones de la superficie del sustrato usado con la misma. Hasta la fecha, también se han realizado intentos de usar frita de vidrio que contiene tanto plomo como telurio (véase, por ejemplo, al Documento de Patente 3).

40

Lista de citas

Bibliografía de patente

Documento de Patente 1: Publicación de Patente Japonesa n.º 2001-93326 A
Documento de Patente 2: Publicación de Patente Japonesa n.º 2012-84585 A
Documento de Patente 3: WO 2011/140197 A1

45

Sumario de la invención

Problema técnico

Sin embargo, la frita de vidrio que contiene tanto plomo como telurio tiene propiedades intermedias entre las de la frita de vidrio que contiene plomo y las de la frita de vidrio que contiene telurio y ambas propiedades, es decir, la resistencia a la tracción y la resistencia de contacto, son inadecuadas, y la incapacidad para que una baja resistencia de contacto coexista con una alta resistencia a la tracción (resistencia adhesiva) ha sido un problema hasta la fecha.

55

60

Un objeto de la presente invención es proporcionar una pasta conductora que forme un electrodo superficial anterior de un elemento de celda solar que tenga una baja resistencia de contacto y una alta resistencia a la tracción. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método para fabricar un elemento de celda solar.

Solución al problema

65

La pasta conductora para un electrodo superficial anterior de un elemento de celda solar de acuerdo con un aspecto

de la presente invención es una pasta conductora para un electrodo superficial anterior de elemento de celda solar que se usa para formar un electrodo superficial anterior de un elemento de celda solar que se proporciona con un sustrato semiconductor, una película antirreflectante dispuesta en una primera región de una superficie principal del sustrato semiconductor, y un electrodo superficial anterior dispuesto en una segunda región sobre la una superficie principal del sustrato semiconductor, caracterizado por que la pasta conductora comprende un polvo conductor, una frita de vidrio mixta, y un vehículo orgánico en el que la frita de vidrio mixta contiene, en forma de una mezcla, una frita de vidrio basada en telurio que contiene telurio, tungsteno, y bismuto y una frita de vidrio basada en plomo-bismuto que contiene plomo y bismuto y que no contiene más de 1000 ppm de telurio; como se define adicionalmente en la reivindicación 1.

El método de acuerdo con otro aspecto de la presente invención para fabricar un elemento de celda solar que comprende un sustrato semiconductor de silicio, una película antirreflectante dispuesta en una primera región de una superficie principal del sustrato semiconductor, y un electrodo superficial anterior dispuesto en una segunda región sobre la una superficie principal del sustrato semiconductor, comprendiendo el método:

una primera etapa de formar una película antirreflectante sobre la una superficie principal del sustrato semiconductor;

una segunda etapa de imprimir, sobre la película antirreflectante, una pasta conductora que comprende un polvo conductor, una frita de vidrio mixta, y un vehículo orgánico en la que la frita de vidrio mixta contiene, en forma de una mezcla, una frita de vidrio basada en telurio que contiene telurio, tungsteno, y bismuto y una frita de vidrio basada en plomo-bismuto que contiene plomo y bismuto y que no contiene telurio;

y una tercera etapa de disponer la película antirreflectante en la primera región del sustrato semiconductor y formar el electrodo superficial anterior en la segunda región del sustrato semiconductor, por cocción de la pasta conductora y retirada de la película antirreflectante situada bajo la pasta conductora; como se define adicionalmente en la reivindicación 5.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención proporciona un elemento de celda solar que tiene electrodos superficiales anteriores que exhiben una baja resistencia de contacto y una alta resistencia a la tracción y también proporciona un método para fabricar este elemento de celda solar. La eficacia de conversión del elemento de celda solar aumenta en consecuencia.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama en sección transversal que muestra esquemáticamente una realización de un elemento de celda solar que tiene un electrodo superficial anterior formado usando la pasta conductora de la presente invención; y

las Figuras 2(a) a 2(e) son diagramas en sección transversal que muestran esquemáticamente etapas de la fabricación del elemento de celda solar de la presente invención.

Descripción de realizaciones

Algunos ejemplos de realizaciones de la pasta conductora para electrodos superficiales anteriores de un elemento de celda solar de acuerdo con la presente invención y el método de acuerdo con la presente invención para fabricar el elemento de celda solar se describen en lo sucesivo en el presente documento por referencia a las figuras.

[Pasta conductora para electrodos superficiales anteriores de elemento de celda solar]

En primer lugar se describe la estructura básica de un elemento de celda solar en el que se forman electrodos superficiales anteriores usando la pasta conductora de la presente invención.

Como se muestra en la Figura 1, un elemento 10 de celda solar de la presente realización se proporciona con un sustrato semiconductor 1 que tiene una primera región semiconductor que tiene un tipo de conductividad y una segunda región semiconductor (una capa 1a de tipo de conductividad opuesta) que tiene un tipo opuesto de conductividad a la primera región semiconductor, y con una película antirreflectante 2 que está dispuesta en una primera región 1e sobre una primera superficie (sobre la capa 1a de tipo de conductividad opuesta) que es una superficie principal en el lado del sustrato semiconductor 1 donde entra la luz.

El elemento 10 de celda solar tiene además un primer electrodo 3 que es un electrodo superficial anterior dispuesto sobre una segunda región 1f sobre la primera superficie del sustrato semiconductor 1, y tiene un segundo electrodo 4 que es un electrodo superficial posterior dispuesto sobre una segunda superficie que es una superficie principal del lado opuesto de la primera superficie del sustrato semiconductor 1.

Un sustrato de silicio cristalino, por ejemplo, un sustrato de silicio monocristalino o un sustrato de silicio multicristalino, que tiene un elemento dopante predeterminado (una impureza para controlar el tipo de conductividad)

y que exhibe un tipo de conductividad (por ejemplo, tipo p) se usa como el sustrato semiconductor 1. El espesor del sustrato semiconductor 1 es, por ejemplo, más preferentemente no más de 250 μm e incluso más preferentemente no más de 150 μm . En la presente realización, se describe a modo de ejemplo el caso en el que se usa un sustrato de silicio cristalino que exhibe un tipo de conductividad de tipo p como el sustrato semiconductor 1. Con el fin de que el sustrato semiconductor 1 hecho de un sustrato de silicio cristalino exhiba el tipo p, es preferente que se use boro o galio, por ejemplo, como el elemento dopante.

Un gran número de proyecciones microscópicas 1c, que se muestran en la Figura 2, se forma en el lado de la primera superficie del sustrato semiconductor 1. Estas proyecciones microscópicas 1c se disponen para causar múltiples reflexiones de la luz incidente sobre el lado superficial del sustrato semiconductor 1 y reducir la reflexión de la luz desde la superficie. Estas proyecciones microscópicas 1c pueden ser cónicas o piramidales y su tamaño se puede cambiar mediante el ajuste de la concentración de gas o el tiempo de grabado en el método de grabado con iones reactivos (RIE).

La capa 1a de tipo conductividad opuesta es una capa que exhibe conductividad opuesta a la del sustrato semiconductor 1 y, por ejemplo, se forma en la capa superficial de la primera superficie del sustrato semiconductor 1. Cuando se usa un sustrato de silicio que exhibe conductividad de tipo p como el sustrato semiconductor 1, se forma la capa 1a de tipo conductividad opuesta de un modo tal que exhiba conductividad de tipo n. Tal capa 1a de tipo conductividad opuesta se puede formar, por ejemplo, mediante la difusión de una impureza tal como fósforo en la primera superficie del sustrato de silicio.

La película antirreflectante 2 es una película que funciona para reducir la reflectancia de la luz en el intervalo de longitud de onda deseado y para aumentar la cantidad de portadores fotogenerados y puede aumentar la densidad de fotocorriente J_{sc} del elemento 10 de celda solar. La película antirreflectante 2 puede ser, por ejemplo, una película de SiN_x , una película de TiO_2 , una película de SiO_2 , una película de MgO , una película de ITO, una película de SnO_2 , o una película de ZnO . El espesor de la misma se selecciona según sea apropiado dependiendo del material de un modo tal que permita la realización de condiciones no reflectantes para la luz incidente apropiada.

Como se muestra en la Figura 1, el elemento 10 de celda solar tiene una región 1b de campo superficial posterior (BSF) de conductividad de tipo p+ formada en la parte de la capa superficial en el segundo lado superficial del sustrato semiconductor 1. La región 1b de BSF funciona para reducir la caída en la eficacia de conversión fotoeléctrica causada por la recombinación de portadores en la vecindad de la segunda superficie del sustrato semiconductor 1, y forma un campo eléctrico interno en el segundo lado superficial del sustrato semiconductor 1.

El primer electrodo 3 tiene primeros electrodos de barra de bus y una pluralidad de electrodos de dedo lineales que intersectan con los primeros electrodos de barra de bus. Los primeros electrodos de barra de bus tienen, por ejemplo, una anchura de aproximadamente 1,3 a 2,5 mm. Los electrodos de dedo son lineales y tienen una anchura de aproximadamente 50 a 200 μm y de ese modo son más estrechos que los primeros electrodos de barra de bus.

La pluralidad de electrodos de dedo se dispone con un espaciado de aproximadamente 1,5 a 3 mm entre los mismos. El espesor de este primer electrodo 3 es aproximadamente de 10 a 40 μm . Este primer electrodo 3 se puede formar, como se describe posteriormente, mediante impresión serigráfica o similar de una pasta conductora en una forma deseada sobre la película antirreflectante 2 y a continuación cocción. La pasta conductora usada comprende un polvo conductor que contiene plata como su componente principal, una frita de vidrio mixta en la que se mezcla una frita de vidrio basada en telurio con una frita de vidrio basada en plomo-bismuto, y un vehículo orgánico.

El segundo electrodo 4 puede tener la misma forma de electrodo que el primer electrodo 3 y puede estar formado por el mismo material y método que el primer electrodo 3 que se ha descrito anteriormente. Además, se pueden formar segundos electrodos de barra de bus que comprenden plata, y se puede formar un electrodo colector compuesto por aluminio sobre básicamente la totalidad de la superficie excluyendo los segundos electrodos de barra de bus sobre la segunda superficie del sustrato semiconductor 1.

En lo sucesivo en el presente documento se describen con detalle la estructura de textura y la pasta conductora que se usa para la formación del electrodo para el elemento de celda solar de la presente realización.

En primer lugar se describirá la estructura de textura.

El elemento 10 de celda solar se proporciona, sobre el primer lado de la superficie del sustrato semiconductor 1, con una estructura de textura que tiene proyecciones 1c que tienen una anchura media de no más de 10 μm y una altura media de no más de 10 μm . Esta estructura de textura se puede formar, por ejemplo, mediante un método de grabado por vía húmeda usando una solución alcalina, por ejemplo, de NaOH , o una solución de ácido, por ejemplo, de ácido fluonítrico, o mediante un método de grabado en seco usando, por ejemplo, grabado de iones reactivos (RIE). Cuando la anchura media de la altura media de estas proyecciones 1c es mayor de 10 μm , esto prolonga el tiempo de procesamiento de grabado, mientras que no existe ninguna reducción adicional apreciable de la reflectancia en la superficie anterior del sustrato semiconductor 1.

La anchura media y la altura media de las proyecciones 1c son cada una preferentemente de al menos 0,1 μm a no más de 1 μm . Con este intervalo, la reflectancia de la superficie del sustrato semiconductor 1 se puede reducir y además estas proyecciones microscópicas 1c se pueden formar uniformemente sobre la superficie completa de la primera cara de la superficie del sustrato semiconductor 1 con una capacidad de control precisa.

5 La relación de aspecto (altura/anchura de la proyección 1c) de estas proyecciones microscópicas 1c es deseablemente de 0,1 a 2 en promedio. Cuando esta relación de aspecto es menos de 0,1 en promedio, por ejemplo, la reflectancia media de la luz con una longitud de onda de 500 a 1000 nm es aproximadamente un 25 % y la superficie del sustrato semiconductor 1 tiene entonces una gran reflectancia. Cuando está relación de aspecto
10 excede de 2 en promedio, las proyecciones microscópicas 1c se rompen durante el proceso de fabricación y entonces se produce una gran pérdida de corriente cuando el elemento 10 de celda solar se forma y no se obtendrán características excelentes de rendimiento.

15 A continuación se describirá con detalle la pasta conductora para la formación del primer electrodo 3, que es el electrodo superficial anterior.

El primer electrodo 3 se forma usando, como la frita de vidrio para la pasta conductora, una frita de vidrio mixta que contiene una frita de vidrio basada en telurio que contiene telurio, tungsteno, y bismuto como componentes
20 esenciales mezclada con una frita de vidrio basada en plomo-bismuto que contiene plomo y bismuto como componentes esenciales y que básicamente no contiene telurio. En la presente Descripción, los componentes constituyentes de cada frita de vidrio están presentes en la frita de vidrio en forma del óxido a menos que se indique de forma específica de otro modo. La indicación de que un componente X particular "básicamente no está contenido" no excluye un contenido inevitable del componente X y puede incluir el caso en el que, por ejemplo, el componente X está contenido en no más de 1000 ppm. Además, la pasta conductora para la formación del primer electrodo 3
25 comprende el polvo conductor que se ha descrito anteriormente, la frita de vidrio mixta, aditivos adecuados, y un vehículo orgánico. Esta pasta conductora es una pasta, pintura, o composición de tinta que tiene una reología adaptada a impresión serigráfica u otro método de impresión.

El contenido de la frita de vidrio mixta en la pasta conductora es una cantidad que se puede mezclar habitualmente
30 en una pasta conductora para la formación de un electrodo de celda solar, y es de 0,1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del polvo conductor. La adherencia predeterminada y la resistencia del electrodo se pueden obtener cuando la cantidad de mezcla de la frita de vidrio mixta es al menos 0,1 partes en masa por 100 partes en masa del polvo conductor. Cuando la cantidad de mezcla de la frita de vidrio mixta es no más de 10 partes en masa por 100 partes en masa del polvo conductor, esto puede reducir la aparición de flotación de vidrio sobre la superficie del
35 electrodo y puede reducir el aumento en la resistencia de contacto causado por el vidrio que fluye en la interfase entre el electrodo y la capa de difusión del sustrato semiconductor. Aunque no es una limitación particular, la frita de vidrio basada en telurio y la frita de vidrio basada en plomo-bismuto mezcladas en la pasta conductora en la presente realización tienen un tamaño medio de partícula de 0,7 a 2,0 μm .

El polvo conductor tiene plata como componente principal, pero este no se limita de forma particular de otro modo, y se pueden usar las formas usadas hasta la actualidad, por ejemplo, esférica, de copo, dendrítica, etc., para la forma del polvo conductor. Además de polvo de plata pura, por ejemplo, también se pueden usar un polvo compuesto
40 revestido de plata en el que al menos la superficie está compuesta por una capa de plata, aleaciones en las que la plata es un componente principal, etc. El polvo conductor, por ejemplo, polvo de plata, etc., tiene preferentemente un tamaño medio de partícula de 0,1 a 10 μm . Se puede usar una mezcla de dos o más polvos conductores que difieren, por ejemplo, en su tamaño medio de partícula, la distribución del tamaño de partícula, la forma, etc., y también se puede usar una mezcla de un polvo de plata con un polvo conductor que no es plata. El "componente principal" que se ha indicado anteriormente se refiere a un componente que se incorpora en exceso de un 50 % en masa y se refiere preferentemente a un componente que se incorpora en un 70 % en masa o más. En la medida en que no se perjudiquen la función y los efectos de la presente realización, no existe ninguna limitación particular en el
50 metal que se usa para formar un material compuesto, aleación, o mezcla con el polvo de plata, y este metal puede ser, a modo de ejemplo, aluminio, oro, paladio, cobre, níquel, etc. Sin embargo, el uso de un polvo de plata pura es deseable desde el punto de vista de la conductividad.

No existe ninguna limitación particular en el vehículo orgánico, y se pueden seleccionar e incorporar los aglutinantes orgánicos, disolventes, etc. que se usan habitualmente como vehículos en las pastas de plata, según sea apropiado. Algunos ejemplos de aglutinantes orgánicos incluyen celulosas, resinas acrílicas, resinas fenólicas, resinas alquídicas, ésteres de colofonia y similares. Algunos ejemplos de disolventes incluyen disolventes orgánicos tales como alcoholes, éteres, ésteres, e hidrocarburos; agua; y disolventes mixtos de estos disolventes. La cantidad de
60 mezcla del vehículo orgánico no se limita de forma particular aquí y es una cantidad adecuada capaz de retener los componentes inorgánicos, por ejemplo, el polvo conductor y la frita de vidrio mixta, en la pasta y se puede ajustar según sea apropiado de conformidad, por ejemplo, con el método de aplicación; sin embargo, generalmente es aproximadamente de 5 a 40 partes en masa por 100 partes en masa del polvo conductor.

65 Con respecto a los demás componentes, los plastificantes, modificadores de la viscosidad, tensioactivos, agentes oxidantes, óxidos metálicos, compuestos organometálicos, etc., que se pueden añadir habitualmente como aditivos,

se pueden mezclar según sea apropiado en una base opcional dentro de un intervalo en el que no se ven perjudicados los efectos de la presente realización. También se pueden mezclar compuestos de plata tales como carbonato de plata, óxido de plata, y acetato de plata y, por ejemplo, se pueden añadir óxido de cobre, óxido de cinc, óxido de titanio, etc. según sea apropiado con el fin de mejorar la temperatura de cocción y las propiedades de la celda solar.

Se añade preferentemente al menos uno cualquiera de estaño, óxido de estaño(II) (SnO), y óxido de estaño(IV) (SnO_2) como aditivo. El efecto de reducción de la resistencia de contacto o el aumento de la resistencia a la tracción se obtiene haciendo esto. La cantidad de adición de este aditivo es preferentemente de 0,05 a 3 partes en masa por 100 partes en masa del polvo conductor.

La frita de vidrio basada en telurio contiene, en forma de óxido, de un 30 a un 80 % en moles de telurio, de un 10 a un 50 % en moles de tungsteno, y de un 5 a un 25 % en moles de bismuto y contiene, en forma de óxido, por ejemplo, al menos un 50 % en moles y preferentemente de un 65 a un 85 % en moles de la suma de telurio, tungsteno, y bismuto.

El telurio en la frita de vidrio basada en telurio, como componente formador de red, forma una red de vidrio, y la formación de vidrio se produce fácilmente cuando está presente en el intervalo de un 30 a un 80 % en moles en forma de óxido con respecto a la frita de vidrio basada en telurio global, mientras que es preferente un intervalo de un 40 a un 70 % en moles. Este intervalo es preferente en términos de mejorar el rendimiento de cocción a través.

El tungsteno contribuye, en esta frita de vidrio basada en telurio en particular, a la estabilización y ensanchamiento del intervalo de vitrificación. La formación de vidrio se produce fácilmente con un 10 a un 50 % en moles de tungsteno en forma de óxido, mientras que es preferente un contenido en el intervalo de un 15 a un 35 % en moles. Este intervalo es preferente en términos de mejorar adicionalmente el rendimiento de cocción a través.

El bismuto contribuye, en esta frita de vidrio basada en telurio en particular, a ensanchar el intervalo de vitrificación y mejorar la durabilidad química. Cuando el bismuto está contenido en una cantidad que excede de un 25 % en moles en forma de óxido, se puede producir fácilmente la formación de una fase cristalina y la estabilidad del vidrio se puede ver perjudicada. Un intervalo de un 5 a un 25 % en moles es preferente desde el punto de vista de disminuir el problema de sangrado de los componentes de vidrio.

La frita de vidrio basada en telurio contiene preferentemente plata. Esto hace posible disminuir incluso más la resistencia de contacto. El contenido de plata es preferentemente de un 3 a un 40 % en moles en forma de óxido con respecto a la frita de vidrio basada en telurio global. El efecto de la incorporación de la plata no se obtiene con menos de un 3 % en moles, mientras que el componente de plata puede precipitar con facilidad en el vidrio a aproximadamente o en exceso de un 40 % en moles.

Aunque no es esencial, la frita de vidrio basada en telurio puede contener además uno o más de elementos de metal alcalino tales como litio y sodio, un elemento de metal alcalinotérreo tal como magnesio, calcio, estroncio, y bario, y elementos tales como boro, aluminio, fósforo, titanio, vanadio, cinc, germanio, circonio, niobio, molibdeno, y lantano. La suma de los contenidos de estos elementos en la frita de vidrio basada en telurio es preferentemente no más de un 50 % en moles en forma de óxidos.

Por otra parte, como la frita de vidrio basada en plomo-bismuto, se puede usar una frita de vidrio que contiene plomo y bismuto como componentes esenciales y que contiene además, por ejemplo, cinc, silicio, boro, etc. De acuerdo con la invención, la frita de vidrio basada en plomo-bismuto contiene, en forma de óxido, de un 30 a un 70 % en moles de plomo, de un 10 a un 40 % en moles de bismuto, no más de un 30 % en moles de cinc (incluyendo un 0 % en moles), y de un 5 a un 30 % en moles de silicio, por ejemplo, en la que la suma en forma de óxido de plomo, bismuto, cinc, y silicio es al menos un 60 % en moles y es más preferentemente al menos un 80 % en moles, o la frita de vidrio basada en plomo-bismuto contiene, en forma de óxido, de un 30 a un 70 % en moles de plomo, de un 10 a 40 % en moles de bismuto, no más de un 30 % en moles de cinc (incluyendo un 0 % en moles), y de un 1 a un 25 % en moles de boro, por ejemplo, en la que la suma en forma de óxidos de plomo, bismuto, cinc, y boro es al menos un 60 % en moles y más preferentemente al menos un 80 % en moles.

Como componente formador de red, el plomo forma una red de vidrio en esta frita de vidrio basada en plomo-bismuto en particular. La formación de vidrio se produce con facilidad con un 30 a un 70 % en moles de plomo en forma de óxido, y es preferente un contenido en el intervalo de un 40 a un 60 % en moles. Este intervalo es preferente en términos de mejorar el rendimiento de cocción a través.

El bismuto contribuye, en esta frita de vidrio basada en plomo-bismuto en particular, a ensanchar el intervalo de vitrificación y mejorar la durabilidad química. El intervalo de vitrificación se ensancha cuando el bismuto es de un 10 a 40 % en moles en forma de óxido, y es preferente un contenido en el intervalo de un 20 a un 30 % en moles. La obtención de una mejora en la durabilidad química es crecientemente difícil por debajo de un 20 % en moles, mientras que existe un riesgo de que el rendimiento de cocción a través se vea perjudicado por encima de un 30 % en moles.

El cinc es un componente opcional preferente para esta frita de vidrio basada en plomo-bismuto en particular, y como óxido intermedio ayuda a la formación de la red de vidrio. La formación de vidrio se produce con facilidad por incorporación de cinc con un límite superior de un 30 % en moles en forma de óxido, y es preferente un contenido de cinc en el intervalo de un 10 a 20 % en moles. Este intervalo es preferente desde el punto de vista de estabilizar el vidrio.

Para esta frita de vidrio basada en plomo-bismuto en particular, el silicio ayuda en la formación de la red de vidrio y facilita el ajuste del punto de ablandamiento. La formación de vidrio se produce con facilidad con un 5 a un 30 % en moles de silicio en forma de óxido, y es preferente un contenido en el intervalo de un 10 a 20 % en moles. Por encima de un 20 % en moles, existe la posibilidad de que el punto de ablandamiento sea demasiado alto o que se inhiba la formación de la red mediante el plomo como componente formador de red.

El boro ayuda, en esta frita de vidrio basada en plomo-bismuto en particular, en la formación de la red de vidrio. La formación de vidrio se produce con facilidad cuando el boro está de un 1 a un 25 % en moles en forma de óxido, y es preferente un contenido en el intervalo de un 10 a 20 % en moles. Cuando se excede un 20 % en moles, se puede perjudicar el rendimiento de cocción a través del plomo o se vuelve difícil el ajuste del punto de ablandamiento.

Aunque no es esencial, la frita de vidrio basada en plomo-bismuto puede contener además uno o más de elementos de metal alcalino tales como litio y sodio, elementos de metal alcalinotérreo tales como calcio y bario, elementos de tierras raras tales como cerio, terbio, tulio, y praseodimio, y elementos tales como aluminio, vanadio, circonio, plata, lantano, y tungsteno. La suma de los contenidos de estos elementos en la frita de vidrio basada en plomo-bismuto es preferentemente no más de un 50 % en moles en forma de óxidos.

La proporción de mezcla entre la frita de vidrio basada en telurio y la frita de vidrio basada en plomo-bismuto en la frita de vidrio mixta es de 4 : 6 a 8 : 2 como proporción en masa con el fin de formar un electrodo superficial anterior para el que se puede obtener tanto una baja resistencia de contacto como una alta resistencia a la tracción. Además, aunque la frita de vidrio mixta tiene que contener al menos la frita de vidrio basada en telurio en una mezcla con la frita de vidrio basada en plomo-bismuto, estas fritas de vidrio están contenidas en total en más de 50 partes en masa por 100 partes en masa de la frita de vidrio mixta global, y la frita de vidrio mixta también puede contener otras fritas de vidrio. Por ejemplo, también se puede incorporar una frita de vidrio basada en plomo-telurio que contiene plomo y telurio como sus componentes esenciales. Se puede obtener una reducción adicional en la resistencia de contacto mediante esta frita de vidrio.

Una frita de vidrio basada en plomo-telurio se puede mostrar a modo de ejemplo mediante una frita de vidrio que contiene, en forma de óxido, de un 30 a un 70 % en moles de plomo, de un 20 a un 60 % en moles de telurio, y de un 5 a 10 % en moles de tungsteno, en la que la suma del plomo, telurio, y tungsteno es al menos un 60 % en moles y es más preferentemente al menos un 80 % en moles. Sin embargo, en la frita de vidrio basada en plomo-telurio, el tungsteno no es esencial. La frita de vidrio basada en plomo-telurio puede contener boro, molibdeno, niobio, magnesio, titanio, aluminio, etc.

Como se ha descrito anteriormente, se puede formar un electrodo superficial anterior que tiene tanto una baja resistencia de contacto como una alta resistencia a la tracción a través del uso de una pasta conductora que comprende una frita de vidrio mixta que contiene, en forma de una mezcla, una frita de vidrio basada en telurio y una frita de vidrio basada en plomo-bismuto. Este efecto ciertamente no se obtiene por el uso de la frita de vidrio de cualquiera de la frita de vidrio basada en telurio o la frita de vidrio basada en plomo-bismuto sola, pero tampoco se obtiene por el uso de una frita de vidrio basada en plomo-telurio sola.

La razón para esto es incierta, pero se cree que los efectos excelentes con respecto a la disminución de la resistencia de contacto y el aumento de la resistencia a la tracción se podrían realizar por mezcla de dos fritas de vidrio que tienen propiedades sustancialmente diferentes, es decir, una frita de vidrio basada en telurio que tiene una baja resistencia de contacto y una frita de vidrio basada en plomo-bismuto que tiene una alta resistencia a la tracción, pero que aún tienen poca tendencia a fundirse conjuntamente entre sí.

Además, los vidrios basados en telurio y los vidrios basados en plomo-bismuto tienen generalmente diferentes puntos de ablandamiento, teniendo los vidrios basados en telurio puntos de ablandamiento menores que los vidrios basados en plomo-bismuto. Por ejemplo, el punto de ablandamiento de los vidrios basados en telurio es aproximadamente de 300 a 400 °C, mientras que el punto de ablandamiento de los vidrios basados en plomo-bismuto es aproximadamente de 360 a 440 °C. Se piensa que se obtienen efectos adicionales, de acuerdo con el siguiente razonamiento, debido a que la frita de vidrio basada en telurio tiene un punto de ablandamiento menor que la frita de vidrio basada en plomo-bismuto como se ha indicado.

En el proceso de cocción, la frita de vidrio basada en telurio, que tiene el menor punto de ablandamiento y tiene el efecto de disminuir la resistencia de contacto, se ablanda y se extiende en primer lugar y reviste el sustrato semiconductor. Después de esto, la frita de vidrio basada en plomo-bismuto, que tiene el mayor punto de ablandamiento y tiene una excelente reactividad con la película antirreflectante, ablanda y se abre paso como una cuña a través de la película antirreflectante en las ubicaciones en las que el vidrio basado en telurio no cubre el

sustrato semiconductor. Se piensa que esta interacción entre la frita de vidrio basada en telurio y la frita de vidrio basada en plomo-bismuto provoca mejoras adicionales con respecto a la resistencia a la tracción y la disminución de la resistencia de contacto.

5 Aquí, la diferencia entre el punto de ablandamiento de la frita de vidrio basada en telurio y el punto de ablandamiento de la frita de vidrio basada en plomo-bismuto es preferentemente de 10 a 100 °C y más preferentemente de 30 a 70 °C. La expresión de las funciones que se han descrito anteriormente se contiene cuando la diferencia entre sus puntos de ablandamiento es menos de 10 °C. Cuando la diferencia excede de 100 °C, el vidrio basado en telurio cubre completamente el sustrato semiconductor, haciendo difícil que el vidrio basado en plomo-bismuto se abra paso a través de la película antirreflectante.

[Método de fabricación]

15 A continuación se describe un resumen del método para fabricar un elemento de celda solar de la presente realización.

En primer lugar se describe el método de producción del sustrato semiconductor 1. Cuando el sustrato semiconductor 1 es un sustrato de silicio monocristalino, se puede formar, por ejemplo, mediante un método de tracción o similar; cuando el sustrato semiconductor 1 es un sustrato de silicio multicristalino, se puede formar, por ejemplo, mediante un método de colada o similar. En lo sucesivo en el presente documento, se describe el ejemplo del uso de silicio multicristalino de tipo p.

25 Inicialmente, por ejemplo, se produce un lingote de silicio multicristalino mediante un método de colada. Este lingote se rebana posteriormente hasta un espesor, por ejemplo, de no más de 250 µm. A continuación, con el fin de retirar la capa dañada mecánicamente de la sección rebanada o retirar por limpieza la capa contaminada del sustrato semiconductor 1, de forma deseable la superficie se graba muy ligeramente, por ejemplo, con una solución acuosa de NaOH o KOH o ácido fluorhídrico o ácido fluoronítrico (véase la Figura 2(a)).

30 A continuación, según sea necesario, se forma un gran número de proyecciones microscópicas 1c sobre la primera cara de la superficie del sustrato semiconductor 1. Estas proyecciones microscópicas 1c se pueden formar usando un método de RIE. A continuación se describe un ejemplo de este. En primer lugar, el sustrato semiconductor 1 se sitúa en la parte superior del electrodo de RF del aparato de RIE, y a continuación se hace el vacío lo suficiente en el interior de la cámara conectada a tierra usando una bomba de vacío. A continuación se introduce un gas de grabado que contiene un gas basado en cloro, un gas basado en flúor, y oxígeno gaseoso en la cámara a un caudal predeterminado usando un controlador de flujo másico, y la presión de reacción se ajusta a aproximadamente 5 a 15 Pa con un regulador de presión. Se pueden usar Cl₂, HCl, y ClF₃ para el gas basado en cloro, y se pueden usar CHF₃, F₂, NF₃, CF₄, C₂F₆, C₃F₈, ClF₃, y SF₆ como el gas basado en flúor. Posteriormente se aplica una potencia de RF de aproximadamente 5 a 10 kW al electrodo de RF desde la fuente de energía de RF con el fin de excitar y descomponer el gas de grabado y producir un estado de plasma. La superficie del sustrato semiconductor 1 se graba con los iones y los radicales que se producen.

45 Los componentes constituyentes de la superficie se desprenden básicamente cuando se graba la superficie del sustrato semiconductor 1. Sin embargo, una parte de estos componentes sustituyentes no experimentan desprendimiento y permanecen sobre la superficie del sustrato semiconductor 1 mientras que una parte del material desprendido se adhiere nuevamente a la superficie del sustrato semiconductor 1, y estas forman un residuo de grabado. Permitiendo intencionadamente este residuo de grabado, en el que el componente principal es el material grabado del sustrato semiconductor 1, para volver a unirse a la superficie del sustrato semiconductor 1 y utilizar esto como máscara de grabado, se lleva a cabo entonces la formación de rugosidad sobre la superficie del sustrato semiconductor 1 que conduce a la formación de una estructura superficial cóncava-convexa (véase la Figura 2(b)).

50 A continuación, se forma la capa 1a de tipo conductividad opuesta de tipo n en la capa superficial de la primera superficie del sustrato semiconductor 1. La capa 1a de tipo conductividad opuesta se forma mediante un método de difusión térmica de revestimiento por aplicación de P₂O₅ en forma de pasta a la superficie del sustrato semiconductor 1 y a continuación difusión térmica de la misma, un método de difusión térmica en fase gaseosa para usar POCl₃ (oxiclورو de fósforo) en forma de gas como fuente de difusión, un método de implantación iónica para difundir iones de fósforo directamente a la superficie, y similar. La capa 1a de tipo conductividad opuesta se forma para tener una profundidad de aproximadamente 0,2 a 2,0 µm y una resistencia de lámina de aproximadamente 60 a 150 Ω/h (véase la Figura 2(c)).

60 A continuación, se forma la región 1b de BSF sobre el segundo lado de la superficie del sustrato semiconductor 1, teniendo la región 1b de BSF una impureza semiconductor del tipo de conductividad difundida a alta concentración. Por ejemplo, se puede usar un método para formar la región 1b de BSF a una temperatura de aproximadamente 800 a 1100 °C por medio de un método de difusión térmica usando BBr₃ (tribromuro de boro) como fuente de difusión, y un método para aplicar una pasta de Al (aluminio) que comprende polvo de aluminio, un vehículo orgánico y similar por medio de un método de impresión y después de eso tratamiento térmico (cocción) de la pasta de Al a una temperatura de aproximadamente 600 a 850 °C para difundir el Al en el sustrato semiconductor 1. El método para

imprimir y cocer la pasta de Al no solo puede formar una región de difusión deseada solo en una superficie impresa, sino que también elimina la necesidad de retirar la capa de tipo de conductividad opuesta de tipo n que se forma sobre el segundo lado de la superficie al mismo tiempo que se forma la capa 1a de tipo conductividad opuesta. De ese modo, solo es necesario llevar a cabo aislamiento pn solo en las periferias de la segunda cara de la superficie usando un láser o similar. Además, el aluminio que resulta del proceso de cocción se puede usar como electrodo colector sin retirarse (véase la Figura 2(d)).

Posteriormente, se forma la película antirreflectante 2 sobre la primera superficie del sustrato semiconductor 1. La película antirreflectante 2 se forma mediante, por ejemplo, un método de PECVD (deposición de vapor químico mejorado de plasma), un método de deposición de vapor, un método de pulverización iónica, o similar. Por ejemplo, cuando se usa el método de PECVD para formar la película antirreflectante 2 configurado mediante una película de SiN_x , la película antirreflectante 2 se forma por dilución de un gas mixto de SiH_4 (silano) y NH_3 (amoníaco) con N_2 (nitrógeno), con una temperatura en el interior de la cámara de reacción de aproximadamente 500°C , y a continuación formación del gas mixto en un plasma con descomposición por descarga luminosa y deposición (véase la Figura 2(e)).

El primer electrodo 3 y el segundo electrodo 4 se forman a continuación como se describe en lo sucesivo.

El primer electrodo 3 se fabrica, por ejemplo, usando una pasta de Ag que contiene un vehículo orgánico, la frita de vidrio mixta, y un polvo metálico compuesto por, por ejemplo, Ag (plata). Esta pasta de Ag se reviste sobre la película antirreflectante 2 sobre la primera superficie del sustrato semiconductor 1. A continuación se lleva a cabo una cocción a través por cocción de la pasta de Ag durante aproximadamente varias decenas de segundos a varias decenas de minutos a una temperatura de pico de 600 a 850°C . Como resultado de esto, la película antirreflectante 2 situada debajo de la pasta de Ag aplicada se perfora y se forma el primer electrodo 3 en la segunda región 1f de la primera superficie del sustrato semiconductor 1 en el que la película antirreflectante 2 se dispone en la primera región 1e sobre la primera superficie del sustrato semiconductor 1 y el primer electrodo 3 se pone en contacto eléctrico con la capa 1a de tipo conductividad opuesta. Se pueden usar métodos de impresión serigráfica, etc., como método para aplicar la pasta de Ag y, preferentemente, después de la aplicación de la pasta de Ag, el disolvente se expulsa a una temperatura predeterminada para secar la pasta.

Posteriormente, se prepara el segundo electrodo 4 usando, por ejemplo, una pasta de Ag que contiene polvo metálico que comprende Ag y similar, un vehículo orgánico, y una frita de vidrio. Además, el polvo metálico, el vehículo orgánico, y la frita de vidrio que se usan para formar el segundo electrodo 4 pueden ser iguales o diferentes de los materiales que se usan para formar el primer electrodo 3. Esta pasta de Ag se aplica en una forma predeterminada sobre el segundo lado de la superficie del sustrato semiconductor 1. Se puede usar impresión serigráfica, etc., para el método de aplicación aquí. Después de la aplicación, se lleva a cabo preferentemente un secado mediante retirada por evaporación del disolvente a una temperatura predeterminada. A continuación se forma el segundo electrodo 4 sobre la segunda superficie del sustrato semiconductor 1 por cocción del sustrato semiconductor 1 dentro de un horno de cocción durante varias decenas de segundos a varias decenas de minutos a una temperatura de pico de 600 a 850°C .

El elemento 10 de celda solar se puede fabricar procediendo como se ha descrito anteriormente.

Ejemplos

A continuación se describe la presente realización mediante ejemplos más específicos, pero la presente realización no se limita a los mismos.

Un sustrato de silicio de $200\ \mu\text{m}$ de espesor, de un cuadrado de silicio multicristalino de $15,6\ \text{cm} \times 15,6\ \text{cm}$ que tenía una resistencia específica de $1,5\ \Omega\cdot\text{cm}$ se sumergió en una solución de NaOH y cada superficie se grabó en $10\ \mu\text{m}$. Después de esto, se llevó a cabo un grabado durante aproximadamente 5 minutos con una presión de reacción de $7\ \text{Pa}$ y una potencia de RF de $5\ \text{kW}$ para generar un plasma mientras se introducía Cl_2 gaseoso, O_2 gaseoso, y CHF_3 gaseoso en una proporción de $1 : 6 : 4$ como proporción de caudales en una cámara 17. Esta ejecución de RIE produjo una estructura de textura a través de la formación sobre la superficie del sustrato de silicio de proyecciones microscópicas que tenían una anchura media de $1\ \mu\text{m}$ y una altura media de $1\ \mu\text{m}$.

A continuación, se difundió P (fósforo) de un modo tal que la resistencia de lámina de la parte de la superficie anterior del sustrato del silicio fuera de $80\ \Omega/\text{h}$. A continuación, se imprimió por serigrafía una pasta de Al sobre la superficie posterior del sustrato de silicio, que a continuación se coció a una temperatura de 750°C . La resistencia de lámina de la superficie posterior del sustrato de silicio fue de $15\ \Omega/\text{h}$. Posteriormente, se formó una película de SiN_x que tenía un índice de refracción de 2,1 y un espesor de película de $80\ \text{Å}$ sobre el lado de la superficie anterior del sustrato de silicio por medio de un método de CVD de plasma, para obtener una película antirreflectante.

Por otra parte, se obtuvieron las fritas de vidrio basadas en telurio (Tabla 1), las fritas de vidrio basadas en plomo-bismuto (Tabla 2), y las fritas de vidrio basadas en plomo-telurio (Tabla 3) que tienen los tamaños medios de partícula que se dan en las tablas indicadas mediante la preparación de los materiales de partida de un modo tal que

ES 2 724 928 T3

proporcionarán las composiciones de óxido para los respectivos vidrios que se dan en las Tablas 1 a 3, fusión de 700 a 1000 °C usando un crisol de alúmina, obtención de los vidrios por enfriamiento en aire o templado, y pulverización de los vidrios. Los componentes de las composiciones de vidrio de las Tablas 1 a 3 se dan cada uno en % en moles en forma de óxido, y también se informa el punto de ablandamiento (°C) de cada frita de vidrio en las mismas Tablas.

5

Tabla 1

	Composición de vidrio				Punto de ablandamiento (°C)	Tamaño medio de partícula (µm)
	Te	W	Bi	Ag		
A1	42	18	11	29	320	1,0
A2	42	18	11	29	320	1,9
A3	43	21	7	29	350	0,94
A4	50	25	8	17	410	1,1
A5	60	25	15		440	1,1
A6	35	29	7	29	360	0,89
A7	50	14	7	29	310	1,0

Tabla 2

	Composición de vidrio							Punto de ablandamiento (°C)	Tamaño medio de partícula (µm)
	Pb	Bi	Zn	Si	B	Ti	Al		
B1	40	20	20	20				370	1,2
B2	60	20	10	10				370	1,2
B3	30	30	20	20				420	1,2
B4	30	30	10	30				460	1,3
B5	30	30	20		20			400	1,2
B6	40	30	20		10			370	1,2
B7	60	20		20				380	1,1
B8	50	20		30				410	1,3
B9	57	19		19		5		400	1,2
B10	58	19		19			4	380	1,2

10

Tabla 3

	Composición de vidrio									Punto de ablandamiento (°C)	Tamaño medio de partícula (µm)
	Pb	Te	W	B	Mo	Nb	Mg	Ti	Al		
C1	50	45	5							330	0,81
C2	55	35	10							230	0,71
C3	70	20		10						320	0,92
C4	40	50			10					300	0,78
C5	35	60				5				500	0,83
C6	40	55					5			320	0,81
C7	33	52		5				10		390	0,89
C8	33	55		2				7	3	380	0,87

Se dispersaron 100 partes en masa de un polvo de plata que tenía un diámetro medio de partícula (D50) de 1,8 µm - calculado a partir de una medición de distribución del tamaño de partícula por difusión de difracción de láser - y, con las partes en masa que se dan en las Tablas 4-1 y 4-2, y las fritas de vidrio individuales o las fritas de vidrio mixtas

15

5 en las partes en masa que se dan en las mismas tablas, en un vehículo orgánico de 0,6 parte en masa de etilcelulosa y 2,4 partes en masa de butil carbitol para producir pastas conductoras (muestras 1 a 67). Las muestras 8 a 16 en la Tabla 4-1 contienen además estaño (Sn), óxido de estaño(II) (SnO), u óxido de estaño(IV) (SnO₂) como aditivo en la frita de vidrio mixta. Las muestras marcadas con un asterisco (*) son muestras fuera del ámbito de la presente invención.

Tabla 4-1

N.º de muestra	Frita de vidrio basada en Te		Frita de vidrio basada en Pb-Bi		Frita de vidrio basada en Pb-Te		Aditivo		Resistencia de contacto (mΩcm ²)	Resistencia a la tracción	Diferencia en el punto de ablandamiento (°C)*
	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)			
*1	A1	1,9							25	1/6	-
*2					C1	2,1			53	2/6	-
*3			B2	2,3					733	6/6	-
*4	A1	1,0			C1	1,4			27	0/6	-
5	A1	1,3	B1	0,7					57	5/6	50
6	A1	1,0	B2	0,6					38	5/6	50
7	A1	1,3	B2	0,4					27	3/6	50
8	A1	1,3	B2	0,4			Sn	0,075	24	3/6	50
9	A1	1,3	B2	0,4			SnO	0,075	12	3/6	50
10	A1	1,3	B2	0,4			SnO ₂	0,075	22	3/6	50
11	A1	1,3	B2	0,4			Sn	0,2	18	3/6	50
12	A1	1,3	B2	0,4			SnO	0,2	9	3/6	50
13	A1	1,3	B2	0,4			SnO ₂	0,2	15	4/6	50
14	A1	1,3	B2	0,4			Sn	2,5	26	5/6	50
15	A1	1,3	B2	0,4			SnO	2,5	24	5/6	50
16	A1	1,3	B2	0,4			SnO ₂	2,5	24	5/6	50
17	A1	1,3	B2	0,8					30	6/6	50
18	A1	1,0	B3	0,6					15	3/6	100
19	A1	1,0	B5	0,6					18	3/6	80
20	A1	1,0	B6	0,6					35	4/6	50
21	A1	1,0	B7	0,6					32	4/6	60
22	A1	1,0	B8	0,6					21	3/6	90
23	A1	1,0	B9	0,6					24	3/6	80

N.º de muestra	Frita de vidrio basada en Te		Frita de vidrio basada en Pb-Bi		Frita de vidrio basada en Pb-Te		Aditivo		Resistencia de contacto (mOcm ²)	Resistencia a la tracción	Diferencia en el punto de ablandamiento (°C)*
	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)			
24	A1	1,0	B10	0,6					33	4/6	60
25	A3	1,0	B2	0,6					48	6/6	20
26	A3	1,0	B3	0,6					35	4/6	70
27	A3	1,0	B5	0,6					38	4/6	50
28	A3	1,0	B6	0,6					50	6/6	20
29	A3	1,0	B7	0,6					47	6/6	30
30	A3	1,0	B8	0,6					36	4/6	60
31	A3	1,0	B9	0,6					39	4/6	50
32	A3	1,0	B10	0,6					48	6/6	30
33	A4	1,0	B3	0,6					53	6/6	10
34	A4	1,0	B4	0,6					42	4/6	50

Tabla 4-2

N.º de muestra	Frita de vidrio basada en Te		Frita de vidrio basada en Pb-Bi		Frita de vidrio basada en Pb-Te		Aditivo		Resistencia de contacto (mΩcm ²)	Resistencia a la tracción	Diferencia en el punto de ablandamiento (°C)*
	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)			
35	A5	1,0	B4	0,6					47	5/6	20
36	A6	1,0	B3	0,6					38	4/6	60
37	A6	1,0	B4	0,6					27	3/6	100
38	A6	1,0	B5	0,6					44	5/6	40
39	A6	1,0	B7	0,6					50	5/6	20
40	A6	1,0	B8	0,6					41	4/6	50
41	A6	1,0	B9	0,6					45	5/6	40
42	A6	1,0	B10	0,6					51	6/6	20
43	A7	1,0	B2	0,6					29	5/6	60
44	A7	1,0	B5	0,6					17	3/6	90
45	A7	1,0	B6	0,6					30	4/6	60
46	A7	1,0	B7	0,6					33	4/6	70
47	A7	1,0	B8	0,6					12	3/6	100
48	A7	1,0	B9	0,6					18	3/6	90
49	A7	1,0	B10	0,6					35	3/6	70
50	A1	1,0	B2	0,5	C1	0,3			16	4/6	50
51	A2	1,0	B2	0,5	C1	0,3			14	6/6	50
52	A1	1,0	B2	0,8	C1	0,3			34	6/6	50
53	A1	1,3	B2	0,6	C1	0,3			21	5/6	50
54	A2	1,6	B2	0,5	C1	0,3			16	5/6	50
55	A1	1,6	B2	0,8	C1	0,3			11	6/6	50
56	A2	1,6	B2	0,8	C1	0,3			19	4/6	50
57	A1	1,6	B2	1,0	C1	0,3			26	6/6	50

N.º de muestra	Frita de vidrio basada en Te		Frita de vidrio basada en Pb-Bi		Frita de vidrio basada en Pb-Te		Aditivo		Resistencia de contacto (mΩcm ²)	Resistencia a la tracción	Diferencia en el punto de ablandamiento (°C)*
	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)	Tipo	Contenido (en parte en masa)			
58	A1	2,2	B2	0,8	C1	0,3			23	5/6	50
59	A1	1,0	B2	0,5	C2	0,3			14	6/6	50
60	A1	1,6	B2	0,5	C2	0,3			13	6/6	50
61	A1	1,6	B2	0,8	C2	0,3			27	4/6	50
62	A1	1,6	B2	0,5	C3	0,3			15	5/6	50
63	A1	1,6	B2	0,5	C4	0,3			23	6/6	50
64	A1	1,6	B2	0,5	C5	0,3			22	5/6	50
65	A1	1,6	B2	0,5	C6	0,3			12	6/6	50
66	A1	1,6	B2	0,5	C7	0,3			18	5/6	50
67	A1	1,6	B2	0,5	C8	0,3			14	5/6	50

* En las Tablas 4-1 y 4-2. "Diferencia en el punto de ablandamiento (°C)" significa la diferencia entre el punto de ablandamiento de la frita de vidrio basada en Te y el punto de ablandamiento de la frita de vidrio basada en Pb-Bi.

Cada una de estas muestras se imprimió sobre la superficie de la película antirreflectante del sustrato de silicio y a continuación se coció con una temperatura de pico de 805 °C en aire, para formar electrodos de dedo de 100 µm de ancho con un paso de 1,6 mm y dos electrodos de barra de bus de 2 mm de ancho. De ese modo, se obtuvo un elemento de celda solar.

5 [Evaluación de la resistencia de contacto y la resistencia a la tracción]

Usando el método del modelo de línea de transmisión (TLM), se evaluó la resistencia de contacto de cada una de las muestras 1 a 67 midiendo el valor de la resistencia de contacto entre electrodos de dedo usando un multímetro digital (3458A MULTIMETER de Hewlett-Packard). Se evaluó que una resistencia de contacto menor o igual que 80 mΩcm² satisface la resistencia de contacto requerida para un electrodo superficial anterior. La resistencia de contacto es preferentemente menor o igual que 50 mΩcm² y es más preferentemente menor o igual que 20 mΩcm².

15 La resistencia a la tracción se midió y se evaluó uniendo un alambre de cobre al electrodo superficial anterior por soldadura y tirando de este hacia arriba en dirección perpendicular. En el caso de una resistencia a la tracción baja, el electrodo superficial anterior se retira por pelado al tirar hacia arriba; en el caso de una alta resistencia a la tracción, el electrodo superficial anterior no se retira por pelado al tirar hacia arriba mientras que se experimenta la ruptura de la celda. La medición se realizó 6 veces en cada muestra, y se consideró que una evaluación de la resistencia a la tracción satisface la que se requiere para un electrodo superficial anterior cuando el electrodo superficial anterior no se retiró por pelado y la celda experimentó ruptura en al menos 3 de las 6 veces (mayor o igual que 3/6). La resistencia a la tracción es preferentemente mayor o igual que 4/6. Los resultados de estas mediciones de la resistencia de contacto y la resistencia a la tracción se dan en las Tablas 4-1 y 4-2.

25 Como se puede entender a partir de las Tablas 4-1 y 4-2, la muestra 1, que contiene solo frita de vidrio basada en telurio como componente de vidrio, tiene una baja resistencia de contacto pero una baja resistencia a la tracción. La muestra 3, que contiene solo una frita de vidrio basada en plomo-bismuto como componente de vidrio, tiene una alta resistencia a la tracción pero también una alta resistencia de contacto. La muestra 2, que contiene solo una frita de vidrio basada en plomo-telurio como componente de vidrio, tiene propiedades intermedias entre las de las muestras 1 y 3 para la resistencia de contacto y la resistencia a la tracción, pero ambas propiedades son inadecuadas. Además, la muestra 4, que contiene un vidrio basado en telurio y un vidrio basado en plomo-telurio como componente de vidrio, tiene una baja resistencia de contacto pero una baja resistencia a la tracción y tiene propiedades que se parecen a las del vidrio basado en telurio. Es decir, no pueden coexistir una baja resistencia de contacto con una alta resistencia a la tracción en ninguno de estos casos.

35 Por otra parte, las muestras 5 a 67, en las que se mezcla vidrio basado en telurio con vidrio basado en plomo-bismuto como componente de vidrio, tienen en todos los casos una baja resistencia de contacto y una alta resistencia a la tracción y de ese modo exhiben unos resultados excelentes. Como se puede entender a partir de los resultados de las mediciones para las muestras 8 a 16, se obtuvieron mejores resultados cuando la frita de vidrio mixta también contenía estaño (Sn), óxido de estaño(II) (SnO), u óxido de estaño(IV) (SnO₂) como aditivo, que los que se obtuvieron con la muestra 7 sin aditivo. Además, como se puede comprender a partir de las muestras 50 a 67, se obtuvieron mejores resultados mediante la mezcla adicional de vidrio basado en plomo-telurio junto con vidrio basado en telurio y vidrio basado en plomo-bismuto.

Explicación de los signos de referencia

- 45
- 1 sustrato semiconductor (sustrato de silicio)
 - 1a capa de tipo conductividad opuesta
 - 1b región de BSF
 - 1c proyecciones microscópicas
 - 50 2 película antirreflectante
 - 3 primero electrodo (electrodo superficial anterior)
 - 4 segundo electrodo (electrodo superficial posterior)
 - 10 elemento de celda solar

REIVINDICACIONES

1. Una pasta conductora para un electrodo superficial anterior de elemento de celda solar que se usa para formar un electrodo superficial anterior de un elemento de celda solar que se proporciona con un sustrato semiconductor, una película antirreflectante depositada en una primera región sobre una superficie principal del sustrato semiconductor, y un electrodo superficial anterior dispuesto en una segunda región sobre una superficie principal del sustrato semiconductor, **caracterizado por que** la pasta conductora comprende un polvo conductor, una frita de vidrio mixta, y un vehículo orgánico en la que la frita de vidrio mixta contiene, en forma de una mezcla, una frita de vidrio basada en telurio que contiene telurio, tungsteno, y bismuto y una frita de vidrio basada en plomo-bismuto que contiene plomo y bismuto y que no contiene más de 1000 ppm de telurio; en la que la frita de vidrio mixta contiene la frita de vidrio basada en telurio y la frita de vidrio basada en plomo-bismuto en una proporción de mezcla de 4:6 a 8:2 como proporción en masa; en la que la frita de vidrio basada en telurio contiene, en forma del óxido, de un 30 a un 80 % en moles de telurio, de un 10 a un 50 % en moles de tungsteno, y de un 5 a un 25 % en moles de bismuto; en la que la frita de vidrio basada en plomo-bismuto contiene, en forma del óxido, de un 30 a un 70 % en moles de plomo, de un 10 a 40 % en moles de bismuto, no más de un 30 % en moles de cinc (incluyendo un 0 % en moles), y de un 5 a un 30 % en moles de silicio o la frita de vidrio basada en plomo-bismuto contiene, en forma del óxido, de un 30 a un 70 % en moles de plomo, de un 10 a 40 % en moles de bismuto, no más de un 30 % en moles de cinc (incluyendo un 0 % en moles) y de un 1 a un 25 % en moles de boro; en la que el contenido de la frita de vidrio mixta en la pasta conductora es de 0,1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del polvo conductor, en la que la frita de vidrio basada en telurio y la frita de vidrio basada en plomo-bismuto están contenidas en total en más de 50 partes en masa por 100 partes en masa de la frita de vidrio mixta global; y en la que el polvo conductor contiene más de un 50 % en masa de plata.
2. La pasta conductora para un electrodo superficial anterior de elemento de celda solar de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el punto de ablandamiento de la frita de vidrio basada en telurio es de 10 a 100 °C menor que el punto de ablandamiento de la frita de vidrio basada en plomo-bismuto.
3. La pasta conductora para un electrodo superficial anterior de elemento de celda solar de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la frita de vidrio mixta contiene además una frita de vidrio basada en plomo-telurio que contiene, en forma del óxido, de un 30 a un 70 % en moles de plomo, de un 20 a un 60 % en moles de telurio, de un 5 a un 10 % en moles de tungsteno, en la que la suma de plomo, telurio, y tungsteno es al menos un 60 % en moles.
4. La pasta conductora para un electrodo superficial anterior de elemento de celda solar de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la pasta conductora contiene además al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en estaño, óxido de estaño(II), y óxido de estaño(IV) como aditivo.
5. Un método para fabricar un elemento de celda solar que comprende un sustrato semiconductor de silicio, una película antirreflectante dispuesta en una primera región sobre una superficie principal del sustrato semiconductor, y un electrodo superficial anterior dispuesto en una segunda región de la una superficie principal del sustrato semiconductor, comprendiendo el método:
- una etapa de formar la película antirreflectante sobre la una superficie principal del sustrato semiconductor; una segunda etapa de imprimir, sobre la película antirreflectante, una pasta conductora que comprende un polvo conductor, una frita de vidrio mixta, y un vehículo orgánico, en la que la frita de vidrio mixta contiene, en forma de una mezcla, una frita de vidrio basada en telurio que contiene telurio, tungsteno, y bismuto y una frita de vidrio basada en plomo-bismuto que contiene plomo y bismuto y que no contiene más de 1000 ppm de telurio; y una tercera etapa de disponer la película antirreflectante en la segunda región del sustrato semiconductor y formar el electrodo superficial anterior en la segunda región del sustrato semiconductor, por coacción de la pasta conductora y retirada de la película antirreflectante situada bajo la pasta conductora, en la que la frita de vidrio mixta contiene la frita de vidrio basada en telurio y la frita de vidrio basada en plomo-bismuto en una proporción de mezcla de 4:6 a 8:2 como proporción en masa; en la que la frita de vidrio basada en telurio contiene, en forma del óxido, de un 30 a un 80 % en moles de telurio, de un 10 a un 50 % en moles de tungsteno, y de un 5 a un 25 % en moles de bismuto; en la que la frita de vidrio basada en plomo-bismuto contiene, en forma del óxido, de un 30 a un 70 % en moles de plomo, de un 10 a 40 % en moles de bismuto, no más de un 30 % en moles de cinc (incluyendo un 0 % en moles), y de un 5 a un 30 % en moles de silicio o la frita de vidrio basada en plomo-bismuto contiene, en forma del óxido, de un 30 a un 70 % en moles de plomo, de un 10 a 40 % en moles de bismuto, no más de un 30 % en moles de cinc (incluyendo un 0 % en moles) y de un 1 a un 25 % en moles de boro; en la que el contenido de la frita de vidrio mixta en la pasta conductora es de 0,1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del polvo conductor, en la que la frita de vidrio basada en telurio y la frita de vidrio basada en plomo-bismuto están contenidas en total en más de 50 partes en masa por 100 partes en masa de la frita de vidrio mixta global; y en la que el polvo conductor contiene más de un 50 % en masa de plata.

6. El método para fabricar un elemento de celda solar de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el punto de ablandamiento de la frita de vidrio basada en telurio es de 10 a 100 °C menor que el punto de ablandamiento de la frita de vidrio basada en plomo-bismuto.
- 5 7. El método para fabricar un elemento de celda solar de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en el que la frita de vidrio mixta contiene además una frita de vidrio basada en plomo-telurio que contiene, en forma del óxido, de un 30 a un 70 % en moles de plomo, de un 20 a un 60 % en moles de telurio, de un 5 a un 10 % en moles de tungsteno, en la que la suma de plomo, telurio, y tungsteno es al menos un 60 % en moles.
- 10 8. El método para fabricar un elemento de celda solar de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la pasta conductora contiene además al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en estaño, óxido de estaño(II), y óxido de estaño(IV) como aditivo.

FIG. 1

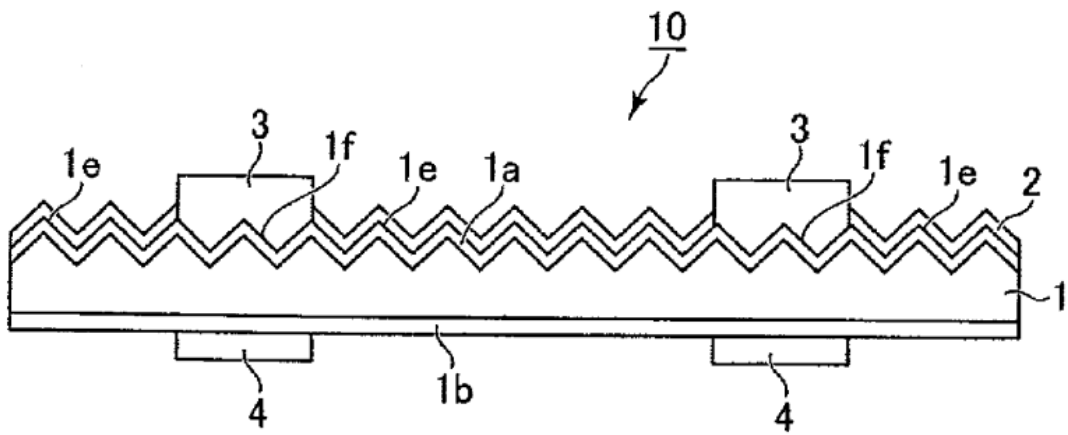


FIG. 2

