

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 082**

51 Int. Cl.:

**C03C 8/18** (2006.01)  
**C09D 11/037** (2014.01)  
**C09D 11/52** (2014.01)  
**H01B 1/22** (2006.01)  
**H01L 31/0224** (2006.01)  
**H01L 21/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2020 PCT/US2020/064514**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2021 WO21119428**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2020 E 20845247 (4)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2024 EP 4073008**

54 Título: **Pastas para celdas solares, celdas solares, y métodos para elaborar las mismas**

30 Prioridad:

**12.12.2019 US 201962947316 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.03.2025**

73 Titular/es:

**BERT THIN FILMS, INC. (100.00%)  
625 Myrtle St.  
Louisville, KY 40208, US**

72 Inventor/es:

**DHARMADASA, RUVINI y  
DRUFFEL, THAD**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 3 002 082 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Pastas para celdas solares, celdas solares, y métodos para elaborar las mismas

Investigación patrocinada por el estado federal

5 Esta invención se realizó con el apoyo gubernamental de la National Science Foundation de conformidad con el contrato STTR No. I-1448883 y el contrato SBIR No. II-1660161 y del Estado de Kentucky de conformidad con el contrato STTR No. KSTC-184-512-15-188 y el contrato SBIR No. 2018-001.

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica la prioridad a la Solicitud de EE. UU. No. 62/947,316 presentada el 12 de diciembre de 2019.

10 Campo técnico

La presente invención se refiere en general a la fabricación de paneles solares y a composiciones de pasta para uso durante la fabricación de componentes de paneles solares, y más particularmente a pastas que contienen metal, celdas solares elaboradas con esas pastas, y los métodos de elaboración y uso de esas pastas en la fabricación de paneles solares.

15 Antecedentes

20 La industria solar ha experimentado un crecimiento tremendo, con un aumento interanual promedio en la década anterior de aproximadamente el 29 %. La capacidad de fabricación de paneles solares alcanzó aproximadamente 150 gigavatios en 2018. La industria está dominada por celdas solares de silicio cristalino aproximadamente el 95 % de la capacidad del mercado son paneles solares de silicio cristalino. Sin embargo, a pesar del crecimiento, los precios competitivos han dado como resultado una disminución del 80 % en el precio de mercado de los paneles solares. Como resultado, los márgenes de ganancia se han reducido significativamente.

25 Si bien está elaborado principalmente de silicio, un panel solar tiene muchas otras estructuras mediante las cuales la luz solar se convierte en electricidad. Un panel solar está compuesto de celdas solares que normalmente están conectadas en serie utilizando cables/cintas de lengüeta y están encapsuladas herméticamente entre una lámina frontal de vidrio y una lámina posterior. Cada celda solar incluye una oblea de silicio que está dopada para producir una unión p-n. Cuando se expone a la luz solar, el campo eléctrico en la unión p-n separa los portadores de carga (es decir, electrones y agujeros). De esta manera, se produce la corriente eléctrica.

30 Otras estructuras de un panel solar pueden incluir un recubrimiento antirreflectante (por ejemplo, nitruro de silicio (SiN) y dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)) en el lado frontal o en el lado expuesto al sol de la oblea de silicio dopada. El recubrimiento reduce la reflexión de la luz de la celda y por lo tanto mejora la eficiencia de la misma. Los portadores de carga producidos durante la exposición a la luz se recogen mediante contactos conductores en el lado frontal y posterior de cada celda. Los contactos conductores se colocan normalmente a lo largo del lado frontal en líneas de 15 μm a 200 μm de ancho y separadas cada 0.7 mm a 5 mm. Cada línea se puede denominar "dedo". El espaciado y los anchos individuales de los dedos permiten que la luz solar incida sobre grandes áreas de superficie del silicio dopado. El contacto conductor en el lado posterior no necesita ser transparente. A menudo, una capa delgada de metal, tales como aluminio, forma el lado posterior de la celda. Conexiones conductoras adicionales, tales como barras colectoras, que tienen de 0.1 mm a 2 mm de ancho y elaboradas de plata, se acoplan eléctricamente a los dedos y al aluminio del lado posterior. Si bien no está limitado a ningún número en particular, el número de barras colectoras puede variar desde 2 hasta 8 y se puede reemplazar con otras configuraciones e incluso diseños sin barras colectoras.

45 Los dedos y las barras colectoras de las celdas solares de silicio actuales están hechos casi en su totalidad de plata (Ag). Con el aumento de la demanda y la caída de los márgenes, los fabricantes han minimizado el uso de plata. Esa minimización se ha logrado a través de mejoras en la formulación de la pasta y la optimización del proceso de impresión de la pasta. Un método para reducir los costes es reducir el ancho de cada dedo de plata. Esto por sí solo ha dado como resultado una reducción del 50 % en el consumo de plata. Si bien son posibles reducciones adicionales, existe un límite inferior, por debajo del cual tanto el rendimiento del dispositivo como los rendimientos de producción se vuelven inaceptables. A medida que los fabricantes amplían el límite inferior del uso de plata para reducir los costes, se están investigando alternativas menos costosas a la plata.

55 El cobre es una alternativa ideal a la plata. El cobre es significativamente más barato y tiene una conductividad eléctrica comparable. Sin embargo, una desventaja, es que el cobre degrada una celda solar rápidamente, por lo que el uso de cobre complica la fabricación. Para abordar la degradación, particularmente la difusión del cobre en el silicio, se pueden utilizar diferentes técnicas para depositar cobre sobre el silicio. Una técnica es la galvanoplastia. Si bien en general es un método exitoso, la galvanoplastia requiere equipos más modernos y

un procesamiento adicional que va más allá de las técnicas actuales de serigrafía con pasta de plata. Debido a que se requiere una inversión de capital significativa para utilizar la galvanoplastia de cobre, la industria no la ha adoptado. Existen desventajas adicionales.

5 El cobre galvanizado requiere la aplicación de una barrera de difusión sobre el silicio antes de la deposición de cobre. A continuación, el cobre se galvaniza sobre esa barrera. La barrera de difusión separa de esta manera el cobre del silicio. Durante el uso de la celda solar, la barrera impide que el cobre se difunda en el silicio. Otro problema es que, a diferencia de la plata, el cobre se oxida fácilmente.

10 Una vez oxidado, tanto la adhesión del cobre a la barrera de difusión como la soldabilidad se ven afectadas negativamente. La soldadura de otras conexiones eléctricas a los dedos es entonces problemática. Para minimizar la oxidación, se aplica una capa de cubierta de estaño o plata sobre el cobre. Esta complicada estructura multicapa requiere importantes gastos de capital y múltiples procesos de deposición separados. Estas capas y procesos adicionales anulan cualquier beneficio en cuanto a costes de material que supone utilizar cobre. Adicionalmente, los baños de enchapado también plantean problemas medioambientales, de salud y de seguridad. En última instancia, el ahorro en costes de material que supone utilizar cobre se ve eclipsado por los elevados costes de capital y de producción.

15 Para abordar estos y otros problemas, lo que se necesita en la técnica es un reemplazo para la plata en los paneles solares. Más particularmente, los fabricantes buscan una solución a los problemas planteados por el uso de cobre en lugar de plata. A ese respecto, se cita el documento CN 100 700 428 A. En él se divulga una pasta para celdas solares a base de polvo de cobre-metal.

20 Resumen

La presente invención supera las deficiencias y desventajas anteriores y otras de los paneles solares, las pastas, y los métodos para fabricación de las mismas. Si bien la invención se describirá en relación con ciertas realizaciones, se entenderá que la invención no se limita a estas realizaciones. Por el contrario, la invención incluye todas las alternativas, modificaciones y equivalentes que se puedan incluir dentro del alcance de la presente invención.

25 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una pasta para uso en la metalización de una celda solar de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas 1 a 14. De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método para elaborar una celda solar de acuerdo con la reivindicación adjunta 15. De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona una celda solar de acuerdo con la reivindicación adjunta 16.

30 De acuerdo con los principios de la invención, una pasta para uso en la metalización de una celda solar comprende un vehículo orgánico que incluye polivinilpirrolidona, y una mezcla de partículas que contienen cobre, nanopartículas que contienen óxido de metal, y partículas de óxido secundario diferentes de las nanopartículas que contienen óxido de metal en el vehículo orgánico. Las partículas de óxido secundario incluyen partículas de un óxido de metal, y un metal del óxido de metal capaz de reducir al menos algunas de las nanopartículas que contienen óxido de metal a metal cuando la pasta se calienta a una temperatura a la que se descompone el vehículo orgánico. Las nanopartículas cada una son una partícula discreta donde las tres dimensiones son iguales o menores a 100 nm

35 En una realización, el vehículo orgánico es capaz de reducir el óxido de metal de las partículas de óxido secundario tras la descomposición del vehículo orgánico.

40 El vehículo orgánico incluye polivinilpirrolidona.

En una realización, las partículas de óxido secundario incluyen partículas de frita.

En una realización, las partículas que contienen cobre incluyen partículas de cobre metálico o partículas de aleación de cobre.

45 En una realización, las partículas de cobre metálico tienen al menos un metal de níquel, cobalto, o manganeso sobre las superficies de las partículas de cobre metálico o sobre las superficies de las partículas de aleación de cobre.

50 En una realización, el al menos un metal de níquel, cobalto, o manganeso está en la forma de una partícula metálica sobre las superficies de las partículas de cobre metálico o sobre las superficies de las partículas de aleación de cobre.

En una realización, el al menos un metal de níquel, cobalto, o manganeso está en la forma de una partícula de óxido de metal sobre las superficies de las partículas de cobre metálico o sobre las superficies de las partículas de aleación de cobre.

## ES 3 002 082 T3

En una realización, las partículas de cobre metálico o las partículas de aleación de cobre y/o el al menos un metal están dopados con al menos fósforo.

En una realización, las superficies de las partículas de cobre metálico o las superficies de las partículas de aleación de cobre no están completamente cubiertas por el al menos un metal.

- 5 En una realización, el al menos un metal cubre al menos una porción de las superficies de las partículas de cobre metálico o cubre al menos una porción de las superficies de las partículas de aleación de cobre.

En una realización, el óxido de metal de las partículas de óxido secundario es óxido de antimonio.

En una realización, las nanopartículas que contienen óxido de metal incluyen al menos un óxido de níquel, cobre, cobalto, manganeso, y plomo.

- 10 En una realización, las nanopartículas que contienen óxido de metal incluyen óxidos de níquel y plomo.

En una realización, el óxido de metal de las partículas de óxido secundario incluye óxido de antimonio.

En una realización, las nanopartículas que contienen óxido de metal incluyen óxidos de níquel, cobre, y plomo.

En una realización, la pasta está libre de plata.

- 15 En una realización, una relación de partículas de óxido secundario a nanopartículas que contienen óxido de metal está en un rango de 0.50 a 16.96 en peso.

En una realización, una relación de partículas de óxido secundario a nanopartículas que contienen óxido de metal está en un rango de 1.50 a 3.51 en peso.

- 20 En una realización, el al menos un metal de níquel, cobalto, y manganeso está en la forma de una partícula metálica sobre las superficies de las partículas que contienen cobre y las partículas que contienen cobre con partículas metálicas tienen un área de superficie en el rango de 1 m<sup>2</sup>/g a 5 m<sup>2</sup>/g.

En una realización, el al menos un metal de níquel, cobalto, y manganeso está en la forma de una partícula metálica sobre las superficies de las partículas que contienen cobre y las partículas que contienen cobre con partículas metálicas tienen un área de superficie en el rango de 0.7 m<sup>2</sup>/g a 5 m<sup>2</sup>/g.

- 25 En una realización, las partículas que contienen cobre incluyen una mezcla de un polvo de cobre fino y un polvo de cobre grueso.

En una realización, el polvo de cobre fino se caracteriza por un tamaño de partícula promedio en un rango de 1.2 µm a 3.2 µm y el polvo de cobre grueso se caracteriza por un tamaño de partícula promedio en un rango de 7.53 µm a 14.69 µm, 10 µm a 20 µm o 1.75 µm a 7.20 µm.

En una realización, el vehículo orgánico es un aglutinante orgánico y un solvente orgánico.

- 30 En una realización, el vehículo orgánico incluye además un modificador de viscosidad.

En una realización, el solvente orgánico es propilenglicol.

En una realización, el vehículo orgánico incluye además un aglutinante orgánico.

- 35 También se describe en el presente documento una pasta que comprende un vehículo orgánico, y una mezcla de partículas que incluyen partículas de cobre metálico, nanopartículas, y partículas de óxido de metal en el vehículo orgánico. Las nanopartículas incluyen al menos un óxido de níquel, cobre, cobalto, manganeso, antimonio, telurio, bismuto, y plomo.

También se describe en el presente documento que el óxido de metal de las partículas de óxido de metal tiene una Energía Libre de Formación de Gibbs más negativa que un óxido de metal del al menos un óxido de las nanopartículas.

- 40 También se describe en el presente documento que las partículas de cobre metálico forman la porción de volumen más grande de metal en la pasta.

También se describe en el presente documento que las nanopartículas incluyen partículas que contienen óxido de plomo.

También se describe en el presente documento que las nanopartículas son óxidos de níquel y plomo.

- 45 También se describe en el presente documento que las partículas de óxido de metal incluyen partículas de óxido de antimonio.

También se describe en el presente documento que las nanopartículas incluyen partículas que contienen óxido de plomo y las partículas de óxido de metal incluyen partículas de óxido de antimonio.

También se describe en el presente documento que el vehículo orgánico es capaz de reducir las partículas de óxido de metal tras la descomposición del vehículo orgánico.

- 5 También se describe en el presente documento que el vehículo orgánico incluye polivinilpirrolidona.

También se describe en el presente documento que las partículas de óxido de metal incluyen partículas de frita.

También se describe en el presente documento que las partículas de cobre metálico tienen al menos un metal de níquel, cobalto, o manganeso sobre las superficies de las partículas de cobre metálico.

- 10 También se describe en el presente documento que el al menos un metal de níquel, cobalto, o manganeso está en la forma de una partícula metálica sobre las superficies de las partículas de cobre metálico.

También se describe en el presente documento que el al menos un metal de níquel, cobalto, o manganeso está en la forma de una partícula de óxido de metal sobre las superficies de las partículas de cobre metálico.

También se describe en el presente documento que las partículas de cobre metálico y/o el al menos un metal están dopados con al menos fósforo.

- 15 También se describe en el presente documento que las superficies de las partículas de cobre metálico no están completamente cubiertas por el al menos un metal.

También se describe en el presente documento que el al menos un metal cubre al menos una porción de las superficies de las partículas de cobre metálico.

- 20 También se describe en el presente documento que las partículas de óxido de metal son partículas de óxido de antimonio.

También se describe en el presente documento que las nanopartículas incluyen al menos un óxido de níquel, cobre, cobalto, manganeso, y plomo.

También se describe en el presente documento que las nanopartículas incluyen óxidos de níquel y plomo.

- 25 También se describe en el presente documento que las partículas de óxido de metal son partículas de óxido de antimonio.

También se describen en el presente documento nanopartículas que incluyen óxidos de níquel, cobre, y plomo.

También se describe en el presente documento que la pasta está libre de plata.

También se describe en el presente documento que una relación de partículas de óxido de metal a nanopartículas está en un rango de 0.5 a 17 en peso.

- 30 También se describe en el presente documento que una relación de partículas de óxido de metal a nanopartículas está en un rango de 1.5 a 3.5 en peso.

También se describe en el presente documento que una relación de partículas de óxido de metal a nanopartículas está en un rango de 0.25 a 20 en peso.

- 35 También se describe en el presente documento que una relación de partículas de óxido de metal a nanopartículas está en un rango de 3 a 17 en peso.

También se describe en el presente documento que las nanopartículas incluyen partículas que contienen óxido de plomo y/o hidróxido de plomo y las partículas de óxido de metal incluyen partículas de óxido de antimonio.

También se describe en el presente documento que las partículas de cobre metálico están modificadas para incluir partículas que contienen metal sobre sus superficies.

- 40 También se describe en el presente documento que las partículas de cobre metálico modificadas tienen un área de superficie mayor que un área de superficie de las partículas de cobre metálico sin modificación.

También se describe en el presente documento que las partículas de cobre metálico modificadas tienen un área de superficie en el rango de 0.7 m<sup>2</sup>/g a 5 m<sup>2</sup>/g.

- 45 También se describe en el presente documento que las partículas de cobre metálico modificadas tienen un área de superficie en el rango de 1 m<sup>2</sup>/g a 5 m<sup>2</sup>/g.

También se describe en el presente documento que las partículas de cobre metálico incluyen una mezcla de un polvo de cobre fino y un polvo de cobre grueso.

- 5 También se describe en el presente documento que el polvo de cobre fino se caracteriza por un tamaño de partícula promedio en un rango de 1.2  $\mu\text{m}$  a 3.2  $\mu\text{m}$  y el polvo de cobre grueso se caracteriza por un tamaño de partícula promedio en un rango de 7.53  $\mu\text{m}$  a 14.69  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ , o 1.75  $\mu\text{m}$  a 7.20  $\mu\text{m}$ .

También se describe en el presente documento que el vehículo orgánico es un aglutinante orgánico y un solvente orgánico.

También se describe en el presente documento que el vehículo orgánico incluye además un modificador de viscosidad.

- 10 También se describe en el presente documento que el solvente orgánico es propilenglicol.

También se describe en el presente documento que el vehículo incluye además un aglutinante orgánico.

También se describe en el presente documento que el solvente orgánico es uno de propilenglicol, dipropilenglicol, y tripropilenglicol, o combinaciones de los mismos.

- 15 También se describe en el presente documento que las partículas de cobre metálico consisten en un polvo fino de cobre. En una realización, el polvo fino de cobre se caracteriza por un tamaño de partícula promedio en un rango de 1.2  $\mu\text{m}$  a 3.2  $\mu\text{m}$ .

- 20 También se describe en el presente documento una pasta que consiste esencialmente en un vehículo orgánico, y una mezcla de partículas de cobre metálico, nanopartículas, y partículas de óxido de metal en el vehículo orgánico. Las nanopartículas incluyen al menos un óxido de níquel, cobre, cobalto, manganeso, antimonio, telurio, bismuto, y plomo.

También se describe en el presente documento una pasta que consiste en un vehículo orgánico y una mezcla de partículas de cobre metálico, nanopartículas, y partículas de óxido de metal en el vehículo orgánico. Las nanopartículas incluyen al menos un óxido de níquel, cobre, cobalto, manganeso, antimonio, telurio, bismuto, y plomo.

- 25 También se describe en el presente documento una celda solar que comprende un sustrato semiconductor y al menos un conductor que contiene cobre sobre el sustrato semiconductor. El conductor que contiene cobre incluye una pluralidad de granos de cobre o una aleación de cobre y al menos porciones de los bordes de grano entre granos adyacentes incluyen al menos uno de plomo, cobre, cobalto, manganeso, telurio, y bismuto y al menos un otro metal.

- 30 También se describe en el presente documento que un óxido de al menos un otro metal tiene una Energía Libre de Formación de Gibbs más negativa que el óxido de plomo.

También se describe en el presente documento que al menos un otro metal es antimonio.

También se describe en el presente documento que al menos porciones de los bordes de grano incluyen además níquel.

- 35 También se describe en el presente documento que el conductor que contiene cobre y el sustrato semiconductor se encuentran en una interfaz y la interfaz incluye plomo y el al menos un otro metal entre el sustrato semiconductor y los granos.

También se describe en el presente documento que la interfaz incluye un siliciuro metálico.

También se describe en el presente documento que la interfaz incluye además níquel.

- 40 También se describe en el presente documento que la celda solar está libre de plata.

También se describe en el presente documento que el conductor que contiene cobre es un dedo.

También se describe en el presente documento que el dedo tiene un grosor en el rango de 10  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ .

También se describe en el presente documento que la celda solar incluye una capa emisora de silicio altamente dopada, y el dedo está en contacto eléctrico con la capa emisora de silicio.

- 45 También se describe en el presente documento que el dedo tiene una resistividad que está en el rango de 2 veces a 10 veces la resistividad del cobre metálico en masa.

También se describe en el presente documento que el conductor es una barra colectora.

También se describe en el presente documento que la barra colectora tiene un grosor en el rango de 10  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ .

5 También se describe en el presente documento que la celda solar incluye una capa antirreflectante sobre el sustrato semiconductor, la capa antirreflectante define una superficie exterior de la celda solar, y la barra colectora está en contacto directo con la capa antirreflectante pero no entra en contacto con el sustrato semiconductor.

También se describe en el presente documento que la celda solar incluye además una pluralidad de barras colectoras dispuestas en un patrón en el que las barras colectoras están separadas por una distancia de menos de 40 mm.

10 También se describe en el presente documento que la celda solar está libre de una barrera de difusión depositada por separado entre el conductor de cobre y el sustrato semiconductor.

15 También se describe en el presente documento un método para elaborar una celda solar que comprende colocar una pasta sobre una superficie de un sustrato, la pasta comprende un vehículo orgánico y una mezcla de partículas que incluyen partículas de cobre metálico, nanopartículas, y partículas de óxido de metal en el vehículo orgánico. Las nanopartículas incluyen al menos un óxido de níquel, cobre, cobalto, manganeso, y plomo. La pasta se calienta a una temperatura a la que el vehículo orgánico se descompone y reduce al menos algunos de los óxidos de metal a un metal.

También se describe en el presente documento que el calentamiento incluye el calentamiento en aire.

20 También se describe en el presente documento que durante el calentamiento, el metal reduce al menos algunas de las nanopartículas que contienen óxido de metal a metal.

También se describe en el presente documento que el sustrato incluye una capa de nitruro de silicio y durante el calentamiento, los óxidos de metal se calientan y el metal se hace reaccionar con la capa de nitruro de silicio.

25 También se describe en el presente documento un proceso para modificar superficies de partículas que contienen cobre para uso en una pasta que comprende mezclar partículas que contienen cobre con iones de metal en una solución, agregar un agente reductor a la mezcla de partículas que contienen cobre e iones de metal para reducir los iones de metal a metal de tal manera que el metal se deposite sobre las superficies de las partículas que contienen cobre, y separar las partículas que contienen cobre modificadas de la superficie de la solución.

30 También se describe en el presente documento que el proceso comprende además calentar la mezcla de partículas que contienen cobre, iones de metal, y un agente reductor.

También se describe en el presente documento que las partículas que contienen cobre modificadas en la superficie tienen un área de superficie mayor que las partículas de cobre antes de depositar el metal.

También se describe en el presente documento que las partículas que contienen cobre modificadas en la superficie tienen un área de superficie de al menos  $0.66 \text{ m}^2/\text{g}$ .

35 También se describe en el presente documento que las partículas que contienen cobre modificadas en la superficie tienen un área de superficie de al menos  $0.83 \text{ m}^2/\text{g}$ .

También se describe en el presente documento que los iones de metal son uno o más de níquel, manganeso, y cobalto. Una realización incluye una pasta que contiene las partículas que contienen cobre modificadas en la superficie.

40 También se describe en el presente documento un método para elaborar una pasta para la metalización de una celda solar que comprende mezclar una pluralidad de partículas juntas en un vehículo orgánico. La pluralidad de partículas incluye partículas que contienen cobre, nanopartículas, y partículas de óxido secundario.

45 También se describe en el presente documento que antes de mezclar, el método incluye además modificar las superficies de las partículas que contienen cobre para aumentar un área de superficie de las partículas que contienen cobre en al menos un 20 %.

También se describe en el presente documento que antes de mezclar, el método incluye además modificar las superficies de las partículas que contienen cobre al exponer las partículas que contienen cobre a una solución y depositar las partículas de un metal y/o un óxido de metal sobre las superficies de las partículas que contienen cobre.

50 También se describe en el presente documento que antes de mezclar, el método incluye además mezclar un primer polvo que contiene las partículas que contienen cobre con un segundo polvo que contiene las partículas que contienen cobre, el primer polvo se caracteriza por un primer tamaño de partícula promedio y una primera

distribución de tamaño de partícula y el segundo polvo se caracteriza por un segundo tamaño de partícula promedio y una segunda distribución de tamaño de partícula, el primer tamaño de partícula promedio es mayor que el segundo tamaño de partícula promedio.

5 También se describe en el presente documento que todas las partículas que contienen cobre son de una única distribución de tamaño de partícula.

También se describe en el presente documento que la mezcla incluye mezclar al menos el 80 % en peso de las partículas que contienen cobre, del 1 al 15 % en peso de las partículas de óxido secundario, y del 1 al 10 % en peso de nanopartículas con del 1 al 13 % en peso de vehículo orgánico.

10 También se describe en el presente documento que la mezcla incluye mezclar partículas de cobre metálico, nanopartículas que contienen al menos plomo, y partículas de óxido de antimonio juntas.

También se describe en el presente documento que antes de mezclar, el método incluye además modificar las superficies de las partículas que contienen cobre para aumentar el área de superficie de las partículas que contienen cobre en al menos un 2 %.

15 También se describe en el presente documento que las partículas que contienen cobre consisten en un polvo fino de cobre.

También se describe en el presente documento que el polvo fino de cobre se caracteriza por un tamaño de partícula promedio en un rango de 1.2  $\mu\text{m}$  a 3.2  $\mu\text{m}$ .

También se describe en el presente documento que una relación de partículas de óxido secundario a nanopartículas que contienen óxido de metal está en un rango de 0.25 a 20 en peso.

20 También se describe en el presente documento que una relación de partículas de óxido secundario a nanopartículas que contienen óxido de metal está en un rango de 3 a 17 en peso.

Breve descripción de los dibujos

25 Los dibujos acompañantes, que se incorporan y constituyen una parte de esta especificación, ilustran realizaciones de la invención y junto con la descripción detallada que se proporciona a continuación, sirven para explicar varios aspectos de la invención.

La Fig. 1 es una vista en planta de una matriz de celdas de un panel solar de acuerdo con una realización de la invención.

La Fig. 2 es una vista en planta ampliada de una celda solar del panel solar mostrado en la Fig. 1 de acuerdo con una realización de la invención.

30 La Fig. 3 es una vista en sección transversal en perspectiva ampliada de la celda solar de la Fig. 2 tomada a lo largo de la línea de sección 3-3.

La Fig. 4 es una representación esquemática de una sección transversal de una línea de pasta sobre un sustrato de acuerdo con una realización de la invención.

35 La Fig. 5 es una representación esquemática de una sección transversal de la línea de pasta de la Fig. 4 después del secado de acuerdo con una realización de la invención.

La Fig. 6 es una representación esquemática de una sección transversal de una línea después de la cocción de la línea de la Fig. 5.

Las Fig. 7A y 7B son diagramas de proceso para fabricar nanopartículas de ejemplo de acuerdo con realizaciones de la invención.

40 La Fig. 8 muestra imágenes TEM de partículas elaboradas de acuerdo con una realización de la invención con un análisis elemental superpuesto.

La Fig. 9A es un diagrama de proceso para la modificación de la superficie de partículas que contienen cobre antes de uso en una pasta de acuerdo con una realización de la invención.

45 La Fig. 9B es un diagrama de proceso para la formulación de pasta de acuerdo con una realización de la invención.

La Fig. 10 es un diagrama que muestra los perfiles de temperatura de la mezcla de reacción de acuerdo con un proceso de ejemplo de modificación de la superficie de partículas que contienen cobre de acuerdo con una realización.

Las Fig. 11A, 11B, 11C, y 11D son gráficos de una prueba de envejecimiento acelerado sobre densidad de corriente de cortocircuito normalizada ( $J_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto normalizado ( $V_{oc}$ ), factor de llenado normalizado (FF) y eficiencia normalizada ( $\eta$ ), respectivamente, para pastas elaboradas sin modificar la superficie de las partículas que contienen cobre.

5 La Fig. 12A es un gráfico de una prueba de envejecimiento acelerado sobre voltaje de circuito abierto normalizado ( $V_{oc}$ ) para una pasta elaborada utilizando diferentes realizaciones de las nanopartículas, cocidas a diferentes temperaturas.

10 Las Fig. 12B, 12C, 12D, y 12E son gráficos del impacto de una prueba de envejecimiento acelerado sobre el rendimiento de PV para pastas elaboradas utilizando diferentes realizaciones de las nanopartículas, cocidas a diferentes temperaturas.

Las Fig. 12F y 12G son gráficos de una prueba de envejecimiento acelerado sobre el voltaje de circuito abierto normalizado ( $V_{oc}$ ) y la densidad de corriente de cortocircuito normalizada ( $J_{sc}$ ) para pastas elaboradas utilizando diferentes realizaciones de las nanopartículas, cocidas a diferentes temperaturas.

15 Las Fig. 12H y 12I son gráficos de una prueba de envejecimiento acelerado sobre el factor de llenado normalizado (FF) y la eficiencia normalizada ( $\eta$ ) para pastas elaboradas utilizando diferentes realizaciones de las nanopartículas, cocidas a diferentes temperaturas.

Las Fig. 13A, 13B, 13C, y 13D son gráficos de densidad de corriente de cortocircuito normalizada ( $J_{sc}$ ), factor de llenado normalizado (FF), voltaje de circuito abierto normalizado ( $V_{oc}$ ), y eficiencia normalizada ( $\eta$ ) para realizaciones de ejemplo de las pastas en celdas de diferentes fabricantes.

20 Las Fig. 13E, 13F, 13G, y 13H son gráficos de corriente-voltaje después de pruebas de envejecimiento acelerado en realizaciones de ejemplo de las pastas en celdas de diferentes fabricantes.

Las Fig. 14A, 14B, y 14C son gráficas de corriente frente a voltaje para el envejecimiento acelerado de celdas de ejemplo elaboradas de pastas que contienen cantidades crecientes de óxido secundario y nanopartículas.

25 Las Fig. 15A, 15B, 15C, 15D y 15E son gráficos de una prueba de envejecimiento acelerado sobre densidad de corriente de cortocircuito normalizada ( $J_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto normalizado ( $V_{oc}$ ), factor de llenado normalizado (FF), eficiencia normalizada ( $\eta$ ) y resistencia normalizada, respectivamente, para diferentes realizaciones de las pastas que contienen relaciones crecientes de óxido secundario a nanopartículas. La Fig. 15F es un gráfico de una prueba de envejecimiento acelerado sobre FF normalizado, a medida que se cambiaba el óxido secundario de las nanopartículas en la pasta.

30 Las Fig. 16A, 16B, 16C, 16D, y 16E son gráficos de una prueba de envejecimiento acelerado sobre densidad de corriente de cortocircuito normalizada ( $J_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto normalizado ( $V_{oc}$ ), factor de llenado normalizado (FF), eficiencia normalizada ( $\eta$ ), y resistencia normalizada, respectivamente, para realizaciones de ejemplo de las pastas que utilizan partículas que contienen cobre con cantidades crecientes de modificación de la superficie.

35 Las Fig. 17A, 17B, 17C, y 17D son gráficas de densidad de corriente frente a voltaje para celdas de ejemplo elaboradas a partir de diferentes pastas después de pruebas de envejecimiento acelerado, donde las pastas utilizan partículas que contienen cobre con cantidades crecientes de modificación de la superficie.

40 Las Fig. 18A, 18B, y 18C son gráficos que muestran el impacto de variar la relación de dos partículas que contienen cobre que contienen diferentes rangos de tamaño de partícula, sobre el área de superficie, el volumen y la contribución de peso para la carga total de cobre en la pasta, cuando la contribución del área de superficie total de las partículas que contienen cobre se mantuvo constante.

Las Fig. 18D y 18E son imágenes de microscopía óptica de pastas que utilizan partículas de cobre 100 % gruesas (10 - 22  $\mu\text{m}$ ) y 100 % finas (1.2 - 3.2  $\mu\text{m}$ ), respectivamente.

45 Las Fig. 19A y 19B son gráficos que ilustran el efecto de la relación de partículas que contienen cobre gruesas a finas en la pasta sobre la resistividad de los contactos formados después de la cocción.

Las Fig. 20A y 20B son gráficas que ilustran las gráficas de densidad de corriente frente al voltaje de realizaciones de la pasta que utilizan diferentes relaciones de partículas que contienen cobre grueso y fino.

50 La Fig. 20C es un gráfico de la velocidad del husillo frente a la viscosidad de dos pastas de ejemplo elaboradas utilizando partículas que contienen cobre modificado en la superficie con diferentes conformaciones de partículas.

Las Fig. 20D y 20E son micrografías SEM de secciones transversales de pastas de ejemplo elaboradas utilizando polvos que contienen cobre modificado en la superficie con diferentes conformaciones de partículas después de la cocción.

Las Fig. 21A, 21B, y 21C son imágenes ópticas de las pastas después de la cocción; elaboradas al variar la relación de partículas que contienen cobre grueso y fino de 100:0, 90:10, y 80:30, respectivamente.

Las Fig. 22 son imágenes SEM de secciones transversales de dedos elaborados con varias realizaciones de las pastas después de la cocción.

- 5 La Fig. 23 es un patrón de difracción de rayos X de películas recién depositadas y tratadas térmicamente elaboradas utilizando nanopartículas de acuerdo con realizaciones de la presente invención.

Las Fig. 24A y 24B - son gráficas de densidad de corriente frente a voltaje que ilustran el impacto de aumentar la cantidad de vehículo orgánico en algunas realizaciones de la pasta y cambiar la temperatura de cocción en las propiedades eléctricas de la celda.

- 10 Las Fig. 25A, 25B, 25C, 25D, 25E, y 25F son gráficas de efectos de interacción de diseño de experimento (DOE) para mostrar la interacción del óxido secundario y las nanopartículas en la resistividad en masa, la resistividad de contacto, la  $J_{sc}$ , el FF, el  $V_{oc}$ , y la  $\eta$ , respectivamente.

Las Fig. 26A y 26B son una imagen SEM y una imagen, respectivamente, que ilustran microestructuras formadas después de la cocción de una pasta que contiene una alta proporción de óxidos secundarios.

- 15 Las Fig. 27A, 27B, y 27C son imágenes SEM de secciones transversales de dedos impresos con pastas de ejemplo que contienen diferentes relaciones de polvos que contienen cobre de tamaño grueso, mediano, pequeño y fino.

Las Fig. 28A y 28B son imágenes ópticas de una parte frontal y posterior, respectivamente, de una impresión realizada con una pasta de ejemplo, que se formuló para tener una baja porosidad.

- 20 Las Fig. 29A, 29B, 29C, 29D, y 29E son gráficas de voltaje frente a densidad de corriente para pastas, que contienen cantidades crecientes de óxidos secundarios.

Las Fig. 30A, 30B, 30C, 30D, y 30E son gráficos de una prueba de envejecimiento acelerado sobre la densidad de corriente de cortocircuito normalizada ( $J_{sc}$ ), el factor de llenado normalizado (FF), el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), la eficiencia normalizada ( $\eta$ ), y la resistencia normalizada para una pasta de ejemplo cocida para duraciones cada vez mayores.

25

Las Fig. 30F, 30G, y 30H son gráficas de densidad de corriente frente a voltaje para una prueba de envejecimiento acelerado sobre pastas de ejemplo cocidas para duraciones cada vez mayores.

Las Fig. 31A, 31B, 31C, 31D, 31E muestran el impacto de la cantidad de vehículo orgánico en la pasta y las condiciones de cocción (es decir, el tiempo de mantenimiento) en la  $J_{sc}$ , el  $V_{oc}$ , el FF, la  $\eta$  y la resistencia a través de los dedos, respectivamente, cuando las partículas finas que contienen cobre modificadas en superficie en la pasta tenían un área de superficie de 1.10 m<sup>2</sup>/g.

30

Las Fig. 31F, 31G, 31H, 31I, 31J muestran el impacto de la cantidad de vehículo orgánico en la pasta y las condiciones de cocción (es decir, el tiempo de mantenimiento) en la  $J_{sc}$ , el  $V_{oc}$ , el FF, la  $\eta$  y la resistencia a través de los dedos, respectivamente, cuando las partículas finas que contienen cobre modificadas en superficie en la pasta tenían un área de superficie de 2.65 m<sup>2</sup>/g.

35

Las Fig. 31K, 31L, 31M, 31N, 31O muestran el impacto de la cantidad de vehículo orgánico en la pasta y las condiciones de cocción (es decir, el tiempo de mantenimiento) en la  $J_{sc}$ , el  $V_{oc}$ , el FF, la  $\eta$  y la resistencia a través de los dedos, respectivamente, cuando las partículas finas que contienen cobre modificadas en superficie en la pasta tenían un área de superficie de 2.65 m<sup>2</sup>/g.

40

Las Fig. 32A, 32B, 32C, 32D, 32E, y 32F son imágenes de microscopio óptico de dedos después de cocción con la Fig. 32A sin nanopartículas, la Fig. 32B relación de óxido secundario a nanopartícula de 16.75, la Fig. 32C relación de óxido secundario a nanopartícula de 8.37, la Fig. 32D relación de óxido secundario a nanopartícula de 5.58, la Fig. 32E relación de óxido secundario a nanopartícula de 4.19, la Fig. 32F relación de óxido secundario a nanopartícula de 3.35.

45

Las Fig. 33A y 33B muestran el impacto de aumentar la cantidad de fritas de vidrio en la pasta sobre el rendimiento de PV (Factor de Llenado, FF) como una función del peso impreso para pastas elaboradas utilizando polvos que contienen cobre de una contribución de área de superficie de (a) aproximadamente 0.80 y (b) 0.57 m<sup>2</sup> por gramo de pasta.

50

Las Fig. 34A, 34B, 34C, y 34D muestran el rendimiento de PV (Fig. 34A densidad de corriente de cortocircuito, Fig. 34B voltaje de circuito abierto, Fig. 34C factor de llenado, y Fig. 34D eficiencia, respectivamente) como una función de la velocidad de la cinta utilizada para cocer las celdas en un horno de cinta IR industrial.

La Fig. 35 muestra curvas de Corriente-Voltaje (IV) en condiciones oscuras e iluminadas para una pasta elaborada utilizando solo polvos finos que contienen cobre de 1.2-3.2  $\mu\text{m}$ .

5 Las Fig. 36A, 36B, y 36C muestran el impacto de utilizar partículas que contienen cobre con un área de superficie de Fig. 36A 0.51  $\text{m}^2$  por gramo de pasta, Fig. 36B 0.57  $\text{m}^2$  por gramo de pasta, y Fig. 36C 0.65  $\text{m}^2$  por gramo de pasta sobre el voltaje de circuito abierto,  $V_{oc}$ .

Las Fig. 37A y 37B muestran el efecto de las pruebas de envejecimiento acelerado a 200 °C sobre el rendimiento de PV Fig. 37A voltaje de circuito abierto y Fig. 37B pseudo factor de llenado de celdas de poli c-Si con un contacto posterior de Al BSF completo, metalizado con pastas CuBert™.

10 Las Fig. 38A y 38B muestran la eficiencia de celdas solares PERC de silicio monocristalino impresas con pastas elaboradas utilizando nanopartículas estándar de Ni/Ni/Pb con una relación Ni/Pb de 1.52 y con una relación de 0.52 y también muestran el impacto de duplicar la proporción de nanopartículas y la cantidad de aglutinante sobre el rendimiento de PV.

15 Las Fig. 39A, 39B, y 39C muestran el impacto de las condiciones de cocción sobre la resistencia a lo largo de 22 dedos de 3.2 mm de longitud impresos utilizando pastas que contienen Fig. 39A 2.05 % en peso de aglutinante, Fig. 39B 2.35 % en peso de aglutinante, y Fig. 39C 2.64 % en peso de aglutinante.

La Fig. 40 es una micrografía óptica de un dedo de acuerdo con un ejemplo.

Las Fig. 41A y 41B son imágenes de microscopio óptico de un dedo impreso a través de dos tamaños de tamiz diferentes antes de la cocción de acuerdo con un ejemplo.

#### Descripción detallada

20 Con referencia a las Fig. 1 y 2, una matriz de celdas 10 de un panel solar (no mostrado) incluye una pluralidad de celdas solares 12. Aunque no se muestra en la Fig. 1, la matriz de celdas 10 puede ser un paquete de componentes que incluye una lámina frontal, una lámina posterior, y capas encapsulantes (por ejemplo, acetato de etileno vinilo). Un sustrato de silicio se encuentra entre la lámina frontal y la lámina posterior entre las capas encapsulantes. Se necesitan interconexiones para conectar eléctricamente las celdas 12 dentro de la matriz 10 entre sí. Estos componentes se pueden encerrar dentro de un marco (no mostrado). El número de celdas 12 dentro de la matriz 10 puede variar del que se muestra. Por ejemplo, los paneles solares pueden incluir sesenta celdas o más. Otros recuentos de celdas comunes son 72 y 90. Pero, las realizaciones de la invención no se limitan a ningún número de celdas solares 12 en la matriz de celdas 10.

30 Como se describe en el presente documento, una o más de las celdas 12 pueden incluir uno o más conductores eléctricos (es decir, electrodos) que contienen cobre. La mayor proporción de los conductores metálicos puede ser cobre y la proporción restante puede ser de otros metales y/o materiales que contienen metal. En una realización, una o más de las celdas solares 12 están libres de plata. Ventajosamente, las celdas solares 12 se pueden producir de una manera rentable ya que los conductores que contienen cobre reemplazan a los conductores de plata. Además, como se describe en el presente documento, los conductores que contienen  
35 cobre se producen a partir de una pasta que contiene cobre en un proceso de metalización. Como ventaja adicional, las pastas de la presente invención se pueden sustituir en procesos que actualmente utilizan pastas que contienen plata, tales como los procesos de fabricación de celdas/paneles solares. Como se apreciará, esto elimina la necesidad de grandes inversiones de capital observadas con las técnicas de galvanoplastia de cobre mientras que proporciona un proceso rentable para producir una celda solar que tiene electrodos predominantemente de cobre y en la que está ausente la plata.  
40

Con referencia a las Fig. 2 y 3, la celda solar 12 incluye un sustrato semiconductor u oblea 14. La oblea 14 es silicio monocristalino. Sin embargo, las realizaciones de la invención son igualmente aplicables a sustratos de silicio policristalino así como a otros sustratos y películas semiconductoras. Con referencia a la Fig. 3, la oblea 14 puede incluir una región de silicio dopado de tipo n 16 adyacente a una región de silicio dopado de tipo p 18 para formar una unión p-n. Otras arquitecturas pueden incluir una inversión de las regiones dopadas p y n y la incorporación de regiones dopadas localizadas. La combinación de las regiones 16 y 18 permite la separación de electrones de los agujeros cuando el silicio es golpeado por fotones de luz. Un recubrimiento antirreflectante 20 cubre la región de silicio dopado del tipo n 16 y define una superficie frontal 22 de la celda solar 12. A modo de ejemplo, el recubrimiento antirreflectante 20 puede ser nitruro de silicio (SiN). El recubrimiento antirreflectante 20 reduce la cantidad de reflexión de la luz incidente (mostrada por las flechas 24 en la Fig. 3) desde la superficie frontal 22 y, por lo tanto, aumenta la porción de la luz incidente 24 que incide en la oblea 14. El recubrimiento antirreflectante 20 también ayuda a pasivar la superficie de la oblea de silicio 14, lo que reduce las pérdidas por recombinación. Esto mejora la eficiencia eléctrica de la celda solar 12.  
45  
50

Una pluralidad de conductores eléctricos 26, denominados como dedos, están expuestos en la superficie frontal 22 de la celda solar 12. Como se muestra en la Fig. 3, los dedos 26 penetran el recubrimiento antirreflectante 20 y están en contacto eléctrico con la oblea 14, y particularmente con la región de silicio dopado de tipo n 16. Un conductor posterior 30 está en contacto eléctrico con la región dopada de tipo p 18 de la oblea 14 opuesta  
55

a los dedos 26. Los conductores 26 y 30 conducen la corriente producida por los fotones de luz que inciden en la oblea 14 para generar finalmente electricidad. De acuerdo con realizaciones de la invención, uno o más de los dedos 26 y/o el conductor posterior 30 pueden contener cobre y, además, a este respecto, pueden estar libres de plata. Los dedos 26 elaborados como se describe en el presente documento tienen una conductividad que es de 2 a 10 veces menos conductiva que el cobre metálico en masa. La resistividad de los dedos es el recíproco de su conductividad. El conductor posterior 30 se puede formar de aluminio u otro conductor eléctrico, que tiene un grosor en el rango de 10  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Como se describió anteriormente, a modo de ejemplo, los dedos 26 se pueden formar a partir de una pasta que contiene cobre y de este modo reemplazar las pastas que contienen plata en la fabricación de la celda solar 12.

A este respecto y con referencia ahora a las Fig. 4, 5, y 6, una pasta que contiene cobre 32 (mostrada en la Fig. 4) de acuerdo con una realización de la invención se coloca sobre la superficie frontal 22 de un sustrato 40. La pasta que contiene cobre 32 se puede serigrafar sobre el sustrato 40 o dispensar por otro método. Como se muestra, el sustrato 40 incluye el recubrimiento antirreflectante 20 y la oblea 14. Cuando el conductor posterior 30 está elaborado de aluminio, puede estar ya presente (como se muestra) o se puede formar durante un proceso de producción de los dedos 26. Durante la fabricación, el sustrato 40, el recubrimiento antirreflectante 20, la oblea 14, el conductor posterior 30, y la pasta 32 se utilizan o depositan para producir la celda 12 mostrada en la Fig. 2.

Durante la impresión sobre el sustrato 40, y con referencia a la Fig. 4, la pasta 32 que contiene cobre define un cuerpo alargado (por ejemplo, una línea) que tiene una altura, un ancho, y una longitud sobre el sustrato 40. El cuerpo alargado se transforma en un dedo durante la cocción de la pasta 32, que se describe a continuación. Para ello, la pasta 32 incluye una pluralidad de partículas 42 contenidas en un vehículo orgánico 44. Las propiedades reológicas de la pasta 32 se pueden ajustar al cambiar la composición del vehículo orgánico 44 y/o las partículas 42 para permitir que la pasta 32 se dispense a través de un proceso de serigrafía (por ejemplo, similar al utilizado para serigrafar una pasta que contiene plata sobre obleas de silicio) o mediante otro método. Las propiedades reológicas de la pasta 32 son suficientes para permitir que la pasta 32 se dispense al mismo tiempo que permite que la pasta 32 mantenga un patrón de dispensación y no se deslice por el sustrato 40; permitiendo de esta manera que los dedos mantengan una alta relación de aspecto (altura de los dedos/ancho de los dedos).

Solo a modo de ejemplo, y sin limitación, el vehículo orgánico 44 puede ser una mezcla de aglutinantes orgánicos junto con uno o más solventes, dispersantes, modificadores de la viscosidad y/o modificadores de la tensión superficial. Los aglutinantes de ejemplo incluyen polivinilpirrolidona (PVP), etilcelulosa, y monosacáridos, tales como la fructosa. Los solventes de ejemplo incluyen alcoholes, alcoholes de éster, y glicoles, tales como propilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, alcohol de éster Texanol™, así como alcoholes de éter y glicoles, tales como dietilenglicol y trietilenglicoles, además de agua. Los modificadores de viscosidad y tensión superficial de ejemplo incluyen DISPERBYK® 111, DISPERBYK® 180, DISPERBYK® 190, RHODAFAC® RE-610, y estearato de sodio, por nombrar solo algunos. El volumen del vehículo orgánico 44 en la pasta 32 y la proporción de cada tipo de partícula 42 se pueden ajustar para cumplir con una especificación reológica deseada (por ejemplo, viscosidad). En general, la pasta 32 puede comprender solo un pequeño porcentaje en peso del vehículo orgánico 44. A modo de ejemplo, la pasta 32 incluye el vehículo orgánico 44 en un rango desde 1 % en peso hasta 15 % en peso.

La pasta que contiene cobre 32 es una mezcla de partículas de diferente composición. Es decir, la pasta 32 puede ser una mezcla de polvos que proporcionan todas las partículas 42. Cada uno de los polvos puede incluir partículas 42 que tienen diferente composición, tamaño de partícula, y/o conformación de partícula.

En una realización, la pasta que contiene cobre 32 incluye una pluralidad de partículas que contienen cobre 46 que forman la porción más grande en volumen de las partículas 42 en la pasta 32. Las partículas que contienen cobre 46 pueden formar la mayoría del volumen de los dedos 26. Con la constitución de las partículas 42, después de la cocción, los dedos 26 son capaces de proporcionar conductividad eléctrica, a través de cobre metálico o metal que contiene cobre, suficiente para promover un rendimiento eficiente de la celda solar. A modo de ejemplo, las partículas que contienen cobre 46 pueden ser cobre metálico y formar desde 48 % en volumen hasta 88 % en volumen de los sólidos en la pasta 32. Esto se puede traducir en al menos 80 % en peso de metal de cobre en la pasta 32 antes del secado. El rango de metal de cobre en la pasta 32 puede ser desde 62 % en peso hasta 98 % en peso. Aunque las partículas que contienen cobre 46 se describen con referencia al cobre metálico, las partículas que contienen cobre 46 no se limitan al cobre metálico, que puede incluir elementos de impurezas menores. Las partículas que contienen cobre 46 pueden ser partículas de una aleación que contiene cobre o partículas no metálicas que contienen cobre (por ejemplo, óxido) capaces de reducirse a cobre o a una aleación que contiene cobre. Las aleaciones que contienen cobre son aquellas que contienen cobre como su componente principal, por ejemplo, bronce (una aleación de cobre y estaño) y latón (una aleación de cobre y zinc). Como ejemplos adicionales, las aleaciones de cobre pueden incluir cobre en combinación con otros elementos metálicos que incluyen níquel, aluminio, y/o plomo. También se contemplan las aleaciones de cobre y fósforo. Las partículas que contienen cobre 46 pueden ser una mezcla de dos o más de cobre metálico, aleación que contiene cobre, y material que contiene cobre no metálico.

Las partículas que contienen cobre 46 se proporcionan en la pasta 32 mediante un polvo que se describe mediante una distribución de tamaño de partícula. A modo de ejemplo, una distribución de tamaño de partícula para un polvo de cobre puede incluir partículas en un rango de tamaño desde 10  $\mu\text{m}$  hasta 22  $\mu\text{m}$ . Es decir, el polvo contiene partículas de un tamaño desde 10  $\mu\text{m}$  hasta 22  $\mu\text{m}$  con un tamaño de partícula promedio en el rango. A modo de ejemplo adicional, una distribución de tamaño de partícula más estrecha de partículas que contienen cobre 46 incluye partículas que varían de tamaño desde 10  $\mu\text{m}$  hasta 20  $\mu\text{m}$ . Otros ejemplos de ejemplo incluyen distribuciones de tamaño de partícula progresivamente más estrechas, distribuciones de tamaño de partícula con partículas en el rango de 7.5  $\mu\text{m}$  a 14.7  $\mu\text{m}$  (estas son  $D_{10}$  y  $D_{90}$ , respectivamente), 1.8  $\mu\text{m}$  a 7.7  $\mu\text{m}$  (estas son  $D_{10}$  y  $D_{90}$ , respectivamente), 1.2  $\mu\text{m}$  a 3.2  $\mu\text{m}$  (estas son  $D_{10}$  y  $D_{90}$ , respectivamente), o 0.2  $\mu\text{m}$  a 1.6  $\mu\text{m}$  (estas son  $D_{10}$  y  $D_{90}$ , respectivamente). Las partículas que contienen cobre 46 pueden ser partículas de un polvo que tiene una distribución de tamaño de partícula (por ejemplo, una de las distribuciones de ejemplo anteriores), o una mezcla de múltiples polvos diferentes de tal manera que hay múltiples distribuciones de tamaño de partícula distintas mezcladas en la pasta 32. La distribución de tamaño de partícula se correlaciona con el área de superficie por unidad de peso del polvo. Por lo tanto, a medida que la distribución del tamaño de partícula se desplaza hacia partículas más pequeñas, el área de superficie por gramo del polvo aumenta.

Por ejemplo, un polvo de partículas gruesas que contienen cobre 46 se puede mezclar con un polvo de partículas finas que contienen cobre 46. El polvo que contiene cobre fino 46 puede rellenar los intersticios entre las partículas más grandes que contienen cobre 46 en la pasta 32. Esto da como resultado una distribución de tamaño de partícula bimodal de partículas que contienen cobre 46 en la pasta 32 y puede maximizar el volumen de cobre en la pasta 32. De esta manera, las combinaciones de dos o más de las distribuciones de tamaño de partícula identificadas anteriormente se pueden mezclar juntas para ajustar el porcentaje de volumen de cobre en la pasta 32 para que esté dentro de un rango deseado. Para una mezcla binaria, la relación de polvos que contienen cobre de diferentes tamaños en peso puede variar desde 60 % en peso de grueso - 40 % en peso de fino a 90 % en peso de grueso - 10 % en peso de fino. Por ejemplo, un polvo de cobre grueso que tiene una distribución de tamaño de partícula con un rango de tamaño de partícula desde 10  $\mu\text{m}$  hasta 20  $\mu\text{m}$  se puede mezclar con un polvo de cobre fino que tiene una distribución de tamaño de partícula con un rango de 1.2  $\mu\text{m}$  a 3.2  $\mu\text{m}$  en una relación de 90 % en peso de grueso a 10 % en peso de fino. Son posibles otras relaciones de dos o más polvos de cobre, por ejemplo, un polvo de cobre grueso que tiene una distribución de tamaño de partícula con un rango de tamaños de partículas desde 7.5  $\mu\text{m}$  hasta 14.7  $\mu\text{m}$  se puede mezclar con un polvo de cobre fino que tiene una distribución de tamaño de partícula con un rango de tamaños de partículas desde 1.2  $\mu\text{m}$  hasta 3.2  $\mu\text{m}$  en una relación de 70 % en peso de grueso a 30 % en peso de fino. Como un ejemplo de cuatro polvos diferentes que contienen cobre, se mezcla una distribución de tamaño de partícula con un rango de tamaños de partícula desde 10  $\mu\text{m}$  hasta 22  $\mu\text{m}$  con otros tres polvos que contienen cobre que tienen distribuciones de tamaño de partícula con rangos desde 7.5  $\mu\text{m}$  hasta 14.7  $\mu\text{m}$ , desde 1.8  $\mu\text{m}$  hasta 7.7  $\mu\text{m}$  y desde 1.2  $\mu\text{m}$  hasta 3.2  $\mu\text{m}$  en una relación de peso de 37 a 21 a 12 a 30, respectivamente. Los polvos que contienen cobre de acuerdo con las realizaciones de la invención están disponibles comercialmente de Bean Town (hojuelas de cobre), Chemical Store (ítem Cu112SP), ACUInternational (ítems 610 y 603) y Ames Goldsmith (ítem C1-2000).

Se apreciará que la pasta que contiene cobre 32 en la Fig. 4 es una representación esquemática. Aunque las partículas 42 dentro de la pasta 32 se muestran con una morfología esférica, las realizaciones de la invención no se limitan a que ninguna de las partículas sea esférica. Son posibles otras morfologías de partículas, a saber cómo hojuelas, aciculares, facetadas, dendríticas, esponjosas, redondeadas, porosas, oblongas, de alambre, y decoradas, por nombrar solo algunas.

Con referencia a la Fig. 4, la pasta 32 incluye otras partículas 42 que difieren en al menos la composición de las partículas que contienen cobre 46. En la realización de ejemplo, las otras partículas 42 en la pasta 32 incluyen nanopartículas 50. Las nanopartículas 50 son cada una un objeto discreto donde las tres dimensiones son iguales o menores que 100 nm. Las nanopartículas 50 pueden formar aglomerados o agregados en cuyo caso el aglomerado o agregado puede medir hasta 1  $\mu\text{m}$  en cada dirección ortogonal. En una realización, las nanopartículas 50 son metales, óxidos de metal, y/o hidróxidos de metal de uno o más de níquel (Ni), cobre (Cu), plomo (Pb), cobalto (Co), manganeso (Mn), y plata (Ag). Solo a modo de ejemplo, las nanopartículas de elementos mixtos pueden incluir Cu, Ni, y Pb; Ni, Ni, y Pb; o Mn, Mn, y Pb. Por ejemplo, las nanopartículas 50 incluyen nanopartículas de óxidos mezclados de Cu/Ni/Pb, nanopartículas de Cu-Ag/Ni/Pb, óxidos mezclados de nanopartículas de Co/Co/Pb, óxidos mezclados de nanopartículas de Ni-Co/Ni/Pb, óxidos mezclados de nanopartículas de Ni-Ag/Ni/Pb, y óxidos mezclados de nanopartículas de Mn/Mn/Pb. Como se describe a continuación, cada metal en la notación A/B/C (por ejemplo, Cu/Ni/Pb) se puede proporcionar por una sal de metal de tal manera que se sintetice una nanopartícula de Ni/Ni/Pb y el Ni sea proporcionado por dos sales diferentes que contienen níquel. Esos metales se pueden oxidar durante la síntesis. Las nanopartículas 50 pueden estar dopadas con uno o más de fósforo (P), cloruro (Cl), y boro (B), lo que se puede deber al proceso mediante el cual se sintetizan las nanopartículas 50. A continuación se describe un proceso de ejemplo para elaborar las nanopartículas 50 con referencia a las Fig. 7A y 7B.

Las nanopartículas 50 se incluyen en la pasta 32 en una cantidad suficiente para reducir o eliminar la oxidación del cobre metálico o aleación de cobre ya sea en la pasta 32 o formada durante la fabricación de la celda solar

12, descrita más adelante, mientras que también se reduce la difusión de cobre en la oblea 14 durante el uso de la celda solar 12. Las nanopartículas 50 también pueden permitir el grabado del recubrimiento antirreflectante 20 y permitir una conexión eléctrica del cobre con la oblea 14. La reducción en la difusión de cobre puede ser mediante la formación de una barrera entre el cobre de los dedos 26 y la oblea 14 durante la fabricación. Sin estar limitados por ninguna teoría, se considera que las nanopartículas 50 participan en la formación de la barrera de tal manera que los elementos de las nanopartículas 50 forman una interfaz entre el silicio de la oblea 14 y el cobre de las partículas que contienen cobre 46. A modo de ejemplo, las nanopartículas 50 pueden estar presentes en una cantidad de hasta el 17 % en peso en la pasta 32. Y, como ejemplos adicionales, las nanopartículas 50 pueden estar presentes en una cantidad detectable de hasta el 5 % en peso; una cantidad detectable de hasta el 3 % en peso; desde aproximadamente el 0.2 % en peso (o cerca de un límite inferior de detección) hasta el 3 % en peso; o desde aproximadamente el 0.2 % en peso hasta el 5 % en peso en la pasta 32. También se contemplan mezclas de diferentes nanopartículas con el peso total de la mezcla dentro de los rangos anteriores. Por ejemplo, una mezcla de nanopartículas 50 puede ser 50 % en peso de nanopartículas de Ni/Ni/Pb y 50 % en peso de nanopartículas de Cu/Ni/Pb.

Como se muestra en las Fig. 4 y 5, las partículas que contienen cobre 46 se pueden modificar en la superficie. En una realización, las partículas 46 están recubiertas con partículas más pequeñas 56 que rodean al menos porciones de cada partícula individual que contiene cobre 46. Las partículas que contienen cobre 46 están, en esencia, incrustadas con partículas más pequeñas 56. Las partículas 56 pueden cubrir la totalidad de cada partícula 46. Sin embargo, las partículas 56 pueden cubrir solo parches de cada superficie de la partícula 46 y, por lo tanto, las partículas 56 no se pueden distribuir uniformemente sobre la superficie de cada partícula 46. En esa disposición, el área descubierta de la partícula 46 se deja expuesta dentro de la pasta 32. Esta configuración de partículas más pequeñas que cubren partículas más grandes da como resultado un aumento en el área de superficie medida desde el área de superficie de las partículas sin recubrimiento 46 hasta un área de superficie de partículas de cobre 46 recubiertas con partículas 56. El área de superficie puede aumentar hasta en un 20 %. A modo de ejemplo, las partículas de cobre sin recubrimiento que tienen un área de superficie de 0.6 m<sup>2</sup>/g se pueden modificar para que tengan un área de superficie de al menos 0.83 m<sup>2</sup>/g. Como un ejemplo adicional, las partículas que contienen cobre 46 se pueden modificar para que tengan un área de superficie en el rango de 0.83 m<sup>2</sup>/g a 1.61 m<sup>2</sup>/g. En una realización, el aumento del área de superficie es del 1.5 %. Por lo tanto, como un ejemplo, un rango para el aumento en el área de superficie es desde 1.5 % hasta 20 %. Sin embargo, la modificación de la superficie también puede producir un aumento del área de superficie de hasta el 3,000 % sobre el área de superficie de una partícula sin recubrimiento 46. El área de superficie se puede medir mediante el método BET. El área de superficie se midió utilizando el Analizador de Área de Superficie Micromeritics® Gemini VII Series 2390. Las partículas que contienen cobre 46 y las nanopartículas 50 se desgasificaron en el sistema Micromeritics® FlowPrep 060 bajo un flujo de gas inerte (nitrógeno, N<sub>2</sub>) a 160 °C durante 2 horas. El procedimiento de desgasificación hace que los contaminantes, tales como el agua, se desorban de la superficie de los polvos, y el gas lo elimina del tubo de muestra. La unidad Gemini utiliza la fisiorción de N<sub>2</sub> para medir las isotermas de adsorción de los polvos. Las mediciones multipunto de las isotermas se utilizan para calcular el área de superficie de los polvos utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller. El control del área de superficie de las partículas que contienen cobre 46 puede controlar la formación de una interfaz entre el dedo 26 y la oblea 14.

Las partículas que contienen cobre 46 se pueden recubrir con partículas 56 de acuerdo con un proceso mostrado en la Fig. 9A. Las partículas 56 pueden ser metálicas u óxidos/hidróxidos de varios metales. A modo de ejemplo, las partículas 56 pueden ser de cobre metálico y/u óxidos/hidróxidos de al menos uno de cobre (Cu), níquel (Ni), y manganeso (Mn). Las partículas 56 pueden estar dopadas con fósforo (P) debido al proceso por el cual se sintetizan, descrito a continuación. Las partículas 56 se pueden nuclear y hacer crecer sobre las superficies de las partículas que contienen cobre 46. Como tal, las partículas 56 pueden estar unidas al menos débilmente a las superficies de cada una de las partículas que contienen cobre 46. Las realizaciones de la invención no se limitan a la unión entre las partículas 56 y cualquier otra partícula en la pasta 32. Al estar ubicadas en la superficie, las partículas 56 están posicionadas para proteger las partículas que contienen cobre 46 de la oxidación u otra reacción no deseada durante la fabricación. Los constituyentes de las partículas 56 pueden formar al menos una porción de una interfaz entre el dedo 26 y la oblea 14.

Con referencia continua a la Fig. 4, la pasta 32 incluye partículas de óxido secundario 52. De manera similar a las partículas 56, las partículas de óxido secundario 52 también pueden participar en la reducción o inhibición de la oxidación del cobre en las partículas que contienen cobre 46 mientras permiten el grabado del recubrimiento antirreflectante 20. Las partículas de óxido secundario 52 permiten de esta manera una conexión eléctrica entre el cobre de los dedos 26 y la oblea 14 durante la fabricación, descrita a continuación. Además de eso o como una alternativa, las partículas de óxido secundario 52 pueden ayudar a formar la interfaz entre el cobre en el dedo 26 y el silicio en la oblea 14 para evitar la difusión del cobre en el silicio durante el uso de la celda solar 12. Las partículas de óxido secundario 52 se pueden reducir a su metal constituyente durante el calentamiento y pueden entonces ser capaces de reducir al menos las nanopartículas de óxido/hidróxido 50 y/o los óxidos/hidróxidos de las partículas 56. Además, las partículas de óxido secundario 52 solas o en combinación con una o ambas nanopartículas 50 y las partículas 56 pueden formar un auxiliar de sinterización líquida durante la fabricación de la celda solar 12. La sinterización en fase líquida es una técnica utilizada en la

sinterización de aleaciones y composites. En un composite que contiene dos materiales, el material secundario tendrá un punto de fusión más bajo que el primero. En consecuencia, este material se fundirá a la temperatura de procesamiento dada, mientras que el otro permanece sólido. Cuando el material primario es soluble en la fase líquida, el líquido humedecerá las partículas y, en una estructura compacta, creará fuerzas capilares que unen las partículas. Además, el líquido permite mayores tasas de difusión lo que ayuda a una sinterización más rápida y a temperaturas de procesamiento más bajas. La relación de las nanopartículas 50 con las partículas de óxido secundario 52 con las partículas 56 en la pasta 32 puede controlar al menos parcialmente el proceso de grabado entre la pasta 32 y el recubrimiento antirreflectante 20 durante la cocción.

Con respecto a la reducción de óxidos en la pasta 32, las partículas de óxido secundario 52 pueden ser uno o más óxidos de metal que tienen una Energía Libre de Formación de Gibbs más negativa que al menos uno de los óxidos de las nanopartículas 50 y óxidos de las partículas 56. A modo de ejemplo, las partículas de óxido secundario 52 pueden tener una Energía Libre de Formación de Gibbs negativa mayor que al menos uno de óxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ), óxido de plomo ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ), u óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) a las temperaturas a las que se calientan la oblea 14 y la pasta 32 durante la fabricación. En una realización, las partículas de óxido secundario 52 son partículas de óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Otras partículas de óxido secundario 52 incluyen, pero no se limitan a, óxido de estaño ( $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ), óxido de telurio ( $\text{TeO}$ ), óxido de manganeso ( $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ), óxidos de fósforo ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{PO}_2$ ), óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El uso de estos óxidos para reducir otros óxidos en la pasta 32 puede depender del estado de oxidación de las partículas de óxido secundario 52, la temperatura del punto de fusión de las partículas de óxido secundario 52, la temperatura de procesamiento y la presión parcial de un entorno reductor que rodea a las partículas de óxido secundario 52. Además, las partículas de óxido secundario 52 pueden incluir partículas de fritas, tales como vidrios de silicato que contienen plomo u otros vidrios que contienen metal que contienen uno o más componentes de óxido que tienen una Energía Libre de Formación de Gibbs más negativa que al menos uno de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$ , y  $\text{NiO}$ . Las partículas de fritas de ejemplo incluyen vidrios de borato, tales como el vidrio  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ , y vidrios de silicato, tales como el vidrio  $\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La pasta 32 puede incluir desde 1 % en peso hasta 15 % en peso de las partículas de óxido secundario 52. Las partículas de óxido secundario 52 pueden tener un área de superficie en un rango de  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Una relación de partículas de óxido secundario 52 a las nanopartículas 50 puede determinar la cantidad de óxido reducido y/o la cantidad de ayuda de sinterización que se desarrolla durante el calentamiento. En una realización, una relación de partículas de óxido secundario 52 a nanopartículas 50 está en un rango de 0.50 a 16.96 en peso. En otra realización, una relación de partículas de óxido secundario 52 con nanopartículas que contienen óxido de metal está en un rango de 1.50 a 3.51 en peso. Como se utiliza en el presente documento, "que consiste esencialmente en" significa que no se agregan intencionalmente otros elementos o partículas a la pasta. Sin embargo, se contempla el contenido de impurezas de otros elementos en la forma de óxido o metálica de los polvos o del proceso de fabricación.

Con referencia a las Fig. 4 y 5, una vez que se dispensa la pasta 32, el sustrato 40 y la pasta 32 se exponen a temperaturas desde  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  o, más específicamente, desde  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  para secado. Durante el secado, al menos parte del vehículo orgánico 44 se elimina de la pasta 32. Esto se muestra esquemáticamente en la Fig. 5 por las flechas 54.

Después del secado, las partículas 42 de la pasta 32 se cuecen en un proceso de metalización para producir los dedos 26 y/o el conductor posterior 30. En una realización, la fabricación de la celda solar 12, que incluye el secado y la cocción, se completa en Aire. Es decir, la atmósfera durante el secado y la cocción no se controla ni modifica mediante la adición de gases inertes o reductores. Durante la cocción, las partículas 42 se exponen a temperaturas desde  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $930 \text{ }^\circ\text{C}$  en el aire durante desde 0.8 s hasta 10 s dependiendo del perfil de temperatura del horno, la velocidad de la cinta y la composición de la pasta 32. A estas temperaturas y tiempos, en una realización, al menos uno de los aglutinantes orgánicos restantes del vehículo orgánico 44 se descompone y forma un entorno reductor localizado alrededor de las partículas 42. Se considera que este entorno reduce las partículas de óxido secundario 52. La reducción de al menos algunas de las partículas de óxido secundario 52 produce al menos un metal a partir de la partícula de óxido secundario 52. Por ejemplo, se considera que la composición del vehículo orgánico 44 reduce el óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) a antimonio metálico ( $\text{Sb}$ ). Como ejemplo adicional, el vehículo orgánico 44 también puede reducir el óxido de plomo a plomo ( $\text{Pb}$ ).

A su vez, el metal de la partícula de óxido secundario 52 reduce al menos algunas de las nanopartículas 50 y/o las partículas 56 en las partículas que contienen cobre 46. Continuando el ejemplo con  $\text{Sb}$ , el  $\text{Sb}$  metálico generado reduce los óxidos de las nanopartículas 50 y de las partículas 56. Cuando está presente  $\text{PbO}$ , el  $\text{Sb}$  metálico puede generar  $\text{Pb}$  mediante la reducción de  $\text{PbO}$ , y el  $\text{Pb}$  puede ayudar en la reducción de óxido de cobre. Por lo tanto, por las características de las partículas 42 en la pasta 32, se puede precipitar una reacción de reducción de tipo cascada por descomposición del vehículo orgánico 44. En esa cascada de reducción, un óxido se reduce a metal. Ese metal a su vez reduce otro óxido en la mezcla de partículas 42. Dependiendo de la temperatura; la composición y el volumen de las nanopartículas 50, las partículas de óxido secundario 52, y las partículas 56; y la proporción del vehículo orgánico 44 en la pasta 32, la reacción de reducción en cascada puede reducir todos los óxidos en la pasta 32 a sus metales constituyentes. Esto puede incluir cualquier óxido

de cobre presente en la pasta 32. En ese caso, una pasta que contiene una gran porción de óxidos de metal, contiene un composite de diferentes metales.

A las temperaturas a las que las partículas 42 se exponen durante la cocción, la reducción de las nanopartículas 50 y las partículas de óxido secundario 52 pueden formar un auxiliar de sinterización líquido y pueden reducir y/o recubrir las partículas que contienen cobre 46. El metal de las nanopartículas 50 y las partículas de óxido secundario 52 pueden reaccionar con el recubrimiento antirreflectante 20. Se considera que esta combinación de partículas produce un agente de grabado.

Como se muestra en las Fig. 5 y 6, durante la cocción, las partículas 42 se sinterizan para formar el dedo 26 que tiene un ancho,  $W_1$ , y una altura,  $H_1$ . Generalmente, estas dimensiones son menores que un ancho,  $W_2$ , y una altura,  $H_2$ , correspondientes de la pasta 32 (véase la Fig. 4) después de la dispensación, que se muestra, por ejemplo, en la Fig. 4. Después de la cocción/sinterización, el ancho  $W_2$  de la pasta 32 se encoge hasta el ancho,  $W_1$ , del dedo 26. También, la altura  $H_2$  de la pasta 32 se reduce desde la cocción/sinterización hasta  $H_1$ . La reducción de la altura se debe, al menos en parte, a la reacción/grabado del recubrimiento antirreflectante 20, como se describe más adelante. Las dimensiones, por ejemplo,  $H_1$  y  $W_1$ , están controladas por factores que incluyen, por ejemplo, si se serigrafía, (i) la configuración de la impresora (por ejemplo, la presión y velocidad de la escobilla de goma), (ii) la reología y composición de la pasta, (iii) los parámetros de tamiz (por ejemplo, el tamaño de la abertura), y (iv) las condiciones de cocción.

Si bien la pasta 32 incluye inicialmente partículas de óxido 50 y 52, el dedo 26 es metálico ya que algunas o todas las partículas de óxido se reducen durante la cocción de la pasta 32. El dedo 26 puede estar libre de óxidos internos, excepto que la superficie exterior, expuesta al aire del dedo 26 puede formar un óxido nativo (por ejemplo,  $\text{CuO}$  y/o  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , etc.) cuando se expone al aire. Durante la sinterización, las partículas y los productos de reacción, en particular el metal de las nanopartículas 50 y el metal de las partículas de óxido secundario 52 junto con las partículas que contienen cobre 46, penetran en el recubrimiento antirreflectante 20. Durante la sinterización, los metales, las nanopartículas 50, y/o las partículas de óxido secundario 52 y/o los metales de esas partículas de óxido entran en contacto con el recubrimiento antirreflectante 20 y pueden producir productos de reacción del metal y el material del recubrimiento 20. Por ejemplo, cuando el recubrimiento antirreflectante 20 es  $\text{SiN}$ , los productos de reacción pueden incluir siliciuros de metal y/o nitruros de metal. Estos productos de reacción pueden formar una interfaz 58 (generalmente indicada en la Fig. 6) entre el cobre o los granos que contienen cobre del dedo 26 y la oblea 14 y pueden incluir un siliciuro. Después de penetrar el recubrimiento antirreflejo 20, un composite de metal de las partículas de óxido 50, 52, y 56 y partículas que contienen cobre 46 que finalmente forman el dedo 26 entran en comunicación eléctrica con la región de tipo n 16 de la oblea 14. La interfaz 58 puede evitar que el cobre se difunda en el silicio de la oblea 14 durante la fabricación y uso de la celda solar 12. La interfaz 58 puede formar un borde entre el cobre o los granos que contienen cobre y el silicio de la oblea. La composición de los bordes de grano en la interfaz 58 puede incluir plomo, níquel, cobre, cobalto, manganeso, antimonio, telurio, y bismuto y/u otro metal que se encuentre en las nanopartículas 50 o las partículas de óxido secundarias 52. En una realización, el conductor posterior 30 (por ejemplo, aluminio) se cuece en aire junto con la pasta 32. De este modo, tanto los dedos 26 como el conductor posterior 30 se pueden cocer simultáneamente o por separado. Se observa que a medida que se reduce el ancho objetivo,  $W_1$ , del dedo 26, se puede reducir el área de superficie de las partículas que contienen cobre.

Como se describe con referencia a la Fig. 4, la pasta 32 incluye numerosas partículas 42. Cada una de estas partículas se puede sintetizar antes de su introducción en el vehículo orgánico 44. Como un ejemplo, las nanopartículas 50 se pueden sintetizar a partir de varias sales de metal. Las Fig. 7A y 7B ilustran diagramas de flujo de ejemplo para la síntesis de las nanopartículas 50 que se pueden incluir en la pasta 32.

En el proceso de ejemplo ilustrado en la Fig. 7A, se sintetizan nanopartículas de  $\text{Cu/Ni/Pb}$  50. Como se muestra, en un reactor 60, se agrega y se agita una primera corriente acuosa 62 de nitrato de cobre e hidróxido de amonio. El hidróxido de amonio hace que se precipiten el hidróxido de cobre y un complejo de amoniaco metálico. Se agrega una segunda corriente 64 de una dispersión acuosa de borohidruro de sodio al reactor 60 a una tasa predeterminada y se agita la solución. La reacción produce nanopartículas de óxido/hidróxido de cobre 50.

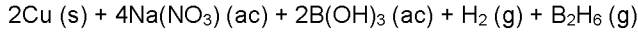
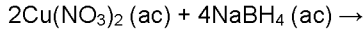
Cuando se desean recubrimientos adicionales sobre un núcleo de óxido/hidróxido de cobre, se agregan corrientes adicionales al reactor 60 que contienen las nanopartículas de óxido/hidróxido de cobre. Por ejemplo, cuando se desea un recubrimiento de óxido de níquel sobre las nanopartículas de óxido/hidróxido de cobre, se agrega una tercera corriente 66 de cloruro de níquel acuoso y borohidruro de sodio acuoso al reactor 60 y se agita. Esto recubre las nanopartículas de óxido/hidróxido de cobre con una capa de óxido de níquel. Una tercera capa de óxido/hidróxido de plomo se recubre sobre la capa de óxido de níquel mediante la adición de una cuarta corriente 68 de nitrato de plomo acuoso al reactor 60. Esto produce un recubrimiento de óxido/hidróxido de plomo sobre el óxido de níquel.

Las siguientes son las posibles reacciones y reacciones secundarias que ocurren durante la síntesis ilustrada en la Fig. 7A.

## ES 3 002 082 T3

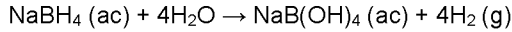
Ecuación 1.

Reacción estequiométrica primaria que ocurre en un Reactor.



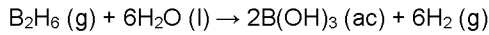
5 Ecuación 2.

Se supone que el exceso de  $\text{NaBH}_4$  reacciona con  $\text{H}_2\text{O}$ . En un proceso, se utilizan cantidades menores de las estequiométricas.



Ecuación 3.

10 Se supone que  $\text{B}_2\text{H}_6$  reacciona completamente con  $\text{H}_2\text{O}$  y todo el  $\text{Cu}$  se reduce a  $\text{Cu}_2\text{O}$  con la adición de  $\text{NiCl}_2$ .



Ecuación 4.

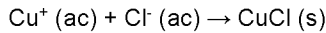
Ecuación 4a.

El  $\text{Cu}$  tiene una naturaleza de multivalencia, por lo que puede reaccionar con iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

15  $\text{Cu} (\text{s}) + \text{Cu}^{2+} (\text{ac}) \rightarrow 2\text{Cu}^+ (\text{ac})$

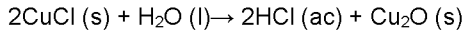
Ecuación 4b.

El  $\text{Cu}^+$  puede reaccionar con iones  $\text{Cl}^-$ .



Ecuación 4c.

20 El  $\text{CuCl}$  puede formar  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



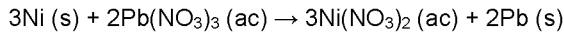
Ecuación 5.

El  $\text{NiCl}_2$  reacciona con  $\text{NaBH}_4$  para recubrir las partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con  $\text{Ni}$ .



25 Ecuación 6.

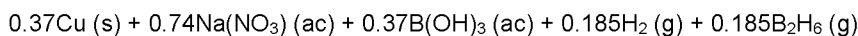
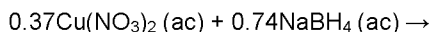
Se produce una reacción de sustitución cuando se agrega  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3$ .



30 Tanto las capas de  $\text{Ni}$  como de  $\text{Pb}$  se pueden oxidar a  $\text{NiO}$  y  $\text{PbO}$ . Se pueden utilizar cantidades menores que las estequiométricas en la reacción. Si es así, se supone que  $\text{NaBH}_4$  se convierte en el factor limitante, y la Ecuación 1 se convierte en la Ecuación 7, y la Ecuación 5 se convierte en la Ecuación 8.

Ecuación 7.

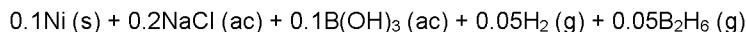
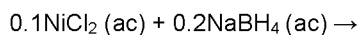
Reacción no estequiométrica que ocurre en un Reactor Discontinuo.



35 El balance de masas también supone que no hay exceso de  $\text{NaBH}_4$  que reaccione con  $\text{H}_2\text{O}$ . Se supone que no se produce la reacción de la Ecuación 2.

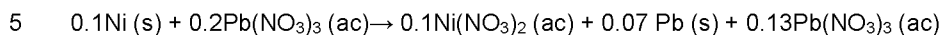
Ecuación 8.

Reacción no estequiométrica para la reacción de  $\text{NiCl}_2$  con  $\text{NaBH}_4$  para recubrir las partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con  $\text{Ni}$ .



Ecuación 9.

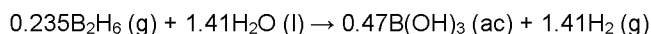
La reacción de sustitución ocurre cuando se agrega  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .



Para cantidades no estequiométricas, la Ecuación 3 se convierte en la Ecuación 10.

Ecuación 10.

Reacción de  $\text{B}_2\text{H}_6$  con  $\text{H}_2\text{O}$



- 10 Después de las adiciones y reacciones, en 70, las nanopartículas 50 se separan del sobrenadante por centrifugación. Y, en 72, se seca el residuo sólido, que son las nanopartículas de Cu/Ni/Pb. Las nanopartículas 50 se pueden triturar para separar los aglomerados y luego se pueden tamizar y están listas para uso en la pasta 32.

- 15 La Fig. 8 representa imágenes de microscopio electrónico de transmisión de tres nanopartículas de Cu/Ni/Pb diferentes producidas de acuerdo con el procedimiento ilustrado en la Fig. 7A. Como se muestra, los mapas de rayos X de dispersión de energía para Cu se muestran en (b), (h), y (n); para oxígeno se muestran en (e), (i), y (p); para Ni se muestran en (d), (j), y (q); para Cl se muestran en (e), (k), y (q); y para Pb se muestran en (f), (l), y (r). Los mapas de elementos indican generalmente la presencia y distribución uniforme de Cu, O y Ni en la nanopartícula 50. Pb y Cl parecen tener una distribución más irregular.

- 20 Un proceso similar se ilustra en la Fig. 7B. Sin embargo, las nanopartículas 50 producidas son nanopartículas de Ni/Ni/Pb. Es decir, el núcleo de la nanopartícula es óxido de níquel con un recubrimiento de óxido de níquel y luego con un recubrimiento de óxido de plomo. El crecimiento del óxido de níquel en dos etapas genera un tamaño de partícula mayor. A este respecto, se agregan una primera corriente 74 de nitrato de níquel e hidróxido de amonio al reactor 60. Posteriormente, se agregan la segunda corriente 64, luego la tercera corriente 66, y la cuarta corriente 68 al reactor 60 de una manera similar a la descrita con referencia a la Fig. 7A. Después de la centrifugación 70 y el secado 72, las nanopartículas de Ni/Ni/Pb 50 están listas para su adición a la pasta 32.

- 30 Con referencia a la Fig. 9A, en una realización, las partículas que contienen cobre 46 se modifican superficialmente con óxidos de metal antes de mezclar la pasta 32. En el diagrama de flujo de la Fig. 9A, las partículas que contienen cobre 46 se colocan en un reactor 76. Las partículas que contienen cobre 46 se pueden tratar previamente con ácido oleico o las partículas 46 no se pueden tratar antes de colocarlas en el reactor 76. Las sales de metal (por ejemplo, nitrato de níquel) se disuelven en una solución de etilenglicol-agua que contiene polivinilpirrolidona. La solución de sal de metal disuelta y etilenglicol se inyecta en el reactor 76 como una primera corriente 80 y se mezcla con una dispersión acuosa de un agente reductor, tal como hipofosfito de sodio ( $\text{NaPO}_2\text{H}_2$ ), como una segunda corriente 82. Esta solución se agita y calienta continuamente en el reactor 76 durante un tiempo prescrito. Los iones de metal se reducen a temperaturas elevadas, y la reacción resultante crea una solución de los polvos que contienen cobre recubiertos con metales u óxidos/hidróxidos de metal. Como ejemplo, en la Fig. 9A, las partículas que contienen cobre 46 están recubiertas con óxido de níquel y/o hidróxido de níquel. Las partículas 56 pueden recubrir o decorar las partículas 46. Se observa que el óxido/hidróxido de níquel puede incluir fósforo y puede depender de la concentración del agente reductor agregado al reactor 76. Las partículas recubiertas 46 se separan de la solución en 84 (por ejemplo, a través de una centrifuga) y luego se secan en 86.

- 45 Si bien se describe una sal de níquel con referencia a la Fig. 9A, se pueden utilizar varias otras sales de metal para tratar las partículas que contienen cobre 46. Como ejemplos, el recubrimiento de las partículas que contienen cobre 46 puede incluir cobalto (Co) y/o manganeso (Mn), entre otros. La superficie de las partículas que contienen cobre 46 se puede incrustar con partículas 56 al agregar las partículas que contienen cobre 46 al reactor 76. La cantidad de recubrimiento 56 se puede controlar mediante el tiempo que la mezcla permanece por encima de una temperatura específica. En general, a medida que aumentan el tiempo y la temperatura, aumenta el área de superficie de las partículas que contienen cobre 46 incrustadas con partículas. A modo de ejemplo, aumenta el área de superficie total de las partículas que contienen cobre 46 que tienen la superficie recubierta con partículas. Generalmente, el aumento del área de superficie de las partículas que contienen cobre cubiertas con partículas 46 es de al menos el 10 % y puede ser tan alto como el 3,000 % sobre las partículas descubiertas 46.

Cada una de las partículas 42 descritas anteriormente se mezcla luego con el vehículo orgánico 44. Con referencia a la Fig. 9B, el vehículo orgánico 44, las nanopartículas 50, las partículas de óxido secundario 52, y las partículas que contienen cobre 46 se mezclan para formar una pasta serigráfica 32. Como se muestra en la Fig. 9B, el vehículo orgánico 44 incluye polivinilpirrolidona, que se disuelve en el solvente (por ejemplo, polietilenglicol) y se agrega a un mezclador de vacío 92 en 90. Las nanopartículas, tales como las nanopartículas de Cu/Ni/Pb 50 de la Fig. 9A también se colocan en el mezclador de vacío 92 en 94. Las nanopartículas 50 y el vehículo orgánico 44 se mezclan bajo vacío durante un tiempo prescrito. En 96, las partículas de óxido secundario 52 se colocan en el mezclador de vacío 92. A continuación, esa mezcla se mezcla bajo vacío. En 98, las partículas que contienen cobre 46 se colocan en el mezclador de vacío 92 y se mezclan bajo vacío. Cuando están presentes, en 100, se colocan partículas que contienen cobre 46 adicionales en el mezclador de vacío 92 y se mezclan bajo vacío. En la realización mostrada en la Fig. 9B, las partículas 42 en las corrientes 94, 96, 98, 100 se agregan al mezclador de vacío 92 en un orden predeterminado de acuerdo con el área de superficie. En la realización de ejemplo, las partículas 42 que tienen el área de superficie más grande se agregan primero.

Una vez que se han agregado todo el vehículo 44 y las partículas 42 al mezclador de vacío 92, la mezcla se mezcla durante un tiempo prescrito bajo vacío. En 102, a continuación, se muele la mezcla. Esto puede incluir el uso de un molino de tres rodillos, un molino de bolas u otro equipo de dispersión de partículas. El proceso de molienda ayuda a romper los aglomerados de partículas y facilita la homogeneización y desaireación de la mezcla. Después de la molienda con rodillos, en 104, la mezcla se envejece a temperaturas elevadas (por ejemplo, 100 °C) durante un período de tiempo prescrito para mejorar la humectación del vehículo orgánico 44 sobre las partículas 42. La mezcla se puede someter posteriormente a otra ronda de molienda con rodillos en 106 y se puede agregar vehículo orgánico adicional 44 (no mostrado) para lograr una viscosidad predeterminada antes de que la pasta 32 esté lista para uso.

Para facilitar una comprensión más completa de la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos no limitantes.

### Ejemplos

En los Ejemplos que siguen, los polvos pueden estar dopados con fósforo (P) u otro elemento. Esto se indica con la notación Cu/símbolo de elemento "(?)P", tal como "Cu/Ni(?)P", que indica que una partícula que contiene cobre con níquel en su superficie puede estar dopada con fósforo. Se considera que tanto los materiales de cobre como de níquel (en forma metálica, óxido, o hidróxido) están dopados con P. Las realizaciones de la invención no se limitan a aquellas que están dopadas con P o con cualquier otro elemento.

#### Ejemplo 1. Síntesis de partículas que contienen cobre con níquel

La síntesis de partículas de cobre con una superficie recubierta de partículas que contienen níquel se ilustra con el siguiente ejemplo. Se disolvieron 4.50 g de polivinilpirrolidona (PVP) de PM 40,000 en 300 ml de etilenglicol en un matraz de 2000 ml. La mezcla se agitó con un mezclador de paletas. La mezcla se preparó el día antes de uso. Se agregaron 144.78 g (0.5 moles) de hexahidrato de nitrato de níquel a la mezcla de PVP/etilenglicol y se mezcló hasta su disolución. Se agregaron gradualmente a la mezcla 381.24 g (6.0 moles) de polvo de cobre (el Ejemplo 1 se llevó a cabo por separado con cada uno de los siguientes polvos de cobre 1.) 10 µm a 22 µm, 2.) 7.5 µm a 14.7 µm, 3.) 1.8 µm a 7.7 µm, y 4.) 1.2 µm a 3.2 µm). La mezcla se mezcló continuamente entre las adiciones para evitar la formación de grumos. La mezcla se agitó durante 30 minutos con el mezclador de paletas. Se agregaron a la mezcla 216.24 g (2.0 moles) de monohidrato de hipofosfito de sodio y 150 ml de agua destilada. La mezcla se agitó durante 30 minutos con el mezclador de paletas.

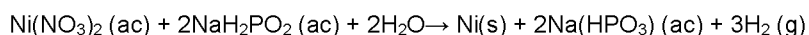
Se colocó una tapa de papel de aluminio alrededor de la parte superior del vaso de precipitados con un orificio para el mezclador de paletas. Con el vaso de precipitados sobre la placa de calentamiento, se aumentó la temperatura de la placa de calentamiento a 350 °C y la mezcla se calentó durante 40 minutos con agitación continua mediante el mezclador de paletas. Se dejó que la mezcla alcanzara los 90 °C. Después de 40 minutos, se apagó la placa de calentamiento.

Se dejó enfriar la mezcla y se transfirió a los recipientes de la centrífuga. El material se centrifugó a 3000 rpm durante 3 minutos. El sobrenadante se desechó en una botella de desechos. Se agregó más mezcla a los recipientes de la centrífuga (o agua destilada si se había vaciado el vaso de precipitados de la mezcla). Se remueve y agita la botella a fondo. Se repitió la centrifugación y decantación hasta que el sobrenadante fuera transparente e incoloro. Los gránulos sólidos se colocaron en un plato de secado y se dejaron secar durante la noche.

Las partículas secas que contenían cobre recubiertas con óxido/hidróxido de níquel se trituraron con una trituradora y se tamizaron a través de un tamiz de malla 325.

Se consideró que la siguiente ecuación era la reacción que se producía durante la síntesis. El óxido de níquel se depositará sobre la superficie del cobre.

Ecuación 1. Reacción estequiométrica primaria que se produce en el Reactor Discontinuo. El nitrato de níquel es el reactivo limitante de la tasa.



### Ejemplo 2. Síntesis de partículas que contienen cobre con cobalto

5 La síntesis de partículas de cobre con una superficie recubierta de partículas que contienen cobalto se ilustra mediante el siguiente ejemplo. El metal utilizado en el recubrimiento se puede cambiar al reemplazar la sal de metal del Ejemplo 1 con nitrato de cobalto hexahidratado. Se disuelven 4.50 g de polivinilpirrolidona (PVP) 40,000 en 300 ml de etilenglicol en un matraz de 2000 ml. La mezcla se agitó con un mezclador de paletas. La mezcla se preparó el día antes de su uso. Se agregaron 145.52 g (0.5 moles) de hexahidrato de nitrato de cobalto a la mezcla de PVP/etilenglicol y se mezcló hasta su disolución. Se agregaron gradualmente a la mezcla 10 381.24 g (6.0 moles) de polvo de cobre (el Ejemplo 2 se llevó a cabo por separado utilizando polvos de cobre con una distribución de tamaño de 10  $\mu\text{m}$  a 22  $\mu\text{m}$  y de 1.2  $\mu\text{m}$  a 3.2  $\mu\text{m}$ ). La mezcla se mezcló continuamente entre las adiciones para evitar la formación de grumos. La mezcla se agitó durante 30 minutos con el mezclador de paletas. Se agregaron a la mezcla 216.24 g (2.0 moles) de monohidrato de hipofosfito de sodio y 150 ml de agua destilada. La mezcla se agitó durante 30 minutos con el mezclador de paletas.

Se coloca una tapa de papel de aluminio alrededor de la parte superior del vaso de precipitados con un orificio para el mezclador de paletas. Con el vaso de precipitados sobre la placa de calentamiento, se aumentó la temperatura de la placa de calentamiento a 350 °C, y se calentó la mezcla durante 40 minutos con agitación continua mediante el mezclador de paletas. Con la placa de calentamiento ajustada a 350 °C, se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura deseada de 90 °C. Después de 40 minutos, se apagó la placa de calentamiento y se dejó enfriar la mezcla.

La mezcla se transfirió a los recipientes de la centrífuga y se centrifugó a 3000 rpm durante 3 minutos. El sobrenadante se desechó en una botella de desechos. Se repitió la centrifugación y la decantación hasta que el sobrenadante fue transparente e incoloro. Los gránulos sólidos se vaciaron en un plato de secado y se secaron durante la noche. El polvo de cobre incrustado en partículas secas se trituró con una trituradora y se tamizó a través de un tamiz de malla 325.

### Ejemplo 3. Síntesis de partículas que contienen cobre con manganeso

La síntesis de partículas de cobre con una superficie recubierta de partículas que contienen manganeso se ilustra mediante el siguiente ejemplo. El metal utilizado en el recubrimiento se puede cambiar al reemplazar la sal de metal del Ejemplo 1 con tetrahidrato de nitrato de manganeso. Se disolvieron 4.50 g de polivinilpirrolidona (PVP) 40,000 en 300 ml de etilenglicol en un matraz de 2000 ml. La mezcla se agitó con un mezclador de paletas. La mezcla se preparó el día antes de uso. Se agregaron 125.51 g (0.5 moles) de tetrahidrato de nitrato de manganeso a la mezcla de PVP/etilenglicol y se mezcló hasta su disolución. Se agregaron gradualmente a la mezcla 381.24 g (6.0 moles) de polvo de cobre (el Ejemplo 3 se llevó a cabo por separado con un polvo de cobre de 10  $\mu\text{m}$  a 22  $\mu\text{m}$  y un polvo de cobre de 1.2  $\mu\text{m}$  a 3.2  $\mu\text{m}$ ). La mezcla se mezcló continuamente entre las adiciones para evitar la formación de grumos. La mezcla se agitó durante 30 minutos con el mezclador de paletas. Se agregaron a la mezcla 216.24 g (2.0 moles) de monohidrato de hipofosfito de sodio y 150 ml de agua destilada. La mezcla se agitó durante 30 minutos con el mezclador de paletas.

Se colocó una tapa de papel de aluminio alrededor de la parte superior del vaso de precipitados con un orificio para el mezclador de paletas. Con el vaso de precipitados sobre la placa de calentamiento, se aumentó la temperatura de la placa de calentamiento a 350 °C y la mezcla se calentó durante 40 minutos con agitación continua mediante el mezclador de paletas. En un ejemplo, con la placa de calentamiento ajustada a 350 °C, se dejó que la mezcla alcanzara los 90 °C. Después de 40 minutos, se apagó la placa de calentamiento, y se dejó enfriar la mezcla.

La mezcla se transfirió a los recipientes de la centrífuga y se centrifugó a 3000 rpm durante 3 minutos. El sobrenadante se desechó en una botella de desechos. Se repitió la decantación y centrifugación hasta que el sobrenadante fue transparente e incoloro. Los gránulos sólidos se vaciaron en un plato de secado y se secaron durante la noche.

El polvo seco se trituró con una trituradora y se tamizó a través de un tamiz de malla 325.

### 50 Ejemplo 4. Modificación del área de superficie de partículas que contienen cobre con níquel

El área de superficie de un polvo de cobre recubierto se controló al variar el tiempo de reacción durante la síntesis. El área de superficie de los polvos recubiertos estaba directamente relacionada con el tiempo en el que la mezcla de reacción permaneció por encima de la temperatura de reacción. A medida que los reactivos permanecen por encima de esa temperatura, la cantidad de material depositado aumenta, lo que aumenta el área de superficie de los polvos de cobre. La Fig. 10 junto con la Tabla 1 muestra la influencia de la temperatura

y el tiempo de reacción en el área de superficie de un polvo de cobre de 1.2  $\mu\text{m}$  a 3.2  $\mu\text{m}$  sujeto a recubrimiento de acuerdo con el Ejemplo 1.

Tabla 1

Placa de calentamiento de temperatura apagada ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura pico ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tiempo por encima de $85^{\circ}\text{C}$ (min)	Área de superficie ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Oxidación (XRD: $\text{Cu}_2\text{O}$ (111)/ $\text{Cu}$ (111))
Sin recubrimiento	N/A	N/A	0.60	0.001
85	90	14	0.83	0.011
90	96	27	1.59	0.001
95	100	31	2.33	0.001
100	104	32	3.14	0.000

- 5 La temperatura pico en el reactor y el tiempo que la mezcla de reacción permanece por encima de  $85^{\circ}\text{C}$  aumenta el área de superficie del polvo de cobre recubierto. En el ejemplo, el aumento es del 38 % a  $90^{\circ}\text{C}$  hasta un aumento de 5 veces a  $104^{\circ}\text{C}$ .

10 El área de superficie de los polvos recubiertos también está relacionada con la temperatura máxima que experimentan los reactivos durante la reacción. Las reacciones que utilizan polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones) con un recubrimiento de ácido oleico son susceptibles a sobrepasar la temperatura, y los polvos de cobre con un recubrimiento de ácido oleico forman espuma durante la reacción. La temperatura pico se controló mediante el momento en el que se apagó la placa de calentamiento.

15 Los subproductos gaseosos se atraparon dentro de la capa de espuma. A temperaturas pico menores de  $90^{\circ}\text{C}$ , la capa de espuma colapsó durante el enfriamiento. Además de que los polvos tienen un área de superficie menor, el material también muestra signos de oxidación (véase la Tabla 1). Para las reacciones con temperaturas pico más altas, la capa de espuma permaneció sobre la mezcla de reacción hasta que el material estuvo listo para ser centrifugado.

20 Cuando la temperatura de reacción superó los  $100^{\circ}\text{C}$ , la capa de espuma colapsó una vez que la reacción alcanzó la temperatura pico, reduciendo, de esta manera el grosor de la capa de espuma. Esta reducción en el grosor, además de una tasa de agitación ligeramente más rápida, resultó en una velocidad de enfriamiento más rápida para esta reacción. Cuando las curvas de calentamiento y enfriamiento para las reacciones a escala de laboratorio están dentro de unos pocos grados (es decir, se pueden superponer directamente), el área de superficie medida del  $\text{Cu}$  recubierto (comparando 2 lotes) está dentro de  $0.002 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sin embargo, incluso con condiciones de calentamiento y enfriamiento coincidentes, un retraso ( $\sim 1.5$  horas) antes de que el material se centrifugue permite que los gases permanezcan atrapados en la espuma durante un período de tiempo más largo. En consecuencia, se encontró que el área de superficie del material recubierto aumentó en  $0.126 \text{ m}^2/\text{g}$ .

30 El rendimiento de las pastas que incluyen polvos de cobre no modificados con nanopartículas de  $\text{Ni}/\text{Ni}/\text{Pb}$  y partículas de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  se muestra en las Fig. 11A-11D. Estas figuras ilustran un efecto promedio del envejecimiento acelerado a  $200^{\circ}\text{C}$  sobre (a) la densidad de corriente de cortocircuito,  $J_{\text{sc}}$ , (Fig. 11A), (b) el voltaje de circuito abierto,  $V_{\text{oc}}$  (Fig. 11B), (c) el factor de llenado, FF, (Fig. 11C), y (d) la eficiencia,  $\eta$  (Fig. 11D). La pasta 1 se formuló con  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y nanopartículas de  $\text{Ni}/\text{Ni}/\text{Pb}$  al 100 %. Véase la Tabla 12 (a continuación). Los polvos de cobre se dejaron sin recubrir. Los resultados se normalizaron a sus valores iniciales a las 0.01 h. Las barras de error son la desviación estándar de los resultados de 5 celdas.

Ejemplos 5-9. Método para probar la durabilidad de dispositivos metalizados con la pasta que contiene cobre

35 La durabilidad de las celdas solares encendidas se determinó mediante el monitoreo del voltaje de circuito abierto ( $V_{\text{oc}}$ ) de los dispositivos. Un  $V_{\text{oc}}$  constante indica que el cobre no está penetrando en el silicio. Para acelerar la prueba, las celdas se exponen a una temperatura elevada. Un método de prueba sigue los artículos académicos revisados por pares para contactos de cobre galvanizados en celdas solares de silicio. La prueba somete a tensión térmica a la celda a temperaturas elevadas de  $150^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$  para evaluar la confiabilidad de la celda durante un período mucho más corto. Estas temperaturas están por encima del rango de temperatura de funcionamiento máximo de las celdas solares de  $80^{\circ}\text{C}$  a  $90^{\circ}\text{C}$ . Una de las desventajas de este método de prueba es que las temperaturas de prueba son lo suficientemente altas como para que sea posible tener interacciones químicas entre los materiales, que nunca se verían durante el funcionamiento normal de una celda solar. La difusión de cobre en la unión provocará una caída en el  $V_{\text{oc}}$ .

**Ejemplo 5. Efecto de la composición de nanopartículas sobre la durabilidad**

- 5 Se compararon tres pastas que contenían cobre. Las Pastas 2, 3, y 4 se formularon como se muestra en la Tabla 2 (a continuación). El componente de nanopartículas de la pasta estaba compuesto por (i) nanopartículas de Cu/Ni/Pb al 100 %, (ii) nanopartículas de Cu/Ni/Pb al 50 % y nanopartículas de Ni/Ni/Pb al 50 %, y (iii) nanopartículas de Ni/Ni/Pb al 100 %, respectivamente. La Fig. 12A ilustra el efecto de la composición de nanopartículas en el rendimiento de PV (es decir, voltaje de circuito abierto,  $V_{oc}$ ) después de que las celdas se sometieran a una tensión térmica de 200 °C durante hasta 110 horas para celdas fabricadas con cada una de las pastas 2, 3, y 4. Las barras de error en la Fig. 12A son la desviación estándar para entre 4 y 6 celdas medidas para cada pasta. Los resultados se normalizaron a sus valores iniciales a las 0.01 h.
- 10 Las Fig. 12B, 12C, 12D, y 12E ilustran el efecto del envejecimiento acelerado sobre el rendimiento de PV, las Fig. 12B y 12D son nanopartículas de Cu/Ni/Pb al 100 %, la Fig. 12C nanopartículas de Cu/Ni/Pb al 50 % y nanopartículas de Ni/Ni/Pb al 50 %, y la Fig. 12E son nanopartículas de Ni/Ni/Pb al 100 %.
- 15 Las Fig. 12F, 12G, 12H, y 12I ilustran un efecto promedio del envejecimiento acelerado a 200 °C sobre (a) la densidad de corriente de cortocircuito,  $J_{sc}$ , (Fig. 12F), (b) el voltaje de circuito abierto,  $V_{oc}$ , (Fig. 12G), (c) el factor de llenado, FF, (Fig. 12H), y (d) la eficiencia,  $\eta$  (Fig. 12I). Los resultados se normalizaron a sus valores iniciales a las 0.01 h. Las barras de error son la desviación estándar de 4 a 6 celdas medidas para cada pasta.

Tabla 2

ID del material/pasta	Pasta 2	Pasta 3	Pasta 4
Aglutinante orgánico:	4.70 g	4.70 g	4.70 g
PVP 40,000	(3.02 % en peso)	(3.02 % en peso)	(3.02 % en peso)
Solvente orgánico:	16.68 g	16.68 g	16.68 g
Propilenglicol	(10.71 % en peso)	(10.71 % en peso)	(10.71 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	11.50 g	5.75 g	0 g
NP de Cu/Ni/Pb	(7.38 % en peso)	(3.69 % en peso)	(0 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	0 g	5.75 g	11.50 g
NP de Ni/Ni/Pb	(0 % en peso)	(3.69 % en peso)	(7.38 % en peso)
Óxido secundario: $Sb_2O_3$	7.16 g	7.16 g	7.16 g
	(4.60 % en peso)	(4.60 % en peso)	(4.60 % en peso)
Polvos de Cu/D:	11.58 g	11.58 g	11.58 g
Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones)	(7.43 % en peso)	(7.43 % en peso)	(7.43 % en peso)
Polvos de Cu/D:	104.16 g	104.16 g	104.16 g
Cu/Ni(?)P – hojuelas de cobre gruesas (10 - 20 micrones)	(66.86 % en peso)	(66.86 % en peso)	(66.86 % en peso)

20 **Ejemplo 6. Efecto de la modificación de la superficie de los polvos que contienen cobre sobre la durabilidad**

- Este ejemplo demuestra un efecto del recubrimiento de partículas de un polvo que contiene cobre sobre el rendimiento de PV de celdas de silicio cristalino de tres fabricantes diferentes. Los polvos de cobre utilizaron un recubrimiento consistente con el Ejemplo 1. Las celdas preparadas se sometieron a una tensión térmica de 200 °C durante hasta 110 h. El rendimiento de la pasta 5 de la Tabla 3 se muestra en las Fig. 13A-13H.

25 Tabla 3

ID del material/pasta	Pasta 5
Aglutinante orgánico: PVP 40,000	2.92 g

	(1.51 % en peso)
Solvente orgánico:	12.69 g
Propilenglicol	(6.55 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	2.75 g
NP de Ni/Ni/Pb	(1.51 % en peso)
Óxido secundario: Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.64 g
	(4.97 % en peso)
Polvos de Cu/D:	49.79 g
Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones)	(25.67 % en peso)
Polvos de Cu/D:	116.05 g
Cu/Ni(?)P - hojuelas de cobre esféricos grandes (10 - 20 micrones)	(59.88 % en peso)

#### Ejemplo 7. Efecto de las proporciones relativas de las partículas de óxido secundario y nanopartículas en la pasta sobre la durabilidad

5 Este ejemplo ilustra el efecto de cambiar la proporción de partículas de óxido secundario en las pastas al cambiar la proporción de nanopartículas de Ni/Ni/Pb en relación con la proporción de partículas de óxido secundario. La relación de peso de los dos tipos de partículas se mantuvo constante a 2.50. Las Fig. 14A, 14B, y 14C muestran el rendimiento de PV de celdas solares de silicio monocristalino en las que los dedos se imprimieron con las siguientes pastas (a) Pasta 6, (b) Pasta 7, y (c) Pasta 8 de la Tabla 4 (a continuación).

10 Las celdas se sometieron a una tensión térmica de 150 °C durante hasta 300 h. La proporción de nanopartículas y partículas de óxido secundario en estas pastas se incrementó de tal manera que el volumen (solo sólidos) de cobre en la pasta variará desde 85.50 % en volumen hasta 79.51 % en volumen de Cu. A medida que aumentaba la proporción de nanopartículas y partículas de óxido secundario en la pasta, aumentaba el grosor de la interfaz vítrea entre el dedo y la oblea. El rendimiento de PV de las celdas durante las pruebas de envejecimiento acelerado se mantiene al mantener la porción de solo sólidos de la pasta en un nivel superior al 80 % en volumen.

Tabla 4

ID del material/pasta	Pasta 6	Pasta 7	Pasta 8
Aglutinante orgánico:	2.84 g	2.84 g	2.75 g
PVP 40,000	(1.54 % en peso)	(1.54 % en peso)	(1.52 % en peso)
Solvente orgánico:	9.24 g	10.27 g	10.47 g
Propilenglicol	(5.00 % en peso)	(5.50 % en peso)	(5.81 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	2.71 g	3.46 g	3.62 g
NP de Ni/Ni/Pb	(1.47 % en peso)	(1.85 % en peso)	(2.01 % en peso)
Óxido secundario:	6.79 g	8.62 g	9.01 g
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(3.67 % en peso)	(4.62 % en peso)	(5.00 % en peso)
Polvos de Cu/D:	49.01 g	48.56 g	49.74 g
Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones)	(26.50 % en peso)	(26.00 % en peso)	(25.67 % en peso)
Polvos de Cu/D:	114.36 g	113.02 g	107.64 g

Cu/Ni(?)P – polvos de cobre esféricos grandes (10 - 20 micrones)	(61.84 % en peso)	(60.51 % en peso)	(59.78 % en peso)
% de Volumen total de cobre en pasta (solo sólidos) (% en volumen)	82.01	80.24	79.51

El efecto de la prueba de envejecimiento acelerado a 150 °C sobre el rendimiento I-V de celdas mono c-Si con un Campo de Superficie Posterior de Aluminio localizado (Al BSF) con un Emisor Pasivado y Celda Posterior (PERC) metalizado con las pastas se muestra en las Fig. 14A, 14B, y 14C.

5 **Ejemplo 8. Efecto de las proporciones relativas del óxido secundario en la pasta sobre la durabilidad**

10 Este ejemplo muestra el efecto de la proporción de partículas de óxido secundario en la pasta sobre el rendimiento de las celdas durante pruebas de envejecimiento acelerado a 150 °C durante hasta 200 h. La relación de peso de las partículas de óxido secundario a las nanopartículas en las pastas se varió al cambiar la proporción de partículas de óxido secundario en la pasta utilizada para imprimir los dedos. La contribución total de la superficie del polvo recubierto que contiene cobre utilizado en las pastas se fijó en 0.74 m<sup>2</sup> de recubrimiento por gramo de pasta. La Tabla 5 muestra las composiciones de las pastas utilizadas para imprimir los dedos. Todas las celdas utilizaron la misma formulación de pasta para barras colectoras.

Tabla 5

ID del material/pasta	Pasta 10	Pasta 11	Pasta 12	Pasta 13
Aglutinante orgánico:	2.79 g	2.83 g	2.88 g	2.92 g
PVP 40,000	(1.53 % en peso)	(1.53 % en peso)	(1.53 % en peso)	(1.52 % en peso)
Solvente orgánico:	9.54 g	9.88 g	10.18 g	10.57 g
Propilenglicol	(5.23 % en peso)	(5.23 % en peso)	(5.40 % en peso)	(5.51 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	2.75 g	2.75 g	2.75 g	2.75 g
NP de Ni/Ni/Pb	(1.51 % en peso)	(1.48 % en peso)	(1.46 % en peso)	(1.43 % en peso)
Óxido secundario:	1.38 g	4.13 g	6.88 g	9.64 g
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(0.76 % en peso)	(2.23 % en peso)	(3.65 % en peso)	(5.06 % en peso)
Polvos de Cu/D:	49.74 g	49.74 g	49.74 g	49.74 g
Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones)	(27.29 % en peso)	(26.83 % en peso)	(26.39 % en peso)	(25.95 % en peso)
Polvos de Cu/D:	116.05 g	116.05 g	116.05 g	116.05 g
Cu/Ni(?)P – polvos de cobre esférico grandes (10 - 20 micrones)	(63.68 % en peso)	(62.60 % en peso)	(61.57 % en peso)	(60.55 % en peso)
Relación óxido secundario/NP	0.50	1.50	2.50	3.51

15 Las Fig. 15A, 15B, 15C, 15D, 15E, y 15F ilustran el efecto de las pruebas de envejecimiento acelerado a 150 °C sobre el rendimiento de PV de celdas mono c-Si con celdas Al BSF localizadas con PERC metalizadas con las pastas de la Tabla 5. Todas las pastas demostraron un V<sub>oc</sub> estable durante la duración de las pruebas. Se encontró que la resistencia al contacto con los dedos y, por lo tanto el factor de llenado (FF) se veían afectados por la relación de óxido secundario a nanopartículas para las pastas. Se encontró que el rendimiento de durabilidad óptimo se obtuvo utilizando una relación de 1.50. Los datos en Óxido Secundario/NP = 0.5 pueden estar distorsionados por el hecho de que hubo menos muestras, y las condiciones de cocción estaban ligeramente fuera del objetivo.

20

**Ejemplo 9. Efecto del área de superficie de la partícula que contiene cobre con níquel sobre la durabilidad**

Se cuantificó un recubrimiento de níquel sobre los polvos que contienen cobre a través de la medición del área de superficie de los materiales. La cantidad de recubrimiento en las pastas se varió al cambiar el área de superficie de los polvos finos de cobre en la pasta. La cantidad de recubrimiento sobre los polvos de cobre fue (Pasta 11) 0.74, (Pasta 14) 0.83, (Pasta 15) 1.01, y (Pasta 16) 1.10 m<sup>2</sup> por gramo de pasta. Todas las pastas utilizaron una relación de partículas de óxido secundario a nanopartículas de 1.50. La Tabla 6 muestra las composiciones de las pastas utilizadas para imprimir los dedos. Todas las celdas utilizaron la misma formulación de pasta de barra colectora.

10 Tabla 6

ID del material/pasta	Pasta 11	Pasta 14	Pasta 15	Pasta 16
Aglutinante orgánico:	2.83 g	2.83 g	2.83 g	2.83 g
PVP 40,000	(1.53 % en peso)	(1.52 % en peso)	(1.52 % en peso)	(1.51 % en peso)
Solvente orgánico:	9.88 g	11.08 g	11.33 g	11.58 g
Propilenglicol	(5.23 % en peso)	(5.94 % en peso)	(6.06 % en peso)	(6.19 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	2.75 g	2.75 g	2.75 g	2.75 g
NP de Ni/Ni/Pb	(1.48 % en peso)	(1.47 % en peso)	(1.47 % en peso)	(1.47 % en peso)
Óxido secundario:	4.13 g	4.13 g	4.13 g	4.13 g
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(2.23 % en peso)	(2.21 % en peso)	(2.21 % en peso)	(2.21 % en peso)
Polvos de Cu/D:	49.74 g	49.74 g	49.74 g	49.74 g
Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones)	(26.83 % en peso)	(26.66 % en peso)	(26.62 % en peso)	(26.95 % en peso)
Polvos de Cu/D:	116.05 g	116.05 g	116.05 g	116.05 g
Cu/Ni(?)P – polvos de cobre esféricos gruesos (10 - 20 micrones)	(62.60 % en peso)	(62.20 % en peso)	(62.11 % en peso)	(62.03 % en peso)
Área de superficie total de los polvos de cobre por gramo de pasta (m <sup>2</sup> por gramo de pasta)	0.74	0.83	1.01	1.10

Las Fig. 16A, 16B, 16C, 16D, y 16E ilustran el efecto de las pruebas de envejecimiento acelerado a 200 °C sobre el rendimiento de PV J<sub>sc</sub> normalizado, V<sub>oc</sub> normalizado, FF normalizado, η normalizado, y resistencia normalizada a través de los dedos, respectivamente, de celdas mono c-Si con un Al BSF localizado con PERC metalizado con pastas en la Tabla 6. Cuando el área de superficie de la partícula que contiene cobre con níquel fue mayor que 1.0 m<sup>2</sup> por gramo de pasta, la resistencia de los dedos aumentó significativamente; por lo tanto, lo que llevó a una reducción en FF. El uso de un área de superficie de 1.01 m<sup>2</sup> por gramo de pasta en estas celdas, resultó en la reducción más baja de FF (Fig. 16C), para la duración de las pruebas.

Las Fig. 17A, 17B, 17C, y 17D ilustran ejemplos del envejecimiento acelerado sobre el rendimiento I-V de las pastas ilustradas en las Fig. 16A, 16B, 16C, 16D, y 16E a 200 °C. Cuando el área de superficie de las partículas que contienen cobre en la pasta fue baja (Pasta 11), la barrera de difusión formada por la pasta parece ser insuficiente, y se observó un aumento notable en la curva oscura I-V; lo que dio como resultado un FF y un rendimiento más bajos. Sin embargo, cuando el área de superficie era alta (Pasta 16), la resistencia en serie de los dispositivos aumentó significativamente, lo que indica que la barrera era demasiado gruesa y se volvía más resistiva bajo las condiciones de prueba.

**Ejemplo 10. Efecto del área de superficie de las partículas de cobre sobre el grabado y el factor de llenado**

Este ejemplo demuestra el impacto del área de superficie de las partículas que contienen cobre utilizadas en la pasta sobre la funcionalidad de grabado de la pasta. Tanto las partículas de óxido secundario como las nanopartículas pueden grabar un recubrimiento antirreflectante de nitruro de silicio (SiN). A medida que aumenta la contribución del área de superficie de la partícula que contiene cobre, se considera que se reduce la capacidad de la pasta para grabar a través de la capa de SiN. La contribución del área de superficie de las partículas que contienen cobre se varió al variar la relación de polvos gruesos a finos que contienen cobre en la pasta. La Tabla 7 enumera el efecto de cambiar esta relación sobre la contribución del área de superficie de los polvos que contienen cobre y su efecto sobre la resistividad en masa, la resistividad de contacto, y el FF de los dispositivos. Las pastas enumeradas en la Tabla 7 incluían nanopartículas con una composición de Cu/Ni/Pb. Se ha planteado la teoría de que durante la cocción, las nanopartículas (nanopartículas de Cu/Ni/Pb) y las partículas de óxido secundario de  $Sb_2O_3$  se funden y recubren la superficie de las partículas que contienen cobre. En consecuencia, cuanto mayor sea la contribución del área de superficie de las partículas que contienen cobre, menor será la proporción de nanopartículas y óxidos secundarios de las partículas de óxido secundario que llegan a la superficie de la celda. Todas las muestras se cocieron utilizando el método de ladrillos refractarios. El método de ladrillos refractarios es una técnica mediante la cual las celdas de muestra se colocaron en una placa caliente a 300 °C durante 3 min. Luego, las celdas de muestra se transfirieron inmediatamente a un horno de mufla a una temperatura de entre 750 °C - 800 °C durante entre 1 s y 3 s. El horno se apiló con ladrillos refractarios para retener el calor, cuando se abrió la puerta del horno. Las celdas de muestra se colocaron directamente sobre la superficie de los ladrillos refractarios, y la puerta se cerró durante el tiempo que las muestras estuvieron en el horno.

Tabla 7

Relación de polvos de Cu de 1.2-3.2 $\mu$ m finos a hojuelas de Cu de 10-20 $\mu$ m gruesas	ID de pasta	Área de superficie de Cu recubierto en Pasta ( $m^2$ )	Resistividad en masa, $\rho$ ( $\Omega$ cm) (método de sonda de 4 puntos)	Resistividad de contacto, $\rho_c$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	Factor de llenado promedio, FF
100:0	BTF_RD_SP27	424.80 $m^2$	$5.85 \times 10^{-6}$	0.304	0.41
50:50	BTF_RD_SP37	261.04 $m^2$	$1.54 \times 10^{-6}$	0.206	0.61
40:60	BTF_RD_SP36	228.26 $m^2$	$3.49 \times 10^{-6}$	0.048	0.62
30:70	BTF_RD_SP35	195.52 $m^2$	$2.89 \times 10^{-6}$	0.090	0.57
20:80	BTF_RD_SP34	162.75 $m^2$	$2.76 \times 10^{-6}$	0.110	0.60
10:90	Pasta 2	129.99 $m^2$	$6.73 \times 10^{-6}$	0.074	0.65
0:100	BTF_RD_SP19 BTF_RD_SP24	97.23 $m^2$	$1.61 \times 10^{-5}$ $4.22 \times 10^{-6}$	0.302 0.122	0.60 0.58

El proceso de grabado está controlado por la cantidad de plomo (Pb) en la pasta, que se puede introducir en la pasta a través de las nanopartículas (por ejemplo, nanopartículas de Ni/Ni/Pb). La relación molar de Ni:Pb utilizada en la síntesis fue de 14:1. Esta cantidad de Pb fue suficiente para que una pasta que contenía 0.83  $m^2$  de cobre por gramo de pasta grabara a través de la capa de SiN<sub>x</sub> y formara una celda de trabajo. El reemplazo de las hojuelas de cobre gruesas por los polvos finos (1.2 - 3.2  $\mu$ m) que contenían cobre dio como resultado que la pasta contuviera 2.73  $m^2$  de cobre por gramo de pasta. En consecuencia, se consideró que era necesario aumentar la cantidad de plomo en la pasta para grabar a través de la capa de SiN<sub>x</sub>. Una solución sería aumentar la carga de las nanopartículas de Ni/Ni/Pb en la pasta. Para este aumento de 3.3 factores en el área de superficie del cobre, la relación molar de Pb a Cu (Pb/(Pb+Cu)) necesitaba ser aumentada por un factor de 12. Se consideraba que aumentar la cantidad de nanopartículas en la pasta era poco práctico debido a la probabilidad de un impacto negativo sobre la capacidad de impresión de la pasta. Además, el volumen de partículas que contienen cobre en los contactos impresos se redujo lo que afecta la resistividad,  $\rho$ . Como consecuencia, se modificó la síntesis de nanopartículas de Ni/Ni/Pb (Ni:Pb = 1.6:1) de tal manera que las

nanopartículas contuvieran una mayor proporción de Pb. Posteriormente, la cantidad de nanopartículas en la pasta se aumentó por un factor de solo aproximadamente 2.5.

Aunque las pastas que contienen 100 % de polvos de cobre finos (1.2 - 3.2  $\mu\text{m}$ ) grabados a través de  $\text{SiN}_x$ , la  $\rho_c$  de la celda permaneció alta (0.426  $\Omega\text{cm}^2$ ). La causa principal de la alta  $\rho_c$  fue el agrietamiento en el dedo que afectó las resistencias medidas. Se consideraba que el agrietamiento se debía a la contracción como resultado de la densificación. Para abordar ese problema, se utilizaron hojuelas de cobre gruesas en la pasta. El área de superficie total del cobre en la pasta se mantuvo en 2.73  $\text{m}^2$  de cobre por gramo de pasta y la cantidad de nanopartículas y partículas de óxido secundario ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) se mantuvo constante. La cantidad de aglutinante y solvente en el vehículo orgánico se ajustó en base a la proporción de sólidos en la pasta.

Las Fig. 18A, 18B, y 18C muestran el efecto de la relación de cobre grueso (10 - 20  $\mu\text{m}$ ) a fino (1.2 - 3.2  $\mu\text{m}$ ) sobre el área de superficie, el volumen, y la contribución en peso del cobre que contiene níquel. El efecto de esta relación en la resistividad en masa ( $\rho$ ) y la resistividad de contacto ( $\rho_c$ ) se muestran en las Fig. 19A y 19B. Las Fig. 18D y 18E muestran imágenes de las pastas cocidas utilizando polvos 100 % finos y 100 % gruesos, respectivamente. Las pastas que contenían solo polvos finos que contenían cobre dieron como resultado la formación de grietas grandes, como resultado del proceso de densificación que se produjo durante la cocción. A medida que se aumentó la cantidad de hojuelas de cobre grueso, se redujo el agrietamiento en el dedo. Esto se debió a la capacidad de cargar más partículas que contenían cobre en la pasta y, por lo tanto, aumentar el volumen de cobre, sin aumentar la contribución del área de superficie total del cobre. Se alcanzó un valor  $\rho$  de  $3.68 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  cuando se utilizó una relación de polvo de cobre grueso a fino de 70:30.

**Ejemplo 11. Efecto de la conformación de las partículas que contienen cobre sobre la reología y la formulación de la pasta**

Este ejemplo muestra el impacto de la conformación de los polvos de cobre grueso sobre la reología, microestructura y formulación de la pasta. En este ejemplo, se comparó el impacto de las partículas con conformación esférica gruesas con las partículas con conformación de hojuelas gruesas. La conformación y el empaque de las partículas esféricas que contienen cobre permitieron que las nanopartículas y las partículas de óxido secundario ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) se fundieran y fluyeran hacia la capa de  $\text{SiN}_x$  mucho más rápido que la estructura porosa interconectada de las hojuelas gruesas de cobre. Como resultado, se pudo reducir la cantidad de nanopartículas y partículas de óxido secundario; lo que permitió que la pasta que contenía partículas esféricas tuviera una mayor carga de sólidos y una viscosidad relativamente menor aunque la pasta contenía una mayor proporción de partículas finas que contenían cobre. El rendimiento de PV, la viscosidad, y la microestructura se muestran en las Fig. 20A y 20B, 20C, y 20D, y 20E, respectivamente. Una investigación adicional de la composición del óxido secundario dio como resultado que la  $\rho_c$  se redujera a 0.065  $\Omega\text{cm}^2$ .

Tabla 8

ID de pasta	Pasta 4	Pasta 17
Relación de polvos de cobre grandes:pequeños	90:10	70:30
Tipo de polvo de cobre grande	Hojuelas de cobre gruesas	Polvos de cobre esféricos
Tipo de nanopartícula	Ni/Ni/Pb	Ni/Ni/Pbx9.2
Área de superficie de cobre en la pasta ( $\text{m}^2/\text{g}$ de pasta)	36.0	45.5
Fracción de volumen de cobre en la pasta impresa después del secado (% en volumen)	65.0	75.2

La Tabla 8 compara la Pasta 4 y la Pasta 17. Las Fig. 20A, 20B, y 20C comparan el rendimiento I-V de esas pastas para (a) una mezcla 90:10 de polvos de cobre gruesos (10 - 22  $\mu\text{m}$ ) y polvos de cobre finos (1.2 - 3.6  $\mu\text{m}$ ) y (b) una mezcla 70:30 de polvos de cobre esféricos (10 - 22  $\mu\text{m}$ ) y polvos de cobre finos (1.2 - 3.6  $\mu\text{m}$ ). Las celdas se midieron utilizando una lámpara halógena. Se muestra la comparación del porcentaje de volumen y la viscosidad de las pastas utilizando hojuelas de cobre gruesas (10 - 20  $\mu\text{m}$ ) y polvos de cobre esféricos (10 - 22  $\mu\text{m}$ ). En las Fig. 20D y 20E, se muestran imágenes SEM de dedos cocidos a partir de (d) polvos gruesos y (e) polvos esféricos grandes, respectivamente.

**Ejemplo 12. Estudios de empaque para partículas que contienen cobre de diferentes conformaciones**

Para imprimir dedos con la resistividad más baja posible, es deseable que las partículas en la pasta se empaqueten lo más juntas posible con el mínimo espacio vacío. La conformación y el tamaño de las partículas, así como la cantidad de vehículo orgánico en la pasta, determinarán cuán cerca se empaquetarán los polvos.

## ES 3 002 082 T3

La Tabla 9 proporciona una estimación de la densidad aparente de compactación para las diferentes partículas utilizadas en la pasta. Cuanto menor sea el tamaño de partícula o cuanto mayor sea el área de superficie de las partículas, menor será la densidad de empaque.

Tabla 9

Material	Densidad del material (gcm <sup>-3</sup> )	Área de superficie (m <sup>2</sup> /g)	Densidad aparente (por compactación) (gcm <sup>-3</sup> )	Factor de empaque (Φ)
Cu/Ni(?)P, hojuelas de Cu gruesas de 10 - 20 μm (Bean Town)		0.84		
malla -325, Cu > 45 μm = 0.30 % en peso 20 μm < Cu < 45 μm = 23.96 % en peso Cu < 20 μm = 75.74 % en peso	8.96 (valor literario)		2.37	0.26
Cu/Ni(?)P, polvos de Cu esféricos 10 - 22 μm (Cu112SP, Chemical Store)	8.96	0.29 - 0.73	5.40	
Cu > 45 μm = 0.13 % en peso 20 μm < Cu < 45 μm = 86.49 % en peso Cu < 20 μm = 13.38 % en peso	(valor literario)		(valores informados = 4.5-5.5)	0.60
Cu/Ni(?)P, polvos de Cu esféricos de 7.5 - 14.7 μm (610, ACuInternational), d <sub>10</sub> = 7.53 μm, d <sub>50</sub> = 9.89 μm, d <sub>90</sub> = 14.69 μm	8.96 (valor literario)	0.57 - 0.64	4.12	0.46
(valores informados = 4.3)				
Cu/Ni(?)P, polvos de Cu esféricos de 1.8 - 7.7 μm (603, ACuInternational), d <sub>10</sub> = 1.75 μm, d <sub>50</sub> = 4.03 μm, d <sub>90</sub> = 7.72 μm	8.96 (valor literario)	0.77 - 0.87	3.69	0.41
Cu/Ni(?)P, polvos de Cu finos de 1.2 - 3.2 μm (C1-2000, Ames Goldsmith), d <sub>10</sub> = 1.2 μm, d <sub>50</sub> = 1.9 μm, d <sub>90</sub> = 3.2 μm	8.96 (valor literario)	1.1 4.1 (aún variable) (pero se puede aumentar hasta 25.62)	3.25 3.46	0.36
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.1 - 1.8 μm, Bean Town)	5.2 (valor literario)	2.74	1.33	0.26
Ni/Ni/Pbx9.2 (supone que se forma PbO y no Pb(OH) <sub>2</sub> )	8.29	1.71 - 7.01	0.78	0.09

		(valor calculado)	(pero se aumentar hasta 33)		
Tabla 10					
ID de pasta	Hojuelas de cobre gruesas de 10 - 20 $\mu\text{m}$ (Bean Town)	Polvos de Cu esféricos de 10 - 22 $\mu\text{m}$ (Cu112SP, Chemical Store)	Polvos de Cu esféricos de 7.5 - 14.7 $\mu\text{m}$ (610, ACuInternacional)	Polvos de Cu esféricos de 1.8 - 7.7 $\mu\text{m}$ (603, ACuInternational)	Polvos se Cu finos de 1.2 - 3.2 $\mu\text{m}$ (C1- 2000, Ames Goldsmith)
Pasta 2	90	-	-	-	10
Pasta 41	-	-	-	-	100
Pasta 18	-	100	-	-	
Pasta 19	-	90	-	-	10
Pasta 20	-	80	-	-	20
Pasta 17/ Pasta 5	-	70	-	-	30
Pasta 1	-	37	21	12	30
Pasta 21	-	37	21	30	12
Pasta 22	-	37	30	21	12
Pasta 23	-	-	48	33	19
Pasta 24	-	-	60	43	15
Pasta 25	-	-	70	30	-

5 La Tabla 10 muestra las relaciones de los diferentes polvos utilizados en una selección de pastas. Las Fig. 21A, 21B, y 21C muestran imágenes de cuadrados impresos con las siguientes pastas (a) Pasta 18, (b) Pasta 19, y (c) Pasta 20, respectivamente. Debido a la densificación y la contracción, las impresiones se desprendieron del sustrato de silicio. Los cuadrados se colocaron sobre una caja de luz, con el fin de observar la porosidad de las impresiones cocidas. Los cuadrados impresos con una mayor proporción de polvos finos dieron como resultado una estructura más densa.

10 La Fig. 22 son imágenes en sección transversal SEM de dedos impresos con las pastas especificadas en la Tabla 10 (anterior). En la Fig. 22, las pastas son (a) Pasta 2, (b) Pasta 5, (c) Pasta 41, (d) Pasta 1, (e) Pasta 21, (f) Pasta 22, (g) Pasta 23, (h) Pasta 24, y (i) Pasta 25. Se obtuvieron secciones transversales más densas para las pastas que contenían una mayor proporción de polvos finos, así como un amplio rango de tamaño de partícula.

15 La Tabla 11 (a continuación) muestra la composición completa de la pasta de la Pasta 5 mostrada en la Tabla 10 y la Fig. 22(b). La Tabla 12 muestra la composición completa de la pasta de la Pasta número 1 mostrada en la Tabla 10 y la Fig. 22(d). La Pasta 1 se formuló de tal manera que contuviera las mismas relaciones de partículas de óxido secundario a nanopartículas a partículas que contienen cobre en la pasta que se utilizó para la Pasta 5. Sin embargo, para producir una sección transversal más densa, se utilizaron cuatro tamaños diferentes de polvos de cobre (Cu112SP, 610, 603 y C1-2000). Se asumió que el proceso de mezclado y molienda permitiría que los polvos de Cu112SP, 610 y 603 se empaquetaran con un factor de empaque,  $\Phi$  de 0.639 ( $\Phi$  aleatorio). Se tomó que los pesos combinados de los polvos Cu112SP, 610 y 603 tenían un 70 % en peso de los polvos de cobre. Se agregó C1-2000 al 30 % en peso (del cobre total). La relación de peso Cu/NP se mantuvo constante con PVP = 0.0164 g PVP/g sólidos. La microestructura de los dedos impresos con la Pasta 1 parecía más densa que la de la Pasta 5.

20

ES 3 002 082 T3

Tabla 11 - Id. de Pasta: Pasta 5

Material	Relación en peso de los diferentes polvos de Cu	Peso (g)	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Volumen del empaque (cm <sup>3</sup> )	Espacio (cm <sup>3</sup> )	% en peso (de pasta)	% en volumen (solo sólidos)
Polvos de Cu esféricos de 10 - 22 µm (Cu112SP, Chemical Store)	70	116.05	12.95	20.27	7.32	59.88	56.01
Polvos de Cu esféricos de 7.5 - 14.7 µm (610, ACuInternational)	-	-	-	-	-	-	-
Polvos de Cu esféricos de 1.8 - 7.7 µm (603, ACuInternational)	-	-	-	-	-	-	-
Polvos de Cu finos de 1.2 - 3.2 µm (C1-2000, Ames Goldsmith)	30	49.74	5.55	8.69	3.14	25.67	24.01
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	9.64	1.85	2.90	1.05	4.97	8.02
Nanopartículas de Ni/Ni/Pbx9.2	-	2.75	0.33	0.52	0.19	1.42	1.43
PVP 40,000	-	2.92	2.44	-	-	1.51	10.53
Propilenglicol	-	12.69	12.20	-	-	6.55	-
TOTAL	100	193.79	23.12	-	-	100.00	100.00
% en volumen de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (considerando únicamente Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Cu)				9.11 % en volumen			
Relación de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NP				3.51			
Relación de Cu/NP				60.29			
Cu total (solo sólidos)				80.02 % en volumen			
Cu total (en pasta)				85.55 % en peso			

Tabla 12 – Id de Pasta: Pasta 1

Material	Relación en peso de los diferentes polvos de Cu	Peso (g)	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Volumen del empaque (cm <sup>3</sup> )	Espacio (cm <sup>3</sup> )	% en peso (de pasta)	% en volumen (solo sólidos)
Polvos de Cu esféricos de 10 - 22 µm (Cu112SP, Chemical Store)	37	121.18	13.52	21.17	7.64	31.78	29.72
Polvos de Cu esféricos de 7.5 -	21	68.46	7.64	11.96	4.32	17.95	16.79

14.7 $\mu\text{m}$ (610, ACulnternational)							
Polvos de Cu esféricos de 1.8 - 7.7 $\mu\text{m}$ (603, ACulnternational)	12	38.68	4.32	6.76	2.44	10.14	9.49
Polvos de Cu finos de 1.2 - 3.2 $\mu\text{m}$ (C1-2000, Ames Goldsmith)	30	97.85	10.92	17.09	6.17	25.66	24.00
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	-	19.00	3.65	5.72	2.06	4.98	8.03
Nanopartículas de Ni/Ni/Pbx9.2	-	5.45	0.66	1.03	0.37	1.43	1.44
PVP 40,000	-	5.75	4.79	-	-	1.51	10.53
Propilenglicol	-	24.96	24.00	-	-	6.55	-
TOTAL	100	381.33	45.51	-	-	100.00	100.00
% en volumen de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (considerando únicamente $\text{Sb}_2\text{O}_3$ y Cu)						9.12 % en volumen	
Relación de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ /NP						3.49	
Relación de Cu/NP						59.85	
Cu total (solo sólidos)						80.00 % en volumen	
Cu total (en pasta)						85.53 % en peso	

**Ejemplo 13. Efecto del aglutinante orgánico sobre la reducción de los óxidos en la pasta y su efecto en las condiciones de cocción**

5 Algunos de los metales en la pasta, específicamente en las nanopartículas y en el recubrimiento sobre la superficie de los polvos que contienen cobre, están en la forma de óxidos. La introducción de óxidos en el contacto eléctrico en la celda aumentará la resistividad de los dedos y reducirá la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), el factor de llenado (FF), y la eficiencia general ( $\eta$ ) de los dispositivos. Sin embargo, los óxidos son ventajosos ya que son más simples de sintetizar y el área de superficie aumentada es útil durante el grabado de la capa antirreflectante (SiN). Debido al impacto en el rendimiento general del dispositivo de celda solar, estos materiales se deben reducir durante la cocción. Las técnicas típicas para reducir los óxidos durante la síntesis incluyen el uso de reductores de hidrógeno tales como la hidrazina, el borohidruro de sodio, etc. Los gases de formación también son un reductor común, pero requieren hornos especializados. Los vehículos orgánicos, tales como polivinilpirrolidona (PVP), se descomponen a temperaturas superiores a 300 °C. Esa descomposición produce gases reductores capaces de reducir los óxidos de metal a metales en la pasta. Esto permite que la pasta se cueza al aire mientras se reducen simultáneamente los óxidos seleccionados presentes en la pasta. Las pastas de ejemplo descritas en el presente documento se pueden utilizar en hornos comúnmente utilizados en la industria de PV.

20 La Fig. 23 muestra difractogramas de rayos X (XRD) de películas formuladas con nanopartículas de Cu/Ni/Pb, óxido de plomo, y PVP. La Tabla 13 a continuación enumera la composición de las pastas en la Fig. 23. Las películas depositadas muestran claramente fuertes reflexiones para el óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y el óxido de plomo ( $\text{PbO}_2$ ). En este caso, las películas se sometieron a un proceso de cocción rápida llamado tratamiento de Luz Pulsada Intensa (IPL) (también conocido como sinterización fotónica). El tratamiento de IPL aplica múltiples pulsos de luz en rápida sucesión a una muestra dada. El aumento de temperatura experimentado por las películas depende de la cantidad de luz aplicada y es una función de la conductividad térmica, la capacidad calorífica específica, y la densidad de los materiales. Se utilizaron pulsos de luz iniciales para descomponer la PVP en la película y reducir los óxidos de metal. Los pulsos de luz posteriores sinterizan y funden las partículas en una película consolidada. El proceso de calentamiento rápido en combinación con la PVP en las pastas permitió que las muestras se trataran térmicamente en aire. La Fig. 23 también muestra la película después del tratamiento de IPL. La intensidad de las reflexiones de óxido han disminuido y se reemplazan por reflejos

intensos de cobre con las películas orientadas preferentemente hacia la ubicación del pico Cu(111). Además, también está presente níquel.

Tabla 13

Material	Pasta 30
Aglutinante orgánico:	1.25 g
PVP 40,000	(4.87 % en peso)
Solvente orgánico:	4.70 g
Etilenglicol	(18.32 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	15.00 g
Nanopartículas de Cu/Ni/Pb	(58.48 % en peso)
Óxido secundario:	2.50 g
PbO <sub>2</sub>	(9.75 % en peso)
Grafito	0.20 g
	0.78 % en peso)
Polvos de Cu/D:	
Cu/Ni/Pb	2.00 g
10 - 22 µm de polvos de Cu en hojuelas	(7.80 % en peso)

- 5 Las Fig. 24A y 24B ilustran ejemplos del papel del aglutinante en la función de grabado de la pasta. Las pastas se formularon con nanopartículas de Cu/Ni/Pb y nanopartículas de óxido secundario (óxido de antimonio). La cantidad de aglutinante orgánico (PVP) en las pastas se ajustó para cambiar el % en peso desde 1.01 hasta 3.02 % en peso. Las composiciones de las pastas se pueden encontrar en la Tabla 14 a continuación. Las pastas se imprimieron sobre celdas solares de silicio monocristalino con un contacto posterior de Al BSF completo. Todas las celdas se cocieron utilizando el método de ladrillo refractario a 690 °C durante 3 s. Las Fig. 24A y 24B muestran las curvas de I-V para las celdas medidas en la oscuridad. La corriente baja bajo polarización directa indica que la pasta no se ha grabado a través de la capa de SiN y no ha hecho contacto eléctrico con el silicio. Mientras que una corriente relativamente alta entre 0 a 0.5 V indica que la pasta se ha grabado demasiado profundamente. Cuando la cantidad de PVP en la pasta fue baja (1.11 % en peso), los gases reductores no eran suficientes para reducir todos los óxidos (nanopartículas y óxidos secundarios) en la pasta y grabar a través del recubrimiento de SiN. Esto dio como resultado características de I-V más resistivas. A medida que la cantidad de PVP en la pasta se incrementó a 3.02 % en peso, el entorno reductor causado por la descomposición de la PVP fue suficiente para reducir los óxidos y grabar a través del SiN. Las Fig. 24A y 24B también muestran el impacto de la temperatura de cocción en la capacidad de la PVP para grabar a través del recubrimiento antirreflectante. Las celdas se imprimieron con una pasta que contenía 3.02 % en peso de PVP y se cocieron utilizando el método de ladrillo refractario. Las celdas se mantuvieron en el horno durante 3 s. La temperatura del horno varió de 630 – 720 °C. A bajas temperaturas, no se aplicó la energía necesaria para grabar adecuadamente el SiN y sinterizar las partículas que contenían cobre. Por encima de las altas temperaturas (720 °C), se observa un aumento de la corriente oscura, lo que indica que el contacto parece haber penetrado más profundamente en el emisor. Estos resultados indican que las condiciones de cocción se pueden ajustar al cambiar la cantidad de PVP en las pastas.

Tabla 14

Material	Pasta 26	Pasta 27	Pasta 28	Pasta 29
Aglutinante orgánico:	4.70 g	3.70 g	2.70 g	1.70 g
PVP 40,000	(3.02 % en peso)	(2.39 % en peso)	(1.76 % en peso)	(1.11 % en peso)
Solvente orgánico:	16.68 g	16.68 g	16.68 g	16.68 g

Propilenglicol	(10.71 % en peso)	(10.78 % en peso)	(10.85 % en peso)	(10.92 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	11.50 g	11.50 g	11.50 g	11.50 g
Nanopartículas de Cu/Ni/Pb	(7.38 % en peso)	(7.43 % en peso)	(7.48 % en peso)	(7.53 % en peso)
Óxido secundario:	7.16 g	7.16 g	7.16 g	7.16 g
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(4.60 % en peso)	(4.63 % en peso)	(4.66 % en peso)	(4.69 % en peso)
Polvos Cu/D: Polvo de Cu en hojuelas de 10-22 µm	115.75 g (74.30 % en peso)	115.75 g (74.78 % en peso)	115.75 g (75.26 % en peso)	115.75 g (75.76 % en peso)

Las Fig. 31A-31D proporcionan ejemplos del papel de la PVP en la pasta. En este ejemplo, la contribución del área de superficie (es decir, la cantidad de recubrimiento de partículas de níquel) de las partículas que contienen cobre con níquel se varió al cambiar el área de superficie (por ejemplo, 1.10, 2.65 y 4.14 m<sup>2</sup>/g) de las partículas finas que contienen cobre en la pasta. También se investigó el efecto de la cantidad de aglutinante orgánico (PVP) en estas diferentes composiciones de pasta. La Tabla 15 a continuación enumera las composiciones de pasta para pastas elaboradas con 1.10 m<sup>2</sup>/g de partículas finas que contienen cobre y cantidades variables (por ejemplo, 1.5, 2.0, 2.5, y 3.0 % en peso) de PVP. El efecto del % en peso de PVP y el área de superficie de las partículas finas (1.2 - 3.6 µm) que contienen cobre en la pasta sobre el rendimiento eléctrico y de PV (Fig. 31A, 31F, y 31K- J<sub>sc</sub>; Fig. 31B, 31G, y 31L - V<sub>oc</sub>; Fig. 31C, 31H, y 31M- FF; Fig. 31D, 31I y 31N -η; y Fig. 31E, 31J, y 31O - resistencia total a través de los dedos) de las celdas solares mono c-Si se muestra en la Fig. 24. Las composiciones de la pasta fueron Pasta 31 (Fig. 31A-31E), Pasta 32 (Fig. 31F-31J) y Pasta 33 (Fig. 31K-31O) enumeradas en la Tabla 14 utilizando polvos de cobre finos con áreas de superficie de 1.10, 2.65, y 4.14 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Las celdas se calentaron utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 16, con una velocidad de etapa de 2.5 cm/s y una temperatura de ajuste de la zona 2 de 753 °C. El tiempo de espera en la zona 2 se varió desde 4 s hasta 8 s.

Las Fig. 31A-31O muestran que para áreas de superficie bajas (por ejemplo, 1.01 m<sup>2</sup>/g), cantidades bajas (por ejemplo, 1.5 % en peso) de PVP fueron suficientes para reducir los óxidos en la pasta y grabar a través de la capa de SiN. Los resultados también indican que los tiempos de espera en la zona 2 o la temperatura de ajuste de la zona 2 se pueden reducir aún más para mejorar el rendimiento de PV de los dispositivos. El aumento de la cantidad de PVP en estas pastas dio como resultado un rendimiento menor debido al aumento de la resistencia en serie. Las pastas que utilizan polvos que contienen cobre con una gran área de superficie (por ejemplo, 4.14 m<sup>2</sup>/g) requirieron mayores proporciones de PVP, tiempos de retención más prolongados, y/o temperaturas más altas para grabar el recubrimiento de SiN y crear una celda.

Tabla 15

ID de pasta	Pastas 31, 32, -1.5 % en peso	Pastas 31, 32, 33 -2.0 % en peso	Pastas 31, 32, 33 -2.5 % en peso	Pastas 31, 32, 33 -3.0 % en peso
Aglutinante orgánico:	2.28 g	2.02 g	2.52 g	3.02 g
PVP 40,000	(1.52 % en peso)	(2.01 % en peso)	(2.48 % en peso)	(2.95 % en peso)
Solvente orgánico:	8.54 g	6.03 g	6.53 g	6.78 g
Propilenglicol**	(5.71 % en peso)	(5.99 % en peso)	(6.43 % en peso)	(6.62 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	2.15 g	1.43 g	1.43 g	1.43 g
Nanopartículas de Ni/Ni/Pb	(1.44 % en peso)	(1.42 % en peso)	(1.41 % en peso)	(1.40 % en peso)
Óxido secundario:	7.50 g	5.00 g	5.00 g	5.00 g

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(5.01 % en peso)	(4.97 % en peso)	(4.92 % en peso)	(4.89 % en peso)
Polvos de Cu/D:	38.75 g	25.83 g	25.83 g	25.83 g
polvos de Cu finos de 1.2 - 3.2 μm*	(25.90 % en peso)	(25.68 % en peso)	(25.43 % en peso)	(25.24 % en peso)
Polvos de Cu/D:	90.42 g	60.28 g	60.28 g	60.28 g
polvos de Cu esféricos de 10 - 22 μm	(61.43 % en peso)	(59.93 % en peso)	(59.34 % en peso)	(58.90 % en peso)
TOTAL	149.64 g	100.59 g	101.59 g	167.82 g
	(100.00 % en peso)	(100.00 % en peso)	(100.00 % en peso)	(100.00 % en peso)

\* Se utilizaron diferentes lotes de polvos de cobre fino para cambiar el área de superficie de los polvos de cobre fino para producir las pastas 31, 32, y 33.

\*\* La cantidad de propilenglicol se habría ajustado para producir pastas con diferentes viscosidades.

**Ejemplo 14. Efecto de partículas de óxido secundario y nanopartículas sobre las propiedades eléctricas de la pasta**

5

En este ejemplo, se demuestra el impacto de las partículas de óxido secundario (por ejemplo, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y las nanopartículas (por ejemplo, Cu/Ni/Pb) sobre la resistividad en masa ( $\rho$ ) y la resistividad de contacto ( $\rho_c$ ). El antimonio, Sb, es un dopante de tipo n conocido para el silicio y se introdujo como una ruta para posiblemente formar una región n<sup>+</sup> debajo del contacto y, por lo tanto reducir la resistividad de contacto. En este ejemplo, se utilizó un óxido de antimonio disponible comercialmente con un rango de tamaño de partícula de 1.1 - 1.8 μm. El óxido de antimonio tiene un punto de fusión bajo (656 °C) y se encuentra justo por debajo del óxido de níquel, NiO en el diagrama de Ellingham. Como resultado, requiere un aporte de energía similar para ser reducido a su forma elemental. Adicionalmente, su posición significa que el antimonio puede reducir los óxidos de los otros elementos (Ni, Cu, Pb) en la pasta, lo que da como resultado un contacto más conductivo. Se utilizó un diseño factorial de enfoque de experimentos para introducir óxido de antimonio a la pasta. En este caso, se consideró que el óxido era parte del sistema de fritas de vidrio (además de las nanopartículas de Cu/Ni/Pb) que reacciona químicamente con la capa de SiN. La cantidad de fritas de vidrio en la pasta se mantuvo constante y la relación de las nanopartículas con las partículas de óxido secundario se varió en la matriz de diseño 2<sup>2</sup> utilizando valores "altos" o "bajos" predeterminados para los dos componentes. Esto dio como resultado cuatro posibles combinaciones de pasta, que se mezclaron, se serigrafiaron sobre celdas solares de silicio monocristalino, y se cocieron a 690 °C durante 3 segundos en aire (utilizando el método del ladrillo refractario). Se investigó el efecto del uso de cantidades altas y bajas de partículas de óxido secundario en la pasta sobre la resistividad en masa, la resistencia de contacto, así como sobre el rendimiento de los dispositivos PV. Las Tablas 16, 17, y 18 (a continuación) enumeran las composiciones de la pasta para la matriz de diseño.

10

15

20

25

30

Las Fig. 25A, 25B, 25C, 25D, 25E, y 25F ilustran el efecto y las interacciones de la variación de los niveles de las nanopartículas de Cu/Ni/Pb y las partículas de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la pasta sobre la resistividad en masa  $\rho$  (Fig. 25A), la resistividad de contacto  $\rho_c$  (Fig. 25B), la densidad de corriente de cortocircuito  $J_{sc}$  (Fig. 25C), el factor de llenado FF (Fig. 25D), el voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$  (Fig. 25E), y la eficiencia  $\eta$  (Fig. 25F) a partir de una matriz de diseño factorial 2<sup>2</sup>.

La introducción de los óxidos secundarios en la pasta tuvo un gran efecto en la mejora tanto de la resistividad en masa como de la resistividad de contacto; y, por lo tanto, del rendimiento de PV general de las pastas. Las imágenes SEM (no mostradas) de las secciones transversales mostraron una conectividad mejorada entre las partículas de cobre, pero aún tenían un gran grado de porosidad restante en las películas.

Tabla 16

	A: nanopartículas de Cu/Ni/Pb	B: Óxido de antimonio
Valor bajo (-)	9.0 g	5.6 g
Valor alto (+)	12.6 g	8.4 g

35

Tabla 17

ID de pasta	A: nanopartículas de Cu/Ni/Pb	B: Óxido de antimonio
BTF_RD_SP5	0.6190	0.3810
BTF_RD_SP6	0.6923	0.3077
BTF_RD_SP7	0.5200	0.4800
BTF_RD_SP8	0.6000	0.4000

Tabla 18

Material	Pasta 34	Pasta 35	Pasta 36	Pasta 37
Aglutinante orgánico:	4.46 g	5.56 g	5.43 g	6.41 g
PVP 40,000	(3.60 % en peso)	(3.60 % en peso)	(3.60 % en peso)	(3.60 % en peso)
Solvente orgánico:	14.28	17.80	17.37	20.53
Propilenglicol	(11.52 % en peso)	(11.52 % en peso)	(11.52 % en peso)	(11.52 % en peso)
Nanopartículas A/B/C: Nanopartículas de Cu/Ni/Pb	9.00 g (7.26 % en peso)	12.60 g (8.16 % en peso)	9.00 g (5.97 % en peso)	12.60 g (7.07 % en peso)
Óxido secundario:	5.60 g	5.60 g	8.40 g	8.40 g
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(4.52 % en peso)	(3.62 % en peso)	(5.57 % en peso)	(4.71 % en peso)
Polvos de Cu/D:	90.59 g	112.92 g	110.20 g	130.30 g
Polvos de Cu en hojuelas de 10 - 22 µm	(73.09 % en peso)	(73.09 % en peso)	(73.09 % en peso)	(73.09 % en peso)
Combinación A/B utilizada en diseño factorial 2 <sup>2</sup>	Bajo/Bajo	Alto/Bajo	Bajo/Alto	Alto/Alto

**Ejemplo 15. Partículas de óxido secundario que actúan como un agente de sinterización líquido**

5 Es deseable que los dedos tengan una microestructura más densa para reducir la resistividad de los contactos, y por lo tanto la resistencia en serie de los dispositivos. Las partículas de óxido secundario, tales como las partículas de óxido de antimonio, actúan como un agente auxiliar de sinterización líquido debido a su punto de fusión relativamente bajo (para Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la temperatura de fusión es de 656 °C). Una mayor proporción de partículas de óxido secundario en la pasta da como resultado una temperatura de sinterización más baja y/o un proceso de sinterización más rápido, así como la densificación del contacto.

10 La Tabla 19 muestra la composición de una Pasta 38 utilizando una mezcla 70:30 de partículas gruesas a finas que contienen cobre (una mezcla similar a la Pasta 5). La cantidad de partículas de óxido secundario se incrementó a aproximadamente 22 % en peso. Las Fig. 26A y 26B muestran que, aunque las partículas que contienen cobre parecen más densas, hay grandes huecos en la microestructura que provocan la delaminación de los contactos de cobre del sustrato de silicio. El examen de los contactos delaminados utilizando una caja de luz mostró que los contactos aún tenían una cantidad significativa de porosidad.

Tabla 19 - Id. de Pasta: Pasta 38

Material	Relación en peso de los diferentes	Peso (g)	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Volumen del empaque	Espacio (cm <sup>3</sup> )	% en peso (de pasta)	% en volumen (solo sólidos)

ES 3 002 082 T3

	s polvos de Cu		(cm <sup>3</sup> )				
Polvos de Cu esféricos de 10 - 22 µm (Cu112SP, Chemical Store)	70	116.05	12.95	20.27	7.32	47.00	38.86
Polvos de Cu esféricos de 7.5 - 14.7 µm (610, ACuInternational)	-	-	-	-	-	-	-
Polvos de Cu esféricos de 1.8 - 7.7 µm (603, ACuInternational)	-	-	-	-	-	-	-
Polvos de Cu finos de 1.2 - 3.2 µm (C1-2000, Ames Goldsmith)	30	49.74	5.55	8.69	3.14	20.14	16.66
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	55.00	10.58	16.55	5.98	22.27	31.74
Nanopartículas de Ni/Ni/Pbx9.2	-	2.75	0.33	0.52	0.19	1.11	1.00
PVP 40,000	-	4.70	3.92	-	-	1.90	11.75
Propilenglicol	-	18.68	17.96	-	-	7.57	-
TOTAL	100	246.92	33.33	-	-	100.00	100.00

- 5 Para densificar aún más los contactos, sin causar delaminación y huecos en la microestructura, las partículas que contienen cobre se deben compactar lo más estrechamente posible y tener un mayor porcentaje de volumen en el contacto. Para mejorar la densidad de los contactos, se llevaron a cabo estudios de densidad de empaque de las partículas que contienen cobre utilizando los polvos esféricos mostrados en la Tabla 8 (anterior) del Ejemplo 11. Los cálculos se llevaron a cabo suponiendo que los polvos tenían un factor de empaque máximo de 0.639, y que los polvos esféricos más pequeños ocupan el espacio libre entre las partículas de cobre grandes. Una vez calculado este valor, se agregó el polvo de cobre más fino (1.2 - 3.2 µm) al 30 % en peso del polvo de cobre en la pasta. Estos cálculos dieron como resultado la siguiente mezcla de partículas que contienen cobre: 37 % en peso (10 - 22 µm), 21 % en peso (7.5 - 14.7 µm), 12 % en peso (1.8 - 7.7 µm), y 30 % en peso (1.2 - 3.2 µm). La Fig. 22(d) muestra un ejemplo de una sección transversal de un contacto impreso con esta mezcla de tamaños de partículas. Aunque el contacto todavía muestra un alto grado de porosidad, el mayor número de conexiones de partícula a partícula parece haber reducido el tamaño de los poros.
- 10
- 15 Se estudió el efecto de las partículas de óxido secundario como ayuda para la sinterización líquida al aumentar el porcentaje de volumen de las partículas de óxido en las pastas que contienen una mezcla de cuatro polvos que contienen cobre con diferentes tamaños de partículas. Las composiciones de las pastas se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20

Material	Pasta 1	Pasta 40	Pasta 39
Aglutinante orgánico:	5.75 g	5.99 g	6.27 g
PVP 40,000	(1.51 % en peso)	(1.51 % en peso)	(1.51 % en peso)
Solvente orgánico:	24.96	26.01	27.21
Propilenglicol	(6.55 % en peso)	(6.55 % en peso)	(6.55 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	5.45 g	5.45 g	5.45 g

Nanopartículas de Ni/Ni/Pbx9.2	(1.43 % en peso)	(1.37 % en peso)	(1.31 % en peso)
Óxido secundario:	19.00 g	33.72 g	50.55 g
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(4.98 % en peso)	(8.49 % en peso)	(12.16 % en peso)
Polvos de Cu/S:	97.85 g	97.85 g	97.85 g
Polvos de Cu finos de 1.2 - 3.2 µm	(25.66 % en peso)	(24.63 % en peso)	(23.54 % en peso)
Polvos de Cu/D:	38.68 g	38.68 g	38.68 g
Polvos de Cu esféricos de 1.8 - 7.7 µm	(10.14 % en peso)	(8.89 % en peso)	(9.31 % en peso)
Polvos de Cu/D:	68.46 g	68.46 g	68.46 g
Polvos de Cu esféricos de 7.5 - 14.7 µm	(17.95 % en peso)	(15.74 % en peso)	(16.47 % en peso)
Polvos de Cu/D:	121.18 g	121.18 g	121.18 g
Polvos de Cu esféricos de 10 - 22 µm	(31.78 % en peso)	(30.50 % en peso)	(29.15 % en peso)

Las Fig. 27A, 27B, y 27C muestran el efecto de aumentar la cantidad de partículas de óxido secundario desde (a) 4.98 (Pasta 1) hasta (b) 8.49 (Pasta 40) y (c) 12.16 (Pasta 39) % en peso sobre la microestructura. Cuanto mayor es el volumen de óxidos secundarios en el contacto, más densa es la microestructura. Sin embargo, a medida que las partículas que contienen cobre forman un contacto más denso, la estructura se encoge, y las fuerzas capilares empujan el óxido secundario fuera de los poros que se estrechan. Debido a esta densificación y encogimiento, las impresiones se despegaron del sustrato de silicio. Los cuadrados se colocaron en una caja de luz para observar la porosidad en las impresiones cocidas. Los contactos impresos con pastas que contienen 8.49 % en peso y 12.16 % en peso de óxido de antimonio hicieron que el contacto no se adhiriera a la celda de silicio. También se puede observar un depósito de óxido de antimonio (y nanopartículas) que se había reducido a su forma metálica durante el proceso de cocción en la base del contacto, véanse las Fig. 28A y 28B.

En las Fig. 28A y 28B, se muestra una fotografía de cuadrados impresos con la Pasta 39, con la Fig. 28A que muestra el frente y la Fig. 28B que muestra la parte posterior de la muestra. Debido a la densificación y contracción, las impresiones se desprendieron del sustrato de silicio. Los cuadrados se colocaron sobre una caja de luz, con el fin de observar la porosidad en las impresiones cocidas.

Ejemplo 16. Efecto de las partículas de óxido secundario y nanopartículas en la función de grabado de la pasta y las condiciones de cocción

En este ejemplo, se demuestra el papel que desempeñan las partículas de óxido secundario y nanopartículas en las funciones de grabado de la pasta. La contribución total de la superficie de las partículas que contienen cobre utilizadas en las pastas se fijó en 0.74 m<sup>2</sup> por gramo de pasta. Las pastas se imprimieron y se cocieron utilizando la siguiente configuración.

Las celdas se cocieron en un horno semiautomático. El sistema consiste en un tubo de cuarzo de un metro de largo con un volumen de aproximadamente 2.4 l. El horno se construyó con una zona de baja temperatura (zona 1) y una zona de alta temperatura (zona 2) a lo largo de la longitud del tubo de cuarzo. Se introdujo aire comprimido con un caudal de 1 l/min desde el inicio de la zona 1. Las celdas se colocaron en una plataforma de malla de nicromo, que se ha automatizado utilizando un motor paso a paso y un programa de software Arduino, para controlar la velocidad de movimiento de la celda. La velocidad S tiene una relación inversa con el tiempo T que tarda la celda en viajar desde la zona 1 hasta la zona 2 de acuerdo con ( $T = 38.74S^{-1}$ ). Las temperaturas de ajuste de la zona 1 y la zona 2 fueron 150 °C, y 753 °C, respectivamente. En un procedimiento de cocción, la celda se colocó sobre la malla de nicromo y se movió hacia la zona 1 a la velocidad S, donde se mantuvo durante 180 s. Luego, la celda se movió hacia la zona 2 a la velocidad S y se mantuvo en la zona 2 durante un tiempo T<sub>mantenimiento</sub>. Luego, la plataforma se movió de regreso al inicio utilizando una velocidad de 32.4 cm/s. Esto hizo que la plataforma volviera al inicio en menos de 2 s. Posteriormente, la celda se retiró de la plataforma y se enfrió rápidamente a temperatura ambiente al colocarla sobre una placa de metal.

Las Fig. 29A, 29B, 29C, 29D, y 29E muestran el rendimiento de corriente-voltaje (I-V) de las pastas de la Tabla 21; cocidas utilizando el método descrito anteriormente. Los tiempos de retención en la zona 2 variaron desde 1 s hasta 5 s. La pasta que no contenía óxido secundario (Pasta 9) pudo grabar a través de la capa de SiN utilizando tiempos de retención de menos de 1 s. Sin embargo, esta pasta se grabó demasiado profundamente, lo que dio lugar a un menor rendimiento de PV. La adición de una pequeña cantidad de partículas de óxido secundario (por ejemplo, óxido de antimonio) a la pasta (Pasta 10) actúa como una barrera para las nanopartículas, y por lo tanto ralentiza el grabado realizado por las nanopartículas. Como resultado, se necesitó un tiempo de espera de 3 s antes de que la pasta grabara a través de la capa de SiN y estableciera un buen contacto eléctrico con la celda. Al aumentar aún más la cantidad de óxidos secundarios (Pasta 11, Pasta 12 y Pasta 13) el tiempo de espera se redujo a 2 s. El óxido secundario también actúa como un agente de grabado. Pero, a diferencia del material de las nanopartículas, durante el proceso de cocción, el material fundido del óxido secundario parece humedecer y grabar la capa de SiN de manera más uniforme que el material de las nanopartículas. Se considera que se requiere una proporción menor de nanopartículas para grabar a través del recubrimiento de SiN y permitir que el dedo tenga un mayor volumen de cobre. Al variar la relación de nanopartículas y partículas de óxido secundario en la pasta, se pueden controlar las condiciones de cocción.

Tabla 21

ID de Material/Pasta	Pasta 9	Pasta 10	Pasta 11	Pasta 12	Pasta 13
Aglutinante orgánico:	2.76 g	2.79 g	2.83 g	2.88 g	2.92 g
PVP 40,000	(1.53 % en peso)	(1.53 % en peso)	(1.53 % en peso)	(1.53 % en peso)	(1.52 % en peso)
Solvente orgánico:	9.47 g	9.54 g	9.88 g	10.18 g	10.57 g
Propilenglicol	(5.24 % en peso)	(5.23 % en peso)	(5.23 % en peso)	(5.40 % en peso)	(5.51 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	2.75 g	2.75 g	2.75 g	2.75 g	2.75 g
NP de Ni/Ni/Pb	(1.52 % en peso)	(1.51 % en peso)	(1.48 % en peso)	(1.46 % en peso)	(1.43 % en peso)
Óxido secundario:	0 g	1.38 g	4.13 g	6.88 g	9.64 g
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(0 % en peso)	(0.76 % en peso)	(2.23 % en peso)	(3.65 % en peso)	(5.06 % en peso)
Polvos de Cu/D:	49.74 g	49.74 g	49.74 g	49.74 g	49.74 g
Cu/Ni(?)P – polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones)	(27.52 % en peso)	(27.29 % en peso)	(26.83 % en peso)	(26.39 % en peso)	(25.95 % en peso)
Polvos de Cu/D:	116.05 g	116.05 g	116.05 g	116.05 g	116.05 g
Cu/Ni(?)P: polvos de cobre esféricos grandes (10 - 20 micrones)	(64.20 % en peso)	(63.68 % en peso)	(62.60 % en peso)	(61.57 % en peso)	(60.55 % en peso)
% de volumen total de Cu (solo sólidos)	87.53 % en volumen	86.37 % en volumen	84.15 % en volumen	82.03 % en volumen	80.02 % en volumen
Relación de partículas que contienen cobre/NP (en peso)	60.29	60.29	60.29	60.29	60.29
Relación de óxido secundario/NP (en peso)	-	0.50	1.50	2.50	3.51
Relación de partículas que contienen cobre con óxido secundario (en peso)	-	120.14	40.14	24.10	17.20

**Ejemplo 17. Efecto del área de superficie de las partículas que contienen cobre con níquel sobre las funciones de grabado de la pasta y las condiciones de cocción**

Este ejemplo muestra el efecto que tienen las partículas que contienen cobre sobre las condiciones de grabado y cocción de la pasta. La Tabla 6 muestra las composiciones de las pastas utilizadas en este ejemplo. Todas las pastas utilizaron una relación de partículas de óxido secundario de óxido de antimonio a nanopartícula (Ni/Ni/Pb) de 1.50. La proporción de nanopartículas de níquel en el recubrimiento que rodea las partículas de cobre se cuantifica a través del área de superficie de los polvos de cobre recubiertos.

Para variar las proporciones de nanopartículas de níquel en la pasta, se varió el área de superficie de las partículas finas que contienen cobre en las pastas. Esto se realizó al mezclar diferentes lotes de polvos de cobre con áreas de superficie de 1.13, 2.61 y 25.63 m<sup>2</sup>/g para producir pastas que contenían 0.74 (Pasta 11), 0.83 (Pasta 14), 1.01 (Pasta 15) y 1.10 (Pasta 16) m<sup>2</sup> de partículas que contenían cobre por gramo de pasta.

Las muestras se cocieron utilizando el proceso de cocción descrito en el Ejemplo 16. Las celdas se cocieron utilizando temperaturas de la zona 2 de 753 °C, 778 °C, y 803 °C con una velocidad de etapa de 1.43 cm/s. La Tabla 22 (a continuación) muestra el tiempo durante el cual las celdas se mantuvieron en la zona 2 para grabar a través de la capa de SiN y hacer un contacto para producir FF > 0.6. Como se muestra, el tiempo requerido aumentó a medida que aumentó el área de superficie de las partículas que contenían cobre. Cuando se utilizó la temperatura más alta de la zona 2 (es decir, 803 °C), las partículas de níquel sobre las partículas de cobre ya no ayudaron a ralentizar el proceso de grabado, y de hecho provocaron que las celdas se quemaran en exceso.

Tabla 22

Zona de tiempo de mantenimiento 2(s)	Temperatura de la zona 2 (°C)		
	753 °C	778 °C	803 °C
Contribución del Área de Superficie de las partículas que contienen cobre (m <sup>2</sup> por gramo de pasta)			
0.74 m <sup>2</sup> por gramo de pasta	3 s	2 s	0 s
0.83 m <sup>2</sup> por gramo de pasta	4 s	3 s	1 s
1.01 m <sup>2</sup> por gramo de pasta	6 s	3 s	2 s (sobrecalentado)
1.10 m <sup>2</sup> por gramo de pasta	6 s	4 s	2 s (sobrecalentado)

**Ejemplo 18. Efecto de la duración de la cocción sobre el rendimiento durante pruebas de envejecimiento acelerado**

Este ejemplo muestra el efecto que pueden tener las condiciones de cocción sobre la durabilidad de las celdas bajo condiciones de envejecimiento acelerado. La pasta se utilizó para metalizar celdas solares de silicio monocristalino con un contacto posterior de Al BSF completo. La pasta (Pasta 15) mostrada en la Tabla 6 utilizó un total de 1.01 m<sup>2</sup> de partículas que contenían cobre con níquel por gramo de pasta. Las celdas se calentaron utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 16 y una velocidad de etapa de 1.43 cm/s y una temperatura de zona 2 de 753 °C. Se varió el tiempo que las celdas se mantuvieron en la zona 2. Las Fig. 30F-30H muestran ejemplos de ejemplo de las curvas I-V de celdas mantenidas durante 4, 5 y 6 s a 753 °C, respectivamente. Las celdas se sometieron a una tensión térmica de 200 °C durante un máximo de 200 horas y el rendimiento de PV de los dispositivos durante la duración de la prueba también se muestra en las Fig. 30A-30E. Sin limitarse a la teoría, se considera que las nanopartículas forman una ruta eléctrica a través de la interfaz vítrea y también forman "picos" en la superficie del silicio. Los resultados muestran el efecto de aumentar la duración de la cocción en la vida útil de las celdas, y las celdas exhiben una vida útil mejorada después de la cocción para duraciones de cocción más prolongadas.

**Ejemplo 19: Relación de óxido secundario a nanopartícula**

Las partículas de óxido secundario, las nanopartículas, y las partículas de las partículas que contienen cobre recubiertas en la pasta forman un auxiliar de sinterización líquido durante el proceso de cocción, lo que da como resultado que los dedos formen un contacto más denso. Las nanopartículas contienen óxidos/hidróxidos de plomo, que cuando se combinan con los otros materiales reducen el punto de fusión de la mezcla. A medida que el material orgánico se quema, puede expulsar gotitas del líquido auxiliar de sinterización a través de la superficie de la celda. Estas gotitas pueden crear una imperfección cosmética indeseable en la superficie de la celda. Se considera que la imperfección superficial impide que la cantidad de fotones llegue a la región activa de la celda, y por lo tanto reduce la potencia de salida. Al cambiar la relación entre el óxido secundario y la nanopartícula, se puede controlar la cantidad de gotitas que aparecen sobre la superficie (Fig. 32(a)-(f)). En las

Fig. 32(a)-(f), se aplica lo siguiente: imágenes de microscopio óptico de los dedos después de la cocción. La masa de pasta utilizada para imprimir los dedos fue de aproximadamente 4 mg por 1/16<sup>a</sup> (4x4 cm<sup>2</sup>) celda (aproximadamente 64 mg para una celda completa). (a) Los dedos se imprimieron con una pasta que no contenía nanopartículas (Pasta 42). Los dedos de las imágenes restantes se imprimieron utilizando dedos que contenían una relación de óxido secundario a nanopartícula de (b) 16.75 (Pasta 43), (c) 8.37 (Pasta 44), (d) 5.58 (Pasta 45), (e) 4.19 (Pasta 46) y (f) 3.35 (Pasta 47). La Tabla 23 (a continuación) muestra las composiciones de las pastas elaboradas sin nanopartículas, y con una relación de partículas de óxido secundario a nanopartículas de 16.75, 8.37, 5.58, 4.19, y 3.35.

Tabla 23

ID de Material/Pasta	Pasta 42	Pasta 43	Pasta 44	Pasta 45	Pasta 46	Pasta 47
Aglutinante orgánico:	4.26 g	4.28 g	4.31 g	4.34 g	4.36 g	4.39 g
PVP 40,000	(2.06 % en peso)	(2.06 % en peso)	(2.05 % en peso)	(2.05 % en peso)	(2.05 % en peso)	(2.04 % en peso)
Solvente orgánico:	18.59 g	18.71 g	19.35 g			20.24 g
Dipropilenglicol	(8.97 % en peso)	(8.98 % en peso)	(9.42 % en peso)			(9.43 % en peso)
Solvente orgánico: Tripropilenglicol				19.85 g (9.37 % en peso)	20.09 g (9.42 % en peso)	
Nanopartículas A/B/C:	0 g	1.11 g	2.22 g	3.33 g	4.44 g	5.55 g
NP de Ni/Ni/Pb (mayor contenido de Pb)	(0 % en peso)	(0.53 % en peso)	(1.06 % en peso)	(1.57 % en peso)	(2.08 % en peso)	(2.59 % en peso)
Óxido secundario: Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.59 g (8.97 % en peso)	18.59 g (8.92 % en peso)	18.59 g (8.84 % en peso)	18.59 g (8.77 % en peso)	18.59 g (8.72 % en peso)	18.59 g (8.66 % en peso)
Polvos de Cu/D:	165.79 g	165.79 g	165.79 g	165.79 g	165.79 g	165.79 g
Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones)	(80.00 % en peso)	(79.52 % en peso)	(78.85 % en peso)	(78.24 % en peso)	(77.74 % en peso)	(77.27 % en peso)
Relación óxido secundario a nanopartícula	-	16.75	8.37	5.58	4.19	3.35
Área de superficie total de los polvos de cobre por gramo de pasta (m <sup>2</sup> por gramo de pasta)	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.60

La cantidad de pasta utilizada para imprimir los dedos afecta directamente la relación máxima de partículas de óxido secundario a nanopartículas que se puede utilizar; los dedos que utilizan menos pasta pueden tolerar una relación relativamente menor, antes de que este defecto cosmético se convierta en un problema. Sin embargo, las pastas que utilizan una relación más alta requieren una proporción más alta de la cantidad total de fritas de vidrio (es decir, óxidos secundarios y nanopartículas combinados), ya que el óxido secundario es un agente de grabado menos agresivo que las nanopartículas. A medida que disminuye la dimensión del ancho del dedo (W) (véase Fig. 6), se reduce la cantidad de agentes de grabado por unidad de área. Por lo tanto, esta relación se puede reducir aún más a medida que se reduce el ancho del dedo. El Ejemplo 16 (Tabla 21) muestra pastas con una relación de 0.50. La Tabla 21 también muestra una pasta que no contiene partículas de óxido

secundario y solo nanopartículas, mientras que la Tabla 23 muestra una pasta que no contiene nanopartículas y solo partículas de óxido secundario.

#### Ejemplo 20: Efecto de la dimensión de los dedos sobre la composición de la pasta

5 Este ejemplo ilustra el impacto de las dimensiones de los dedos sobre la composición de la pasta. La dimensión de los dedos se puede reducir al reducir el número de impresiones, lo que conduce a una reducción en la altura de los dedos. La altura, así como el ancho de los dedos, también se pueden cambiar al reducir las dimensiones del patrón, malla y grosor de la emulsión utilizados por el tamiz durante el proceso de serigrafía.

10 Reducir la altura de los dedos reduce la cantidad de pasta en la celda. Esto reduce la proporción de nanopartículas y partículas de óxido secundario disponibles por unidad de área. En un punto determinado, la cantidad de estos materiales es insuficiente para grabar a través del recubrimiento antirreflectante. La tasa de grabado de las nanopartículas combinadas y las partículas de óxido secundario se reduce por las partículas recubiertas sobre las partículas que contienen cobre. Cuantas más partículas haya en la pasta, más nanopartículas y partículas de óxido secundario se requieren. Sin embargo, a medida que aumenta la proporción de estos materiales, la resistividad en masa aumenta gradualmente. La cantidad de partículas en la pasta se define por el área de superficie de las partículas recubiertas que contienen cobre.

20 La cantidad de energía generada por una celda solar depende de la cantidad de fotones de luz que llegan a la celda. Por lo tanto, cuanto mayor sea el área cubierta por los conductores eléctricos, menos fotones llegan a la celda y menor es la potencia de salida. Para reducir las dimensiones de los dedos, y por lo tanto la cantidad de pasta utilizada para imprimir los dedos sin afectar el rendimiento de los dispositivos, se necesitaba reducir el área de superficie de la partícula que contiene cobre por gramo de pasta. Para reducir el ancho de los dedos, se reduce el tamaño de la abertura del patrón en un tamiz. Dado que el tamaño máximo teórico de partícula debe ser al menos 2.5 veces más pequeño que la abertura de la malla, también se necesitaba reducir el tamaño de partícula promedio. La partícula que contiene cobre tiene las partículas más grandes en la pasta. En consecuencia, la reducción del rango de distribución del tamaño de partícula de este material conduce naturalmente a un aumento en la cantidad de recubrimiento en la pasta. Cuando el rango de tamaño de partícula de partículas gruesas que contienen cobre en la pasta se redujo de un rango de tamaño de partícula de 10 - 22  $\mu\text{m}$  a 7.5 - 14.7  $\mu\text{m}$ , se aumentó la proporción de aglutinante en la pasta, ya que el área de superficie más grande hizo que los polvos fueran más susceptibles a la oxidación durante el proceso de cocción. Las pastas se imprimieron en celdas solares de silicio policristalino y se cocieron utilizando el mismo horno semiautomático descrito en el Ejemplo 16. Las Fig. 33(a) y 33(b) muestran el impacto de aumentar la cantidad de frita de vidrio y la contribución del área de superficie de las partículas que contienen cobre sobre la cantidad de pasta necesaria para mantener el factor de llenado del dispositivo. En las Fig. 33(a) y 33(b), se aplica lo siguiente: impacto de aumentar la cantidad de fritas de vidrio en la pasta en el rendimiento de PV (factor de llenado, FF); como función del peso impreso para pastas elaboradas utilizando polvos que contenían cobre con una contribución de área de superficie de (a) 0.80 y (b) 0.57  $\text{m}^2$  por gramo de pasta. Las celdas se calentaron utilizando una velocidad de etapa = 1.43  $\text{cm/s}$ , zona 1 = 192  $^{\circ}\text{C}$ , zona 2 = 820  $^{\circ}\text{C}$ , flujo de aire = 5  $\text{l/min}$ , tiempo de mantenimiento de zona 2 = 5 s. Las celdas se imprimieron con 17 dedos de 100  $\mu\text{m}$  de ancho en una celda de silicio policristalino de 4 x 4  $\text{cm}^2$ . Las composiciones de las pastas se muestran en la Tabla 24 (a continuación). Las pastas utilizaron una relación de óxido secundario a nanopartícula de aproximadamente 16.75. Los resultados muestran que se puede lograr una reducción en la masa de pasta necesaria para imprimir los dedos al reducir la contribución de área de superficie de las partículas que contienen cobre desde aproximadamente 0.80 hasta aproximadamente 0.57  $\text{m}^2$  por gramo de pasta. La contribución del área de superficie de las partículas que contienen cobre se controló al reducir el área de superficie de los polvos finos de cobre en la pasta desde 2.41  $\text{m}^2/\text{g}$  hasta 1.61  $\text{m}^2/\text{g}$ . Hasta ahora, la cantidad de pasta utilizada para imprimir los dedos se controlaba en función del número de impresiones, es decir, 3 impresiones. La reducción de la superficie permitió que el proceso de impresión pudiera utilizar un método de doble impresión para lograr dispositivos con un rendimiento similar.

Tabla 24

ID de material/pasta	Pasta 48	Pasta 49	Pasta 50	Pasta 51	Pasta 52	Pasta 53
Agglutinante orgánico:	4.48 g	4.65 g	4.82 g	4.99 g	4.65 g	4.82 g
PVP 40,000	(2.37 % en peso)	(2.37 % en peso)	(2.37 % en peso)	(2.37 % en peso)	(2.37 % en peso)	(2.37 % en peso)
Solvente orgánico:	12.46 g	12.94 g	13.41 g	13.89 g	12.94 g	13.41 g
Propilenglicol	(6.58 % en peso)	(6.58 % en peso)	(6.58 % en peso)	(6.58 % en peso)	(6.58 % en peso)	(6.58 % en peso)

## ES 3 002 082 T3

Nanopartículas A/B/C: NP de Ni/Ni/Pb	0.37 g (0.20 % en peso)	0.74 g (0.38 % en peso)	1.11 g (0.54 % en peso)	1.48 g (0.70 % en peso)	0.74 g (0.38 % en peso)	1.11 g (0.54 % en peso)
Óxido secundario: Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.20 g (3.28 % en peso)	12.39 g (6.31 % en peso)	18.59 g (9.31 % en peso)	24.78 g (11.75 % en peso)	12.39 g (6.31 % en peso)	18.59 g (9.13 % en peso)
Polvos de Cu/D: Cu/Ni(?)P - polvos finos de cobre (1.2- 3.2 micrones)	49.74 g (26.28 % en peso)	49.74 g (25.31 % en peso)	49.74 g (24.42 % en peso)	49.74 g (23.58 % en peso)	49.74 g (25.31 % en peso)	49.74 g (24.42 % en peso)
Polvos de Cu/D: Cu/Ni(?)P - polvos de cobre esféricos (7.5 - 14.7 micrones)	116.05 g (61.30 % en peso)	116.05 g (59.06 % en peso)	116.05 g (56.96 % en peso)	116.05 g (55.02 % en peso)	116.05 g (59.06 % en peso)	116.05 g (56.96 % en peso)
Relación de óxido secundario a nanopartícula	16.74	16.74	16.75	16.74	16.74	16.75
Cantidad total de fritas de vidrio	3.48 % en peso	6.69 % en peso	9.67 % en peso	12.45 % en peso	6.69 % en peso	9.67 % en peso
Área total de superficie de los polvos de cobre por gramo de pasta (m <sup>2</sup> por gramo de pasta)	0.80	0.78	0.75	0.72	0.57	0.55

El proceso de serigrafía se redujo a una sola impresión al reducir el área de superficie de los polvos finos de cobre a 1.15 m<sup>2</sup>/g; dando como resultado una contribución total del área de superficie de la partícula que contiene cobre de 0.40 m<sup>2</sup> por gramo de pasta. Se imprimieron celdas de poli c-Si de tamaño completo utilizando pastas con 0.40 m<sup>2</sup> por gramo de pasta, y una relación de óxido secundario a nanopartícula de entre 16.70 y 16.75. La proporción de aglutinante en las pastas se incrementó desde 1.69 hasta 2.32 % en peso. Las celdas se calentaron en un horno de cinta IR TP Solar Modelo M-225 (Serie Neutrino). El horno contenía seis zonas calentadas y una zona de enfriamiento aproximadamente un 30 % más larga que la longitud combinada de las secciones calentadas. Las zonas están construidas de tal manera que la porción delantera y posterior de la celda se calentaron simultáneamente utilizando lámparas de calor IR. Las temperaturas para las zonas 1 a 5 fueron 620, 460, 440, 450 y 520 °C, respectivamente. La zona 6 se varió desde 665 °C hasta 690 °C. La velocidad de la cinta se varió desde 225 - 400 pulg./min. Las celdas se seccionaron en muestras de 4x4 cm<sup>2</sup> para medir el rendimiento de PV. Las Fig. 34A, 34B, 34C, y 34D muestran el impacto de las condiciones de cocción sobre el rendimiento de PV de las celdas de tamaño completo seccionadas en piezas más pequeñas. Para las Fig. 34A-34D se aplica lo siguiente: rendimiento de PV ((a) densidad de corriente de cortocircuito, (b) voltaje de circuito abierto, (c) factor de llenado, y (d) eficiencia) en función de la velocidad de la cinta utilizada para calentar las celdas en un horno de cinta IR industrial. La temperatura en las zonas 1 a 5 del horno no se cambió. La temperatura de la zona 6 se aumentó de 665 a 690 °C. Se imprimieron dos versiones de la pasta CuBert™, que contenían 1.69 % en peso de aglutinante (Pasta 54) y 2.32 % en peso de aglutinante (Pasta 55) en celdas de silicio policristalino de tamaño completo. Las celdas se imprimieron con una sola impresión. Después de la cocción, las celdas se cortaron en secciones de 4 x 4 cm<sup>2</sup> para la medición. Los resultados mostrados las Fig. 34A-34D ilustran los resultados promedio de entre 1/8 a 1/4 de la celda de tamaño completo. Las composiciones de las pastas se muestran en la tabla 25.

Tabla 25

ID de material/Pasta	Pasta 54	Pasta 55
Aglutinante orgánico: PVP 40,000	9.65 g (1.69 % en peso)	13.81 g (2.32 % en peso)

### ES 3 002 082 T3

Solvente orgánico:	44.97 g	50.90 g
Propilenglicol	(7.88 % en peso)	(8.54 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	3.09 g	3.18 g
NP de Ni/Ni/Pb	(0.54 % en peso)	(0.53 % en peso)
Óxido secundario: Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.60 g	53.26 g
	(9.05 % en peso)	(8.93 % en peso)
Polvos de Cu/D:	138.35 g	142.51 g
Cu/Ni(?)P – polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones)	(24.25 % en peso)	(23.91 % en peso)
Polvos de Cu/D:	322.78 g	332.49 g
Cu/Ni(?)P - polvos de cobre esféricos (7.5 - 14.7 micrones)	(56.58 % en peso)	(55.77 % en peso)
Relación de óxido secundario a nanopartícula	16.70	16.75
Cantidad total de fritas de vidrio	9.59 % en peso	9.46 % en peso
Área de superficie total de los polvos de cobre por gramo de pasta (m <sup>2</sup> por gramo de pasta)	0.41	0.41

El ancho y la masa de la pasta utilizada para imprimir los dedos se pueden reducir aún más al reducir el tamaño de la abertura del tamiz. Para lograr este objetivo, solo se utilizaron partículas que contienen cobre con un rango de tamaño de 1.20 a 3.20  $\mu\text{m}$  en la pasta. La Fig. 35 muestra el impacto de las pastas elaboradas utilizando partículas que contienen cobre con una contribución de área de superficie de 0.51 m<sup>2</sup> por gramo de pasta (Pasta 56 – véase la Tabla a continuación). Las pastas utilizaron una relación de óxido secundario a nanopartícula de 3.35 y una concentración de aglutinante de 3.28 % en peso. Como resultado, la masa de pasta utilizada para imprimir los dedos en la sección 1/16<sup>a</sup> (4x4 cm<sup>2</sup>) se redujo a ~6 mg (aproximadamente 96 mg para una celda de tamaño completo). Las pastas se imprimieron en celdas solares de silicio monocristalino de Contacto Posterior con Emisor Pasivado (PERC) y se cocieron utilizando una versión modificada del horno semiautomático descrito en el Ejemplo 16. En este caso se combinaron tres hornos de tubo separados en un sistema con un solo tubo de cuarzo de 122 cm de largo que pasaba por los tres hornos: creando de esta manera un horno de tres zonas. El flujo de aire a través del sistema se controlaba mediante las salidas de gases de escape ubicadas en cada extremo del tubo de cuarzo. Las celdas se colocaron en una plataforma de alambre de nicromo, que se había automatizado utilizando un motor paso a paso y un programa de software Arduino, para controlar la velocidad de las celdas a través de las zonas individuales. La velocidad de la celda a través de las diferentes zonas se varió para imitar las velocidades de la cinta utilizadas en el horno de cinta de seis zonas IR TP Solar. La celda se movió continuamente a través de las diferentes zonas hasta que alcanzó el final del tubo de cuarzo, donde se encendió un ventilador para enfriar rápidamente la celda hasta la temperatura ambiente. Luego, la celda se retira de la plataforma. La Fig. 35 muestra la curva I-V de una celda encendida utilizando temperaturas de las zonas 1, 2 y 3 de 255, 505 y 990 °C, respectivamente. En la Fig. 35, se aplica lo siguiente: Curvas de corriente-voltaje (IV) bajo condiciones oscuras e iluminadas para una pasta (Pasta 56) elaborada utilizando solo polvos finos que contenían cobre de 1.2 - 3.2  $\mu\text{m}$ . La pasta se imprimió sobre una celda de PERC de silicio monocristalino y se coció utilizando un horno semiautomático de tres zonas. Las temperaturas en las zonas 1, 2 y 3 fueron 255, 505 y 990 °C, respectivamente. La celda se coció con una velocidad de cinta de 325 pulg./min.

Reducir aún más la contribución del área de superficie de la partícula más pequeña que contiene cobre 46 puede limitar la velocidad de la cinta a la que se pueden cocer las celdas. Las Fig. 36A, 36C, y 36D muestran el impacto de las condiciones de encendido en el voltaje de circuito abierto de las celdas,  $V_{oc}$  para las pastas elaboradas utilizando una contribución de área de superficie de 0.51, 0.57, y 0.65 m<sup>2</sup> por gramo de pasta. Las pastas utilizaron una relación de óxido secundario a nanopartícula de 3.35 y una concentración de aglutinante de 3.28 % en peso. Las composiciones de las pastas se muestran en la Tabla 26 (a continuación). La menor relación de óxido secundario a nanopartícula en combinación con una menor área de superficie, da como resultado un  $V_{oc}$  significativamente reducida a las velocidades más lentas.

Tabla 26

ID del Material/Pasta	Pasta 56	Pasta 57	Pasta 58
Aglutinante orgánico: PVP 8,000	7.05 g (3.28 % en peso)	7.05 g (3.29 % en peso)	7.05 g (3.29 % en peso)
Solvente orgánico:	17.99 g	16.99 g	16.99 g
Dipropilenglicol	(8.37 % en peso)	(7.94 % en peso)	(7.94 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	5.55 g	5.55 g	5.55 g
NP de Ni/Ni/Pb (mayor contenido de Pb)	(2.58 % en peso)	(2.59 % en peso)	(2.59 % en peso)
Óxido secundario: Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.59 g (8.65 % en peso)	18.59 g (8.69 % en peso)	18.59 g (8.69 % en peso)
Polvos de Cu/D:	165.79 g	165.79 g	165.79 g
Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones)	(77.12 % en peso)	(77.48 % en peso)	(77.48 % en peso)
Relación de óxido secundario a nanopartícula	3.35	3.35	3.35
Cantidad total de fritas de vidrio	11.23 % en peso	11.28 % en peso	11.28 % en peso
Área de superficie de Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 – 3.2 micrones)	0.66 m <sup>2</sup> /g	0.73 m <sup>2</sup> /g	0.88 m <sup>2</sup> /g
Área de superficie total de los polvos de cobre por gramo de pasta (m <sup>2</sup> por gramo de pasta)	0.51	0.57	0.68

Los cambios en la composición de las pastas, la contribución del área de superficie y la cantidad resultante de pasta requerida para generar dispositivos con un factor de llenado > 0.6 se resumen en la Tabla 27.

5 Tabla 27

ID del material/Pasta	No. de dedos impresos y ancho del patrón de tamizado para imprimir los dedos	No. de impresiones	Masa promedio de pasta utilizada para imprimir los dedos en la celda (se calculan los valores en cursiva)	Relación de los polvos que contienen cobre de diferentes tamaños utilizados en la pasta y su área de superficie correspondiente (m <sup>2</sup> /g)				Contribución total de la superficie de los polvos que contienen cobre (m <sup>2</sup> por gramo de pasta)	Relación de las partículas de óxido secundario con nanopartículas y cantidad total de fritas de vidrio en la pasta	Cantidad de aglutinante en la pasta
				Celda con tamaño completo ~15.8 x 15.8 cm <sup>2</sup>	1/16 de celda ~4 x4 cm <sup>2</sup>	Polvos de Cu esféricos de 10 - 22 μm (Cu11 2SP, Chemicall Store)	Polvos de Cu esféricos de 7.5 - 14.7 μm (610, Aculnt ernati onal)			

ES 3 002 082 T3

Pasta 5	74 200 µm	3	10 24 mg	64 mg	70 0.25 m <sup>2</sup> /g	30 2.31 m <sup>2</sup> /g	0.75	3.50 6.49 % en peso	1.54 % en peso
Pasta 5	74 200 µm	2	90 1 mg	56 mg	70 0.25 m <sup>2</sup> /g	30 2.31 m <sup>2</sup> /g	0.75	3.50 6.49 % en peso	1.54 % en peso
Pasta 53	74 100 µm	3	36 0 mg	23 mg	70 0.33 m <sup>2</sup> /g	30 1.59 m <sup>2</sup> /g	0.58	16.91 9.67 mg	2.37 % en peso
Pasta 62	74 100 µm	2	30 5 mg	19 mg	70 0.59 m <sup>2</sup> /g	30 1.59 m <sup>2</sup> /g	0.89	16.68 9.59 mg	2.36 % en peso
Pasta 54	74 100 µm	1	23 3 mg	15 mg	70 0.24 m <sup>2</sup> /g	30 1.15 m <sup>2</sup> /g	0.41	16.70 9.59 mg	1.69 % en peso
Pasta 55	74 100 µm	1	19 1 mg	12 mg	70 0.24 m <sup>2</sup> /g	30 1.15 m <sup>2</sup> /g	0.41	16.75 9.46 Mg	2.32 % en peso
Pasta 55	116 83 µm	1	22 4 mg	14 mg	70 0.22 m <sup>2</sup> /g	30 1.16 m <sup>2</sup> /g	0.40	16.75 9.46 mg	2.32 % en peso
Pasta 58	116 83 µm	1	17 5 mg	11 mg	70 0.23 m <sup>2</sup> /g	30 1.12 m <sup>2</sup> /g	0.40	8.40 10.03 mg	2.68 % en peso
Pasta 56	88 60 µm	1	94 mg	6 mg		100 0.66 m <sup>2</sup> /g	0.51	3.35 11.23 mg	3.28 % en peso

**Ejemplo 21: Control de la profundidad de grabado y el impacto del aglutinante sobre la durabilidad**

Las Fig. 37A y 37B muestran el impacto de la proporción de aglutinante en la pasta sobre la durabilidad de las celdas bajo condiciones de envejecimiento acelerado. En las Fig. 37A y 37B, se aplica lo siguiente: Efecto de las pruebas de envejecimiento acelerado a 200 °C sobre el rendimiento de PV ((a) voltaje de circuito abierto, (b) factor de pseudollenado) de celdas de poli c-Si con un contacto posterior de Al BSF completo, metalizadas con pastas CuBert™. Se imprimieron dos versiones de la pasta CuBert™, que contenían 1.69 % en peso de aglutinante (Pasta 54) y 2.32 % en peso de aglutinante (Pasta 55) sobre celdas de poli c-Si de 6 pulgadas. Los resultados a continuación muestran los resultados promedio para secciones de 4x4 cm<sup>2</sup> cortadas a partir de celdas de tamaño completo cocidas en un horno de cinta IR utilizando una temperatura de zona 6 de 665 °C, y una velocidad de cinta (B.S.) de 300 pulg./min. Las gráficas también muestran los resultados de muestras cocidas utilizando una temperatura de zona 6 de 690 °C, y una velocidad de cinta (B.S.) de 325 pulg./min. Las

5 celdas policristalinas se imprimieron utilizando pastas que contenían 1.69 y 2.36 % en peso de aglutinante. Las composiciones de la pasta se proporcionan en la Tabla 25. Las celdas se cocieron utilizando el horno de cinta IR TP Solar de seis zonas descrito en el Ejemplo 20. El horno utilizó temperaturas de zona 1, 2, 3, 4 y 5 de 620, 460, 440, 450, y 520 °C, respectivamente. La temperatura de la zona 6 se cambió desde 665 hasta 690 °C. Se varió la velocidad de la cinta. Las celdas de tamaño completo se cortaron en piezas más pequeñas de 4x4 cm<sup>2</sup>, para evaluar su rendimiento de PV. Se llevaron a cabo pruebas de envejecimiento acelerado al calentar las celdas a 200 °C bajo una atmósfera inerte durante 1000 h. Las celdas se extrajeron periódicamente durante el período de prueba para medir su rendimiento de PV. El rendimiento se determinó al monitorizar el voltaje de circuito abierto,  $V_{oc}$  y el factor de pseudollenado, pFF medido utilizando un sistema Suns- $V_{oc}$  de Sinton Instruments (Fig. 37). El  $V_{oc}$  y el pFF son sensibles a la difusión de cobre en la unión y se espera que disminuyan con el tiempo si ocurre. Los resultados muestran que aumentar la proporción de aglutinante en las pastas reduce la profundidad con la que la pasta graba en las celdas; aumentando de esta manera la durabilidad de la celda.

### Ejemplo 22: Impacto de la composición de las nanopartículas

15 Las nanopartículas y las partículas de óxido secundario proporcionan la funcionalidad de grabado de la pasta. La tasa de grabado se puede variar al cambiar la relación de estos dos materiales en la pasta. También se puede cambiar al cambiar la composición de las nanopartículas. La agresividad de las nanopartículas se puede controlar al cambiar la relación de los diferentes elementos durante la síntesis de las nanopartículas, como se ha descrito anteriormente. En este ejemplo, la relación molar de níquel (Ni) y plomo (Pb) en las nanopartículas de Ni/Ni/Pb se redujo desde 1.52 hasta 0.52 durante la síntesis. Se elaboraron pastas utilizando estas dos composiciones de nanopartículas y se imprimieron sobre celdas de PERC de silicio monocristalino. Las celdas se cocieron en el sistema de cocción semiautomático de tres zonas descrito en el Ejemplo 20. Las temperaturas en las zonas 1, 2 y 3 fueron 650, 450 y 925 °C, respectivamente. Las Fig. 38A, y 38B muestran el impacto que tienen estas nanopartículas sobre el rendimiento de PV. En las Fig. 38A y 38B, se aplica lo siguiente: Eficiencia de celdas solares de PERC de silicio monocristalino impresas con pastas elaboradas con nanopartículas estándar de Ni/Ni/Pb con una relación Ni/Pb de 1.52 (Pastas 55 y 57) y con una relación de 0.52 (Pastas 56 y 58). Los gráficos también muestran el impacto de duplicar la proporción de nanopartículas y la cantidad de aglutinante sobre el rendimiento de PV. Las composiciones de las pastas se muestran en la Tabla 28.

Tabla 28

ID de material/Pasta	Pasta 55	Pasta 56	Pasta 57	Pasta 58
Aglutinante orgánico: PVP 40,000	(2.31 % en peso)	(2.35 % en peso)	(2.67 % en peso)	(2.68 % en peso)
Solvente orgánico: Propilenglicol	(9.18 % en peso)	(7.53 % en peso)	(7.81 % en peso)	(7.34 % en peso)
Nanopartículas A/B/C: NP de Ni/Ni/Pb	(0.53 % en peso)		(1.06 % en peso)	(1.06 % en peso)
Nanopartículas A/B/C: NP de Ni/Ni/Pb - (alto contenido de Pb)		(0.53 % en peso)		
Óxido secundario: Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(8.87 % en peso)	(9.03 % en peso)	(8.92 % en peso)	(8.96 % en peso)
Polvos de Cu/D: Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones)	(23.74 % en peso)	(24.17 % en peso)	(23.86 % en peso)	(23.98 % en peso)
Polvos de Cu/D: Cu/Ni(?)P - polvos de cobre esféricos (7.5 - 14.7 micrones)	(55.39 % en peso)	(55.77 % en peso)	(55.69 % en peso)	(55.97 % en peso)
Relación de óxido secundario a nanopartícula	16.89	16.89	8.45	8.45

Cantidad total de fritas de vidrio	9.40 % en peso	9.56 % en peso	9.98 % en peso	10.02 % en peso
Área de superficie total de los polvos de cobre por gramo de pasta (m <sup>2</sup> por gramo de pasta)	0.40	0.41	0.41	0.41

### Ejemplo 23: Impacto del tamaño de las partículas que contienen cobre sobre las condiciones de cocción

La reducción a las dimensiones de los dedos requiere no solo cambios en la composición de la pasta, sino también cambios en las condiciones de cocción. Cuanto menor sea el tamaño de las partículas que contienen cobre, más susceptibles son las partículas a la oxidación. Aumentar la proporción de aglutinante en la pasta, así como la cantidad de agentes de grabado en la pasta ayuda a reducir los óxidos, así como los que se forman durante la cocción. Sin embargo, ambos componentes solo se pueden aumentar hasta un cierto nivel antes de que afecten al rendimiento de los dispositivos. Por lo tanto, se requirieron cambios en las condiciones de cocción. Las celdas se calentaron utilizando el sistema de cocción semiautomático de tres zonas descrito en el Ejemplo 20. En las dos primeras zonas, la mayor porción del aglutinante se quema, pero con dimensiones de dedos más pequeñas, la proporción de aglutinante presente ya es menor. En consecuencia, se redujo la temperatura en la primera zona para tener en cuenta este impacto. Las Fig. 39A, 39B, y 39C muestran el impacto en la resistencia lateral de un dedo a medida que se redujo la temperatura en la zona 1, y se aumentó la cantidad de aglutinante en la pasta. La Tabla 29 muestra la composición de las pastas. Las celdas se imprimieron con aproximadamente 3.5 mg de pasta en una celda de PERC de silicio monocristalino de 4x4 cm<sup>2</sup>. En las Fig. 39A, 39B, y 39C, se aplica lo siguiente: impacto de las condiciones de cocción sobre la resistencia a lo largo de 22 dedos de 3.2 mm de longitud impresos utilizando pastas que contenían (a) 2.05 (Pasta 59), (b) 2.35 (Pasta 60), (c) 2.64 (Pasta 61) % en peso de aglutinante. Los dedos se imprimieron con aproximadamente 3.5 mg de pasta en una celda de PERC de silicio monocristalino de 4x4 cm<sup>2</sup>.

Tabla 29

ID de material/Pasta	Pasta 59	Pasta 60	Pasta 61
Agglutinante orgánico: PVP 40,000	4.52 g (2.04 % en peso)	5.20 g (2.35 % en peso)	5.88 g (2.64 % en peso)
Solvente orgánico:			
Propilenglicol	20.80 g (9.42 % en peso)	20.80 g (9.39 % en peso)	21.11 g (9.49 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:			
NP de Ni/Ni/Pb NP (alto contenido de Pb)	11.10 g (5.03 % en peso)	11.10 g (5.01 % en peso)	11.10 g (4.99 % en peso)
Óxido secundario: Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.59 g (8.42 % en peso)	18.59 g (8.39 % en peso)	18.59 g (8.36 % en peso)
Polvos de Cu/D:			
Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 – 3.2 micrones)	165.79 g (75.09 % en peso)	165.79 g (74.86 % en peso)	165.79 g (74.52 % en peso)
Relación de óxido secundario a nanopartícula	1.67	1.67	1.67
Cantidad total de fritas de vidrio	13.45 % en peso	13.40 % en peso	13.35 % en peso
Área de superficie de Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 – 3.2 micrones)	0.78 m <sup>2</sup> /g	0.78 m <sup>2</sup> /g	0.78 m <sup>2</sup> /g
Área de superficie total de los polvos de cobre por gramo de pasta (m <sup>2</sup> por gramo de pasta)	0.58	0.58	0.58

**Ejemplo 24: Aumento de la vida útil del tamiz de las pastas para dimensiones de dedos más pequeñas**

La reducción del tamaño de las partículas en la pasta puede conducir a una vida útil del tamiz reducida de la pasta, ya que el área de superficie aumenta la tasa a la que se seca la pasta. La vida útil del tamiz se puede extender al sustituir directamente el solvente utilizado en el medio por un solvente con una tasa de evaporación más baja. La Tabla 30 muestra las propiedades físicas de los solventes que se han probado en la pasta.

5

Tabla 30

Nombre del solvente	Punto de ebullición(°C)	Viscosidad (°C)	Tasa de evaporación (acetato de n-Butilo = 1)
Propilenglicol	187.4	48.6	0.0157
Dipropilenglicol	232.2	75.0	0.00155
Tripropilenglicol	265.1	57.2	0.000214
Butil carbitol (éter de dietilenglicol monobutilo)	230	4.9	0.004
Alcohol de éster de texanol (monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol)	255 - 260.5	13.5	0.002

**Ejemplo 25: Dimensión de los dedos**

La Tabla 31 muestra las dimensiones promedio de una pasta de alta viscosidad (Pasta 53) impresa a través de una malla de 300 con un recubrimiento de emulsión sobre malla (EOM) de 20 µm y una abertura de dedo de 100 µm de ancho. Las celdas se cocieron utilizando un horno de cinta IR de seis zonas TP Solar con temperaturas de las zonas 1, 2, 3, 4, 5 y 6 de 620, 460, 440, 450, 520 y 840 °C, respectivamente. El ancho y la altura promedio de los dedos para los dedos no cocidos y cocidos se midieron a partir de imágenes en sección transversal utilizando un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido, respectivamente. La Fig. 40 muestra una imagen en sección transversal de un dedo cocido. La reducción de las dimensiones se debió a la densificación de la estructura interna. En la Fig. 40 se muestra la imagen SEM de la sección transversal de un dedo (impreso con la pasta 53) cocido utilizando un horno de cinta IR de seis zonas solar TP.

10

15

Tabla 31

ID de pasta	No. de impresiones	No. de dedos (mg)	Masa promedio de pasta utilizada para imprimir los dedos en una celda de 1/16 celda de ~4x4 cm <sup>2</sup> (m)	Apertura de tamiz para dedos (µm)	Ancho promedio de los dedos sin cocer (µm)	Altura promedio de los dedos sin cocer (µm)	Ancho promedio de los dedos cocidos (µm)	Altura promedio de los dedos cocidos (µm)
Pasta 53	3	18	23	100	115	82	91.8	55.4

20

El ancho impreso (véase, por ejemplo,  $W_2$  en la Fig. 4) se puede reducir aún más al ajustar el tamiz. Reducir la abertura de los dedos y aumentar el número de mallas a un número mayor conduce a aberturas más pequeñas, reduciendo de esta manera la cantidad de pasta que pasa a través del tamiz. Normalmente se utiliza una abertura de tamiz más pequeña que el ancho de los dedos objetivo. En otras palabras, el ancho impreso suele ser más ancho que la dimensión de la abertura de tamiz correspondiente. Reducir el diámetro de los alambres en la malla, así como la EOM, reduce el grosor del depósito. Estos cambios, acoplado con los cambios en la velocidad de impresión, son cambios comunes que se realizan para lograr el objetivo. La Tabla 32 y las Fig. 41A y 41B ilustran el impacto de los parámetros del tamiz sobre el ancho impreso de una pasta de viscosidad relativamente más baja. En las Fig. 41A y 41B, se muestra la imagen del microscopio óptico de la pasta (Pasta

25

63) después de la impresión a través de un tamiz de malla 360 con una abertura para los dedos de 60 µm de ancho (véase Fig. 41A) y un tamiz de malla 400 con una abertura para los dedos de 35 µm de ancho (véase Fig. 41B).

Tabla 32

ID del material/pasta	Pasta 63
Aglutinante orgánico: PVP 8,000	8.36 g (3.86 % en peso)
Solvente orgánico:	17.99 g
Dipropilenglicol	(8.32 % en peso)
Nanopartículas A/B/C:	5.55 g
NP de Ni/Ni/Pb (mayor contenido de Pb)	(2.57 % en peso)
Óxido secundario: Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.59 g (8.60 % en peso)
Polvos de Cu/D:	165.79 g
Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2- 3.2 micrones)	(76.66 % en peso)
Relación de óxido secundario a nanopartícula	3.35
Cantidad total de fritas de vidrio	11.17 % en peso
Área de superficie de Cu/Ni(?)P - polvos de cobre finos (1.2 - 3.2 micrones)	0.67 m <sup>2</sup> /g
Área de superficie total de los polvos de cobre por gramo de pasta (m <sup>2</sup> por gramo de pasta)	0.51

5

Aunque la presente invención se ha ilustrado mediante una descripción de varias realizaciones y aunque estas realizaciones se han descrito con cierto detalle, no es intención de los inventores restringir o limitar de ningún modo el alcance de las reivindicaciones adjuntas a dicho detalle. Por lo tanto, las ventajas y modificaciones adicionales resultarán fácilmente evidentes para aquellos con conocimientos básicos en la técnica. Las diversas características de la invención se pueden utilizar solas o en cualquier combinación dependiendo de las necesidades y preferencias del usuario.

10

REIVINDICACIONES

1. Una pasta para uso en la metalización de una celda solar, la pasta comprende:  
un vehículo orgánico que incluye polivinilpirrolidona, y  
una mezcla de partículas que contienen cobre, nanopartículas que contienen óxido de metal, y partículas de óxido secundario diferentes de las nanopartículas que contienen óxido de metal en el vehículo orgánico,  
5 en la que las partículas de óxido secundario incluyen partículas de un óxido de metal, y un metal del óxido de metal es capaz de reducir al menos algunas de las nanopartículas que contienen óxido de metal a metal cuando la pasta se calienta a una temperatura a la que se descompone el vehículo orgánico,  
10 en la que las nanopartículas cada una son una partícula discreta en la que las tres dimensiones son iguales o menores de 100 nm.
2. La pasta de la reivindicación 1 en la que el vehículo orgánico es capaz de reducir el óxido de metal de las partículas de óxido secundario tras la descomposición del vehículo orgánico.
3. La pasta de la reivindicación 1 en la que las partículas de óxido secundario incluyen partículas de fritas.
4. La pasta de la reivindicación 1 en la que las partículas que contienen cobre incluyen partículas de cobre metálico y/o partículas de aleación de cobre.  
15
5. La pasta de la reivindicación 4 en la que las partículas que contienen cobre tienen al menos un metal de níquel, cobalto, o manganeso sobre las superficies de las mismas.
6. La pasta de la reivindicación 5 en la que el al menos un metal de níquel, cobalto, o manganeso está en la forma de una partícula de óxido de metal.
7. La pasta de la reivindicación 5 en la que las partículas de cobre metálico, las partículas de aleación de cobre, y/o el al menos un metal están dopados con al menos fósforo.  
20
8. La pasta de la reivindicación 5 en la que las superficies de las partículas de cobre metálico o las superficies de las partículas de aleación de cobre no están completamente cubiertas por el al menos un metal.
9. La pasta de la reivindicación 1 en la que las nanopartículas que contienen óxido de metal incluyen al menos un óxido de níquel, cobre, cobalto, manganeso, o plomo.  
25
10. La pasta de la reivindicación 1 en la que las nanopartículas que contienen óxido de metal incluyen óxidos de níquel y plomo.
11. La pasta de la reivindicación 10 en la que el óxido de metal de las partículas de óxido secundario incluye óxido de antimonio.
12. La pasta de la reivindicación 1 en la que las nanopartículas que contienen óxido de metal incluyen óxidos de níquel, cobre, y plomo.  
30
13. La pasta de la reivindicación 1 en la que el vehículo orgánico es un aglutinante orgánico y un solvente orgánico y en la que el solvente orgánico es propilenglicol.
14. La pasta de la reivindicación 1 en la que el al menos un metal está en la forma de una partícula metálica sobre las superficies de las partículas que contienen cobre, y las partículas que contienen cobre con partículas metálicas tienen un área de superficie en el rango de 0.7 m<sup>2</sup>/g a 5 m<sup>2</sup>/g.  
35
15. Un método para elaborar una celda solar que comprende:  
colocar una pasta de la reivindicación 9 sobre una superficie de un sustrato; y  
calentar la pasta a una temperatura a la que se descompone el vehículo orgánico y se reducen al menos algunos de los óxidos de metal a un metal.  
40
16. Una celda solar elaborada a partir del método de la reivindicación 15.

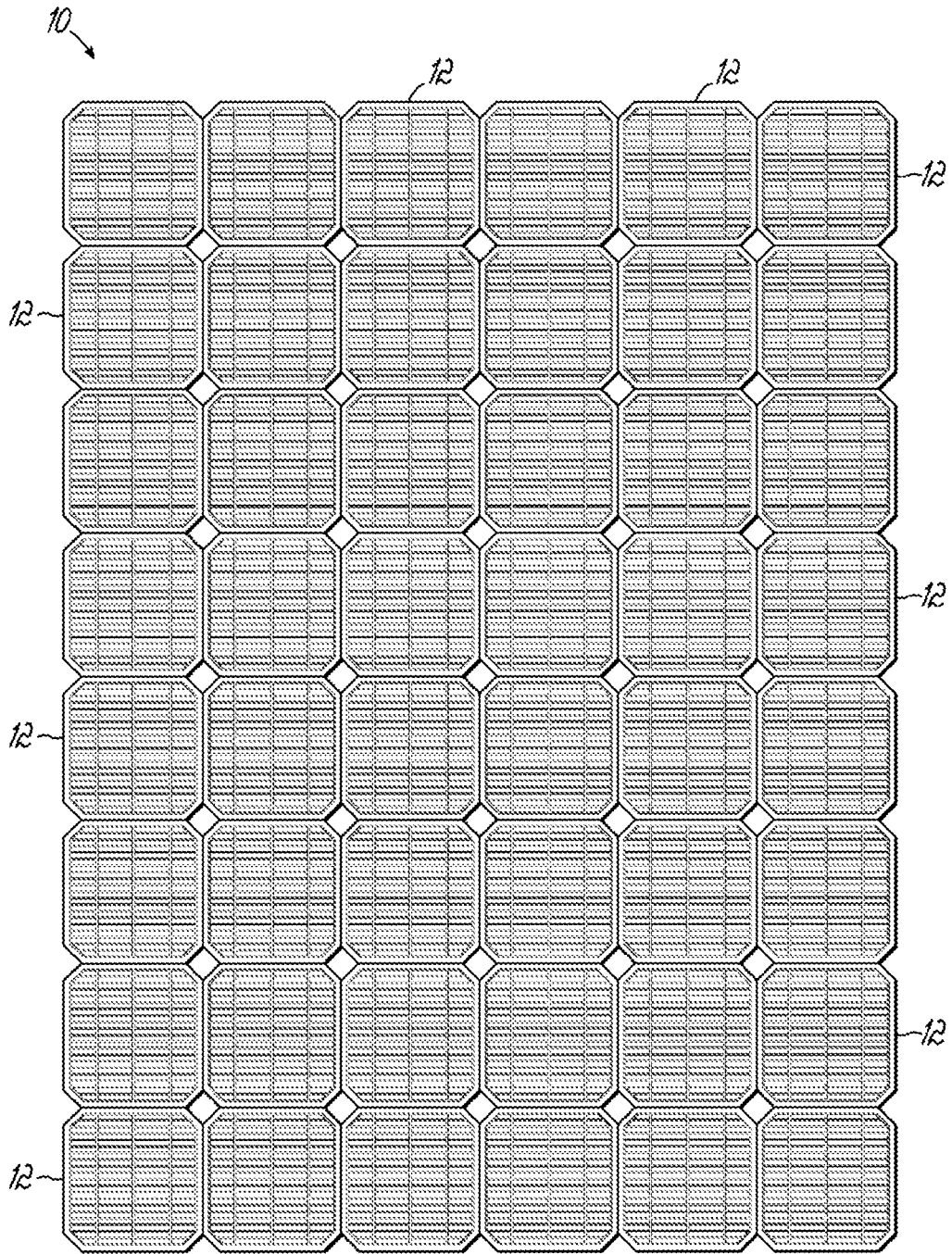


FIG. 1

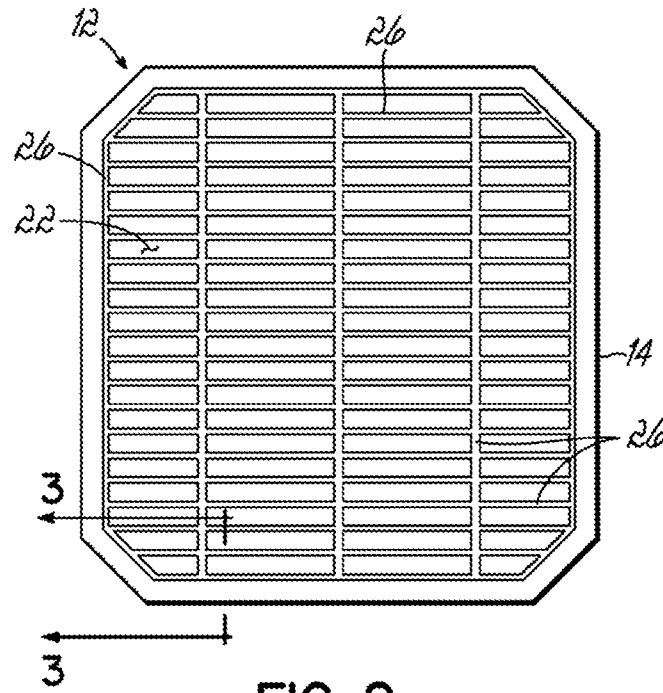


FIG. 2

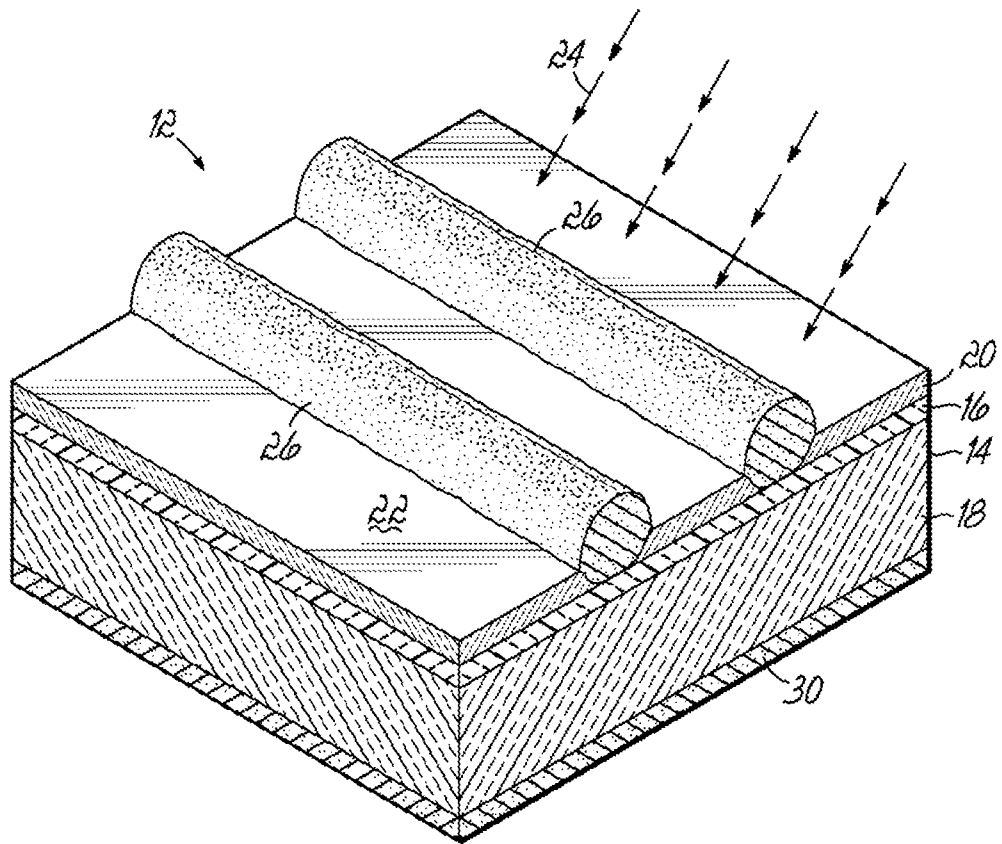


FIG. 3

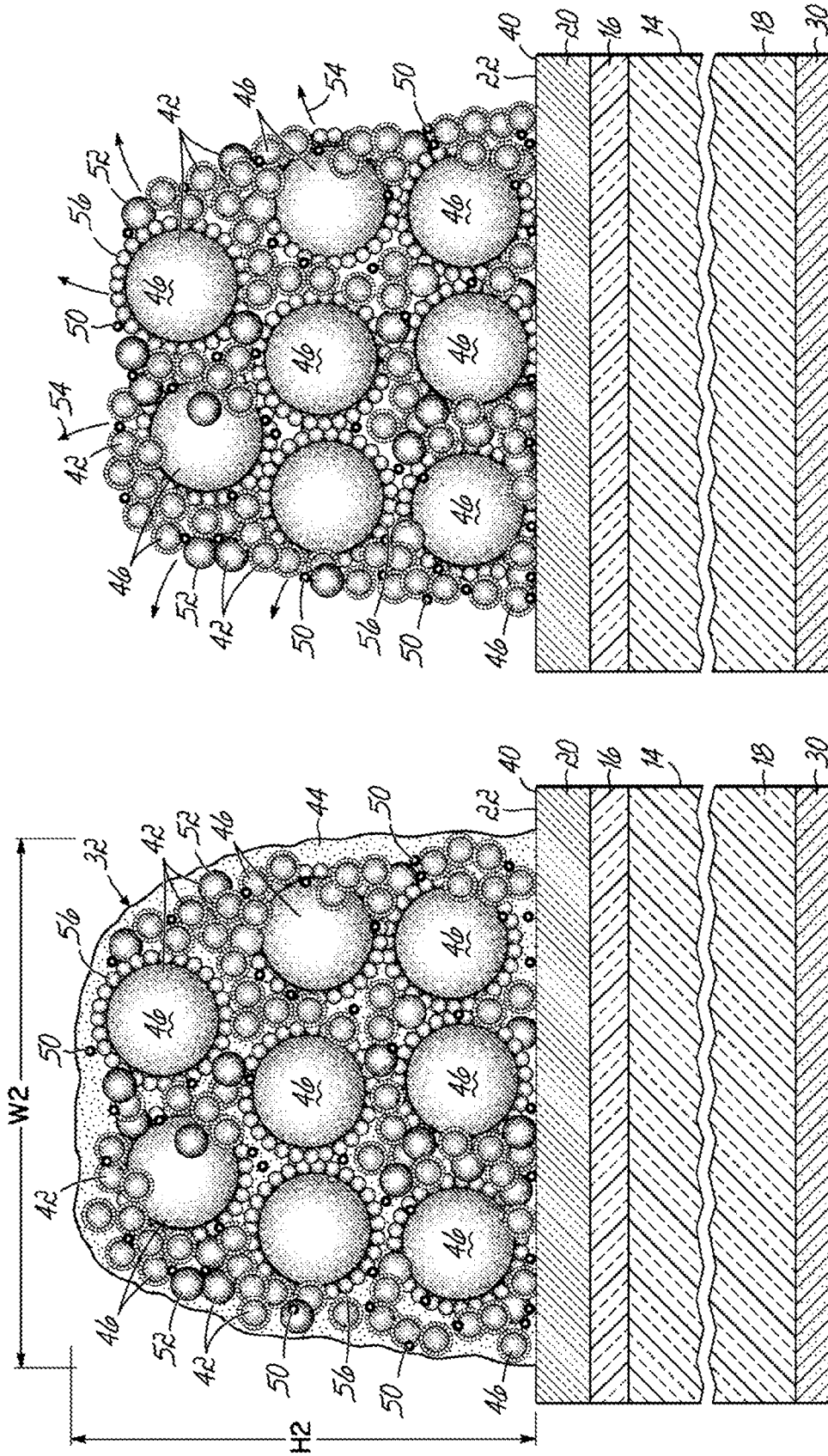


FIG. 5

FIG. 4

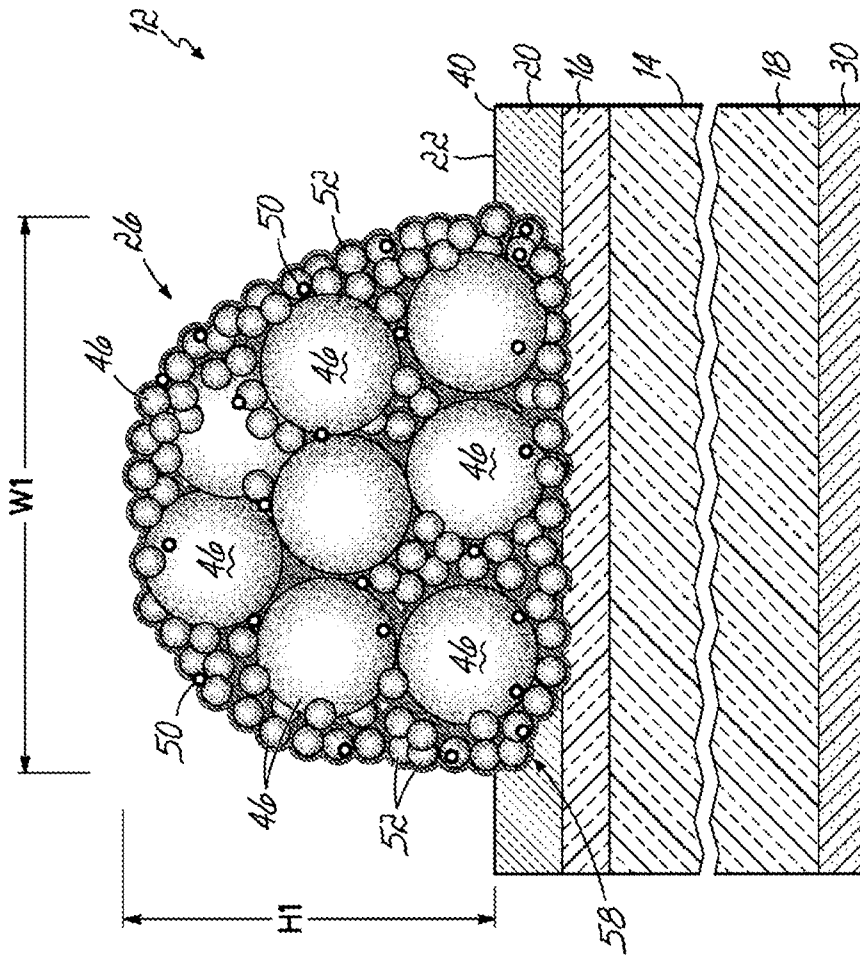


FIG. 6

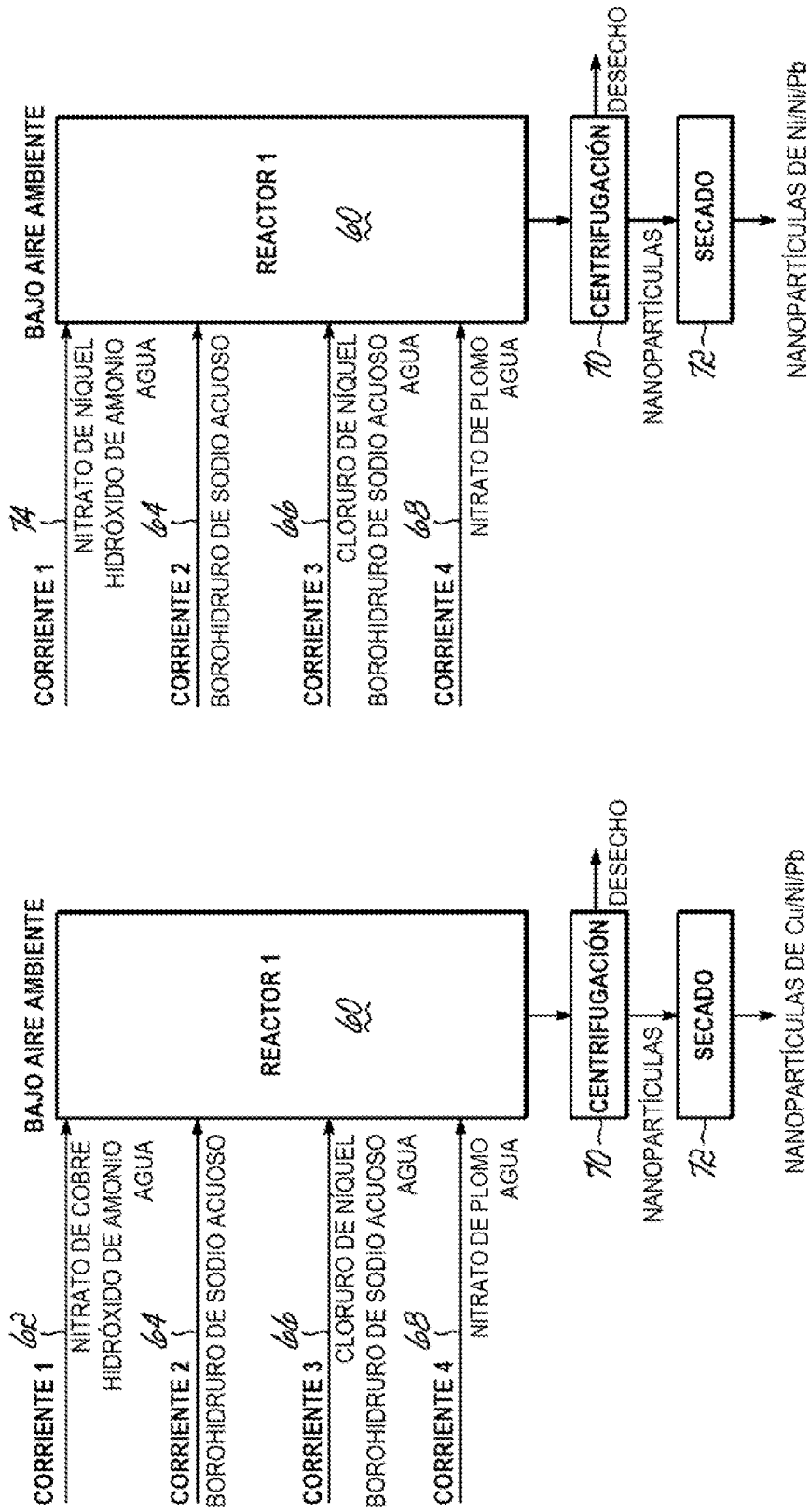


FIG. 7A

FIG. 7B

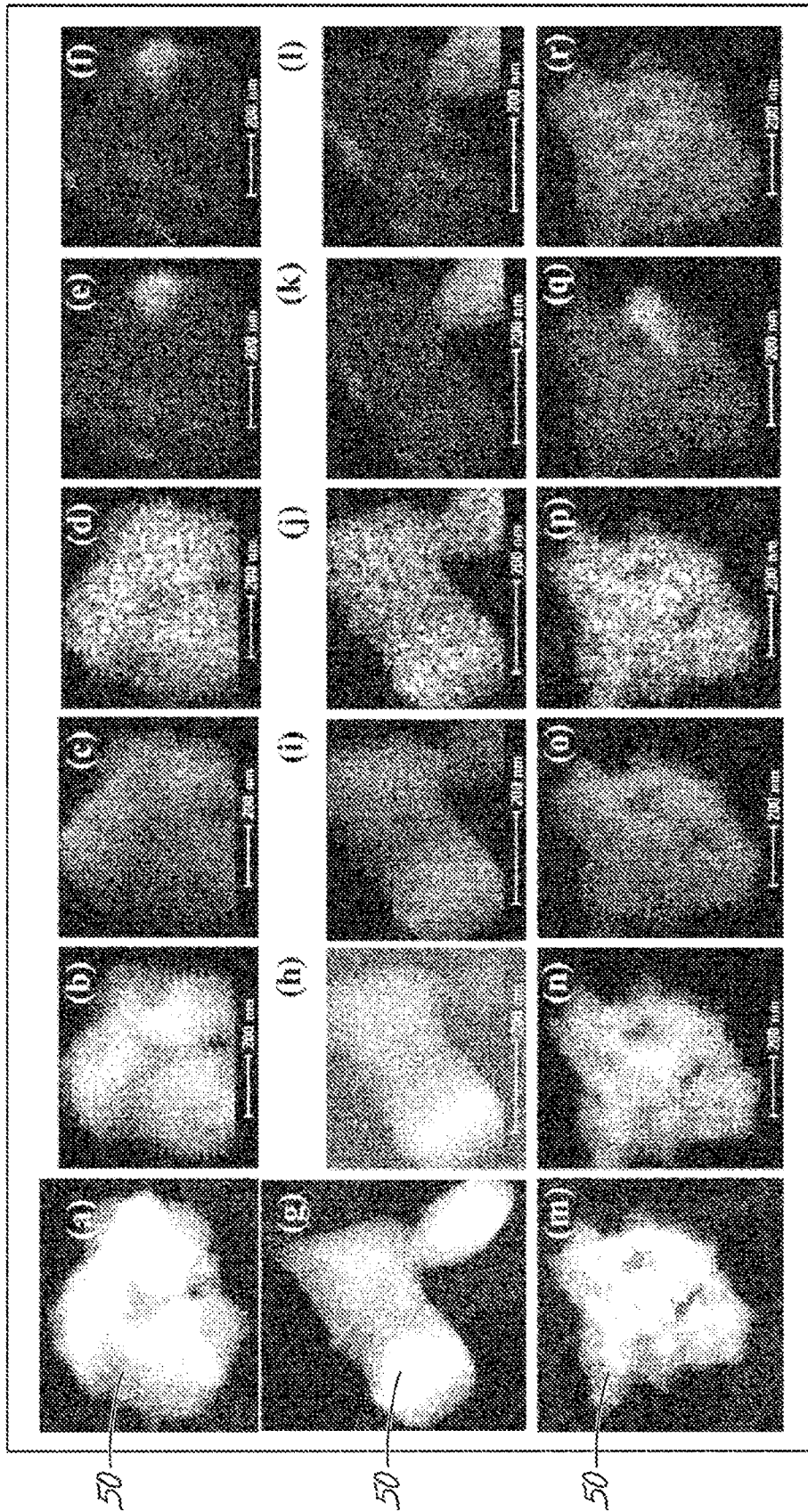


FIG. 8

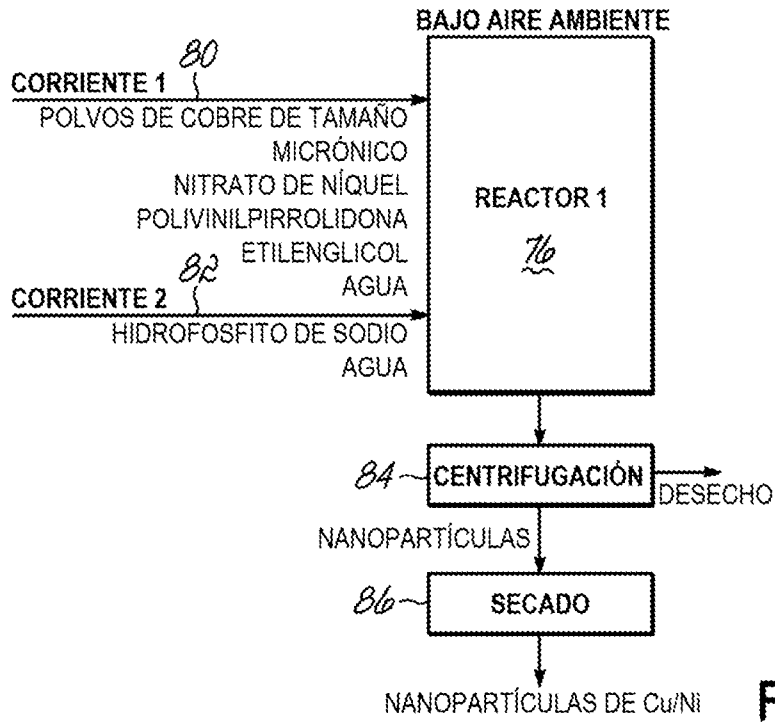


FIG. 9A

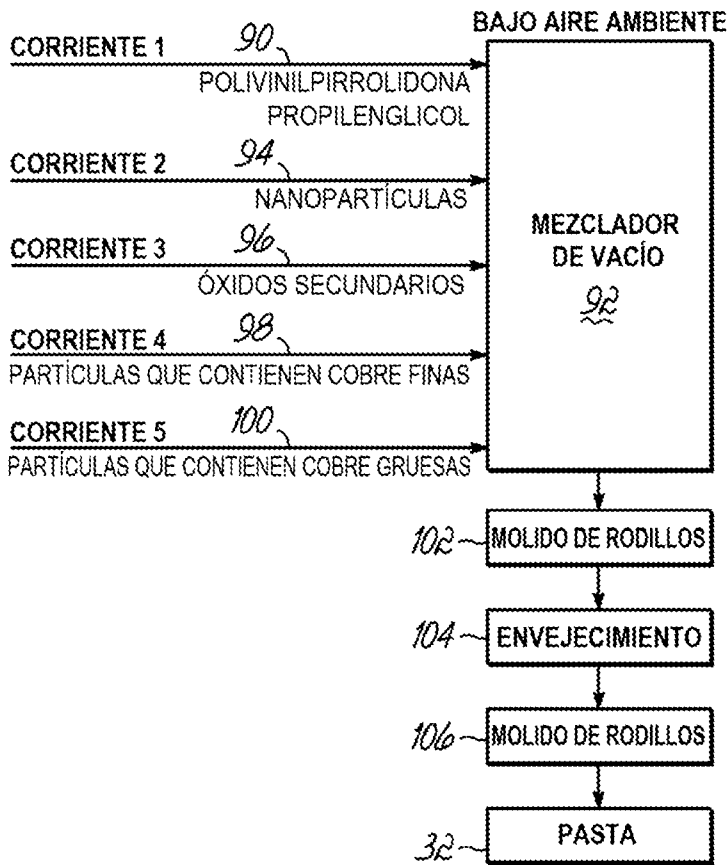


FIG. 9B

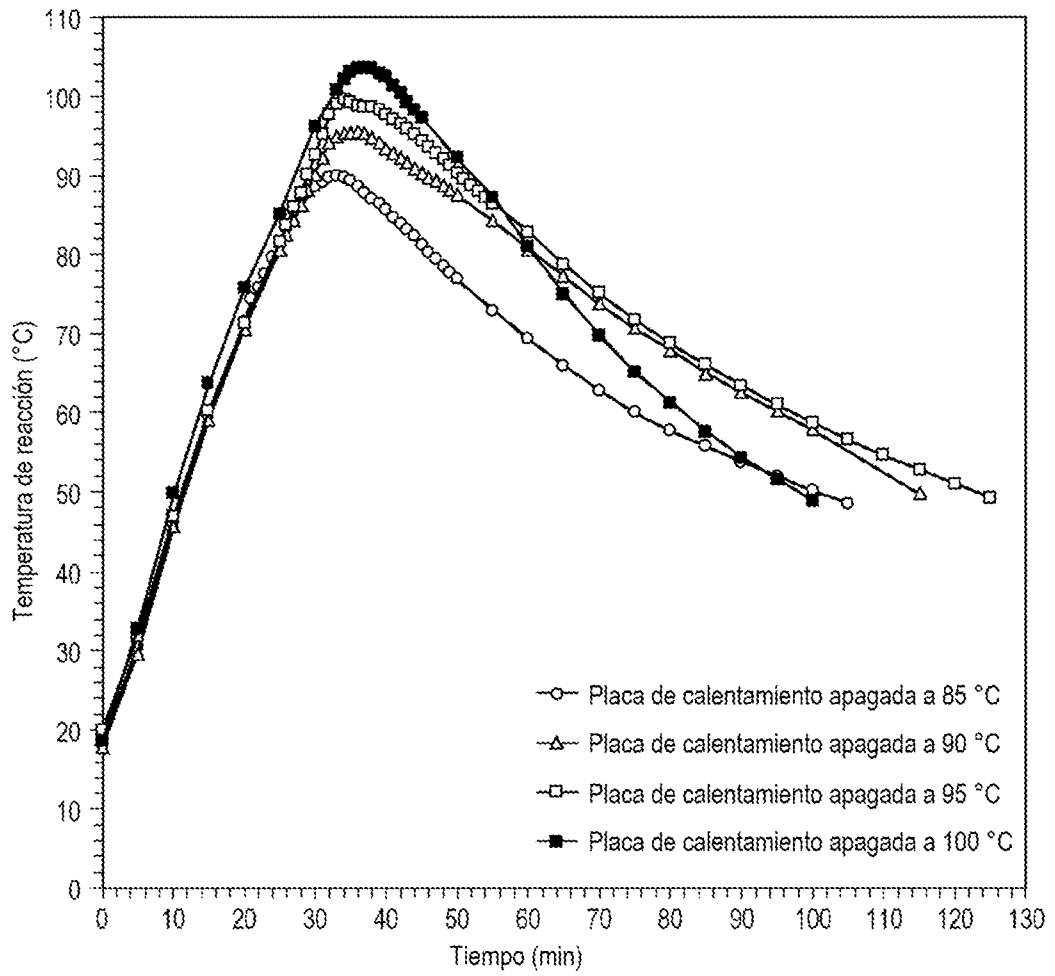
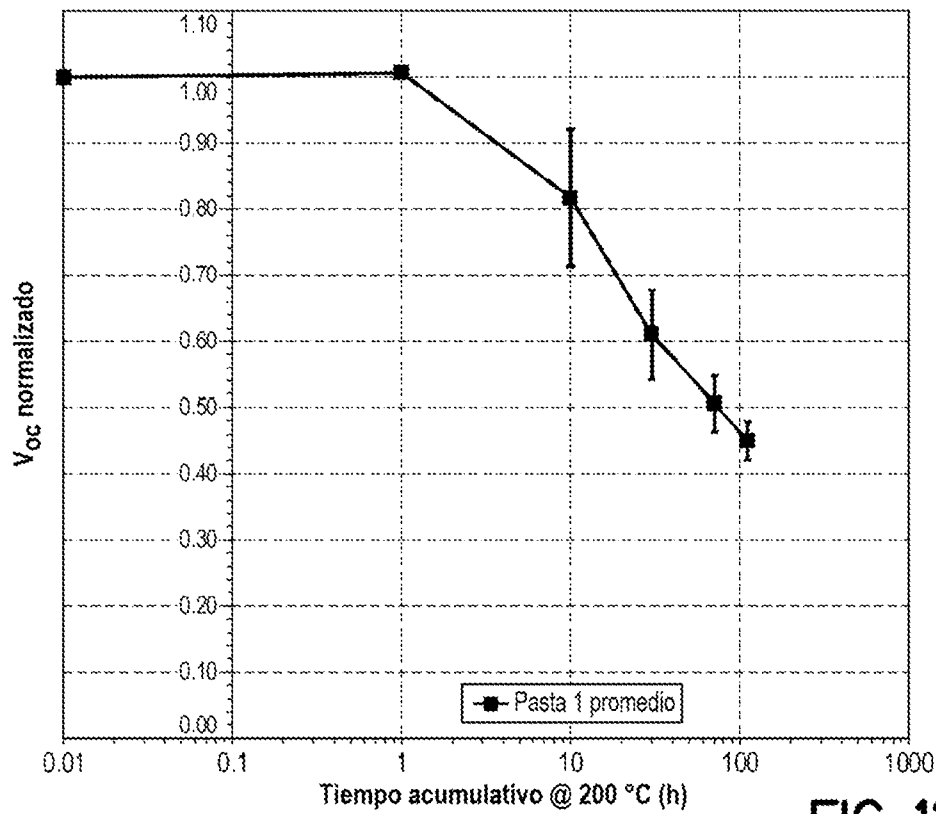
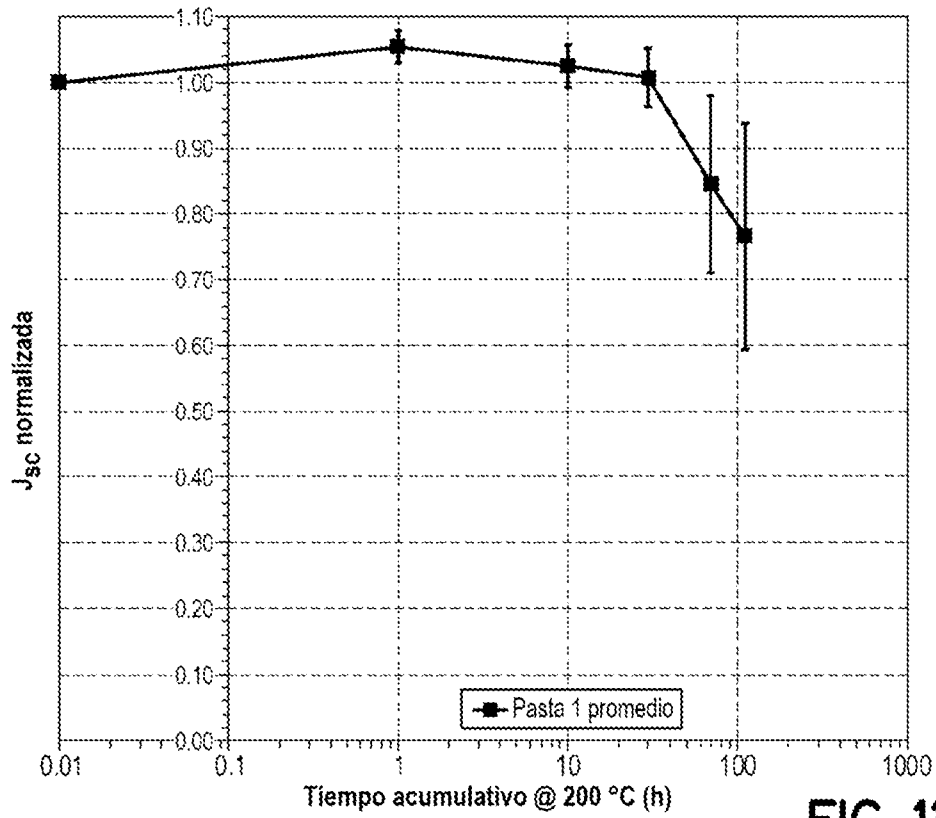


FIG. 10



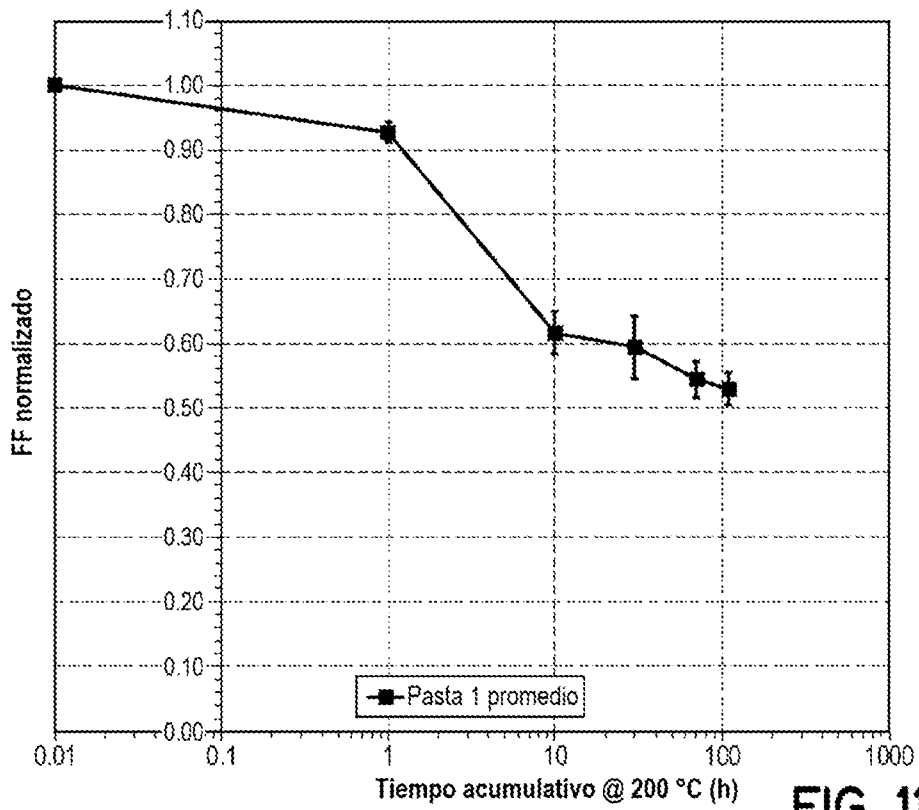


FIG. 11C

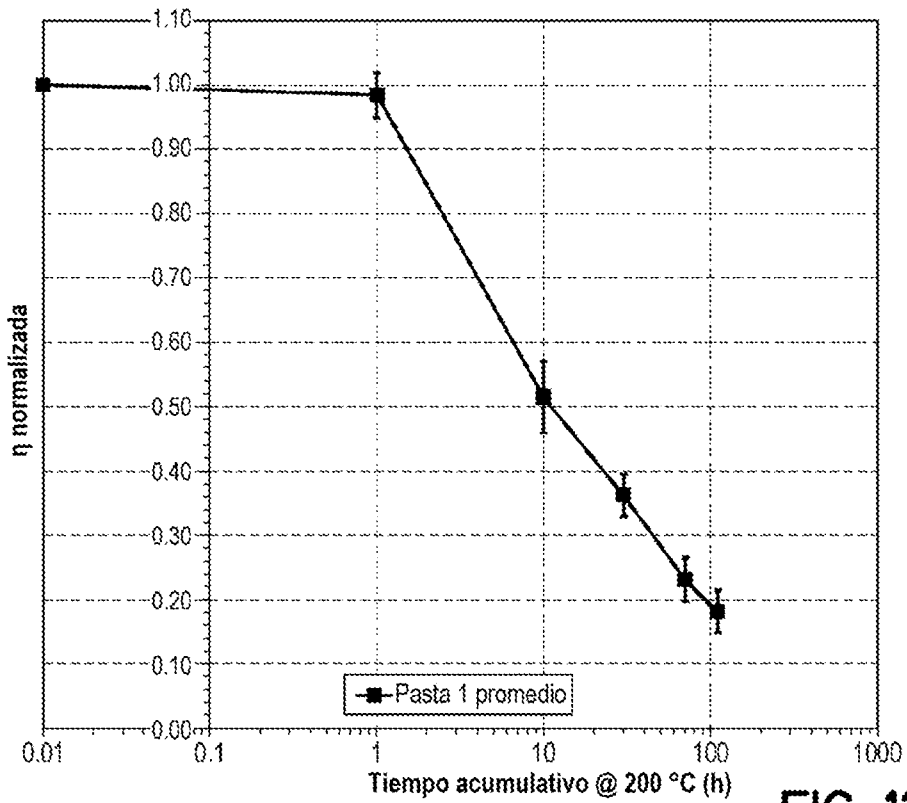


FIG. 11D

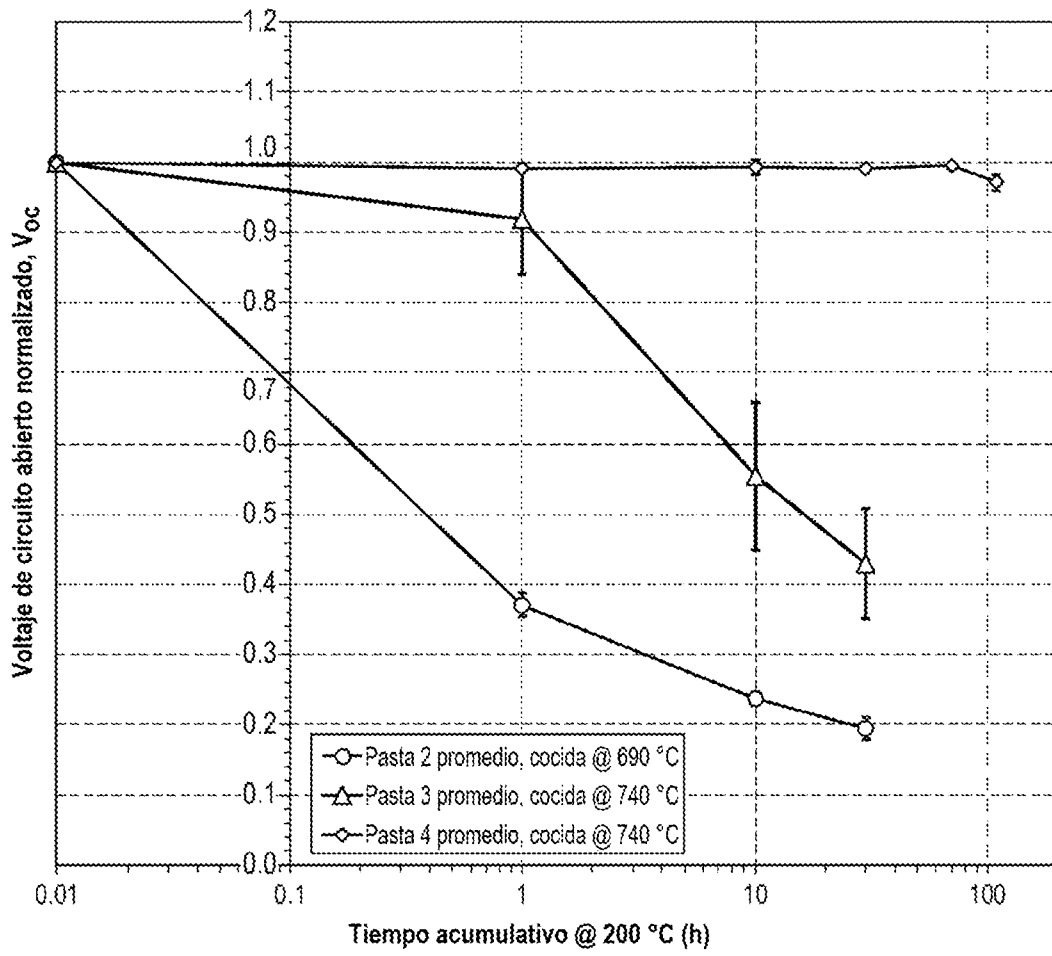


FIG. 12A

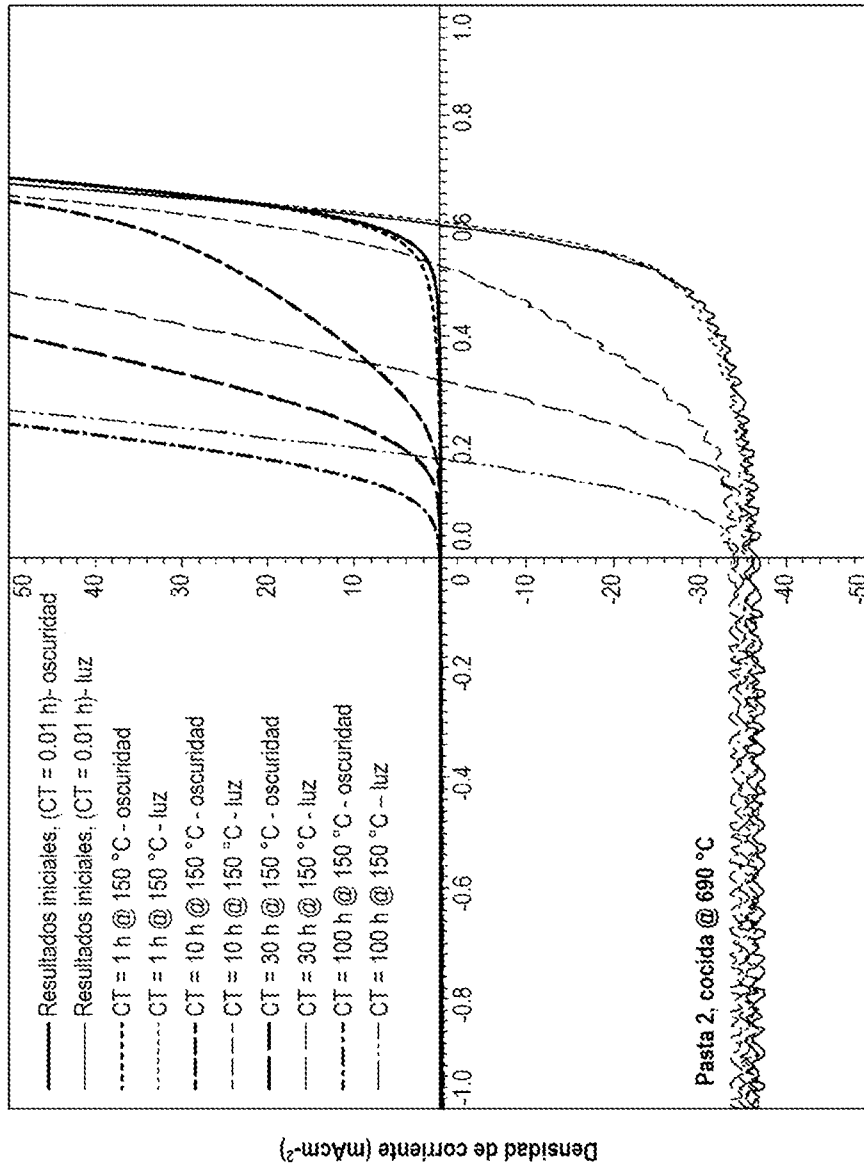
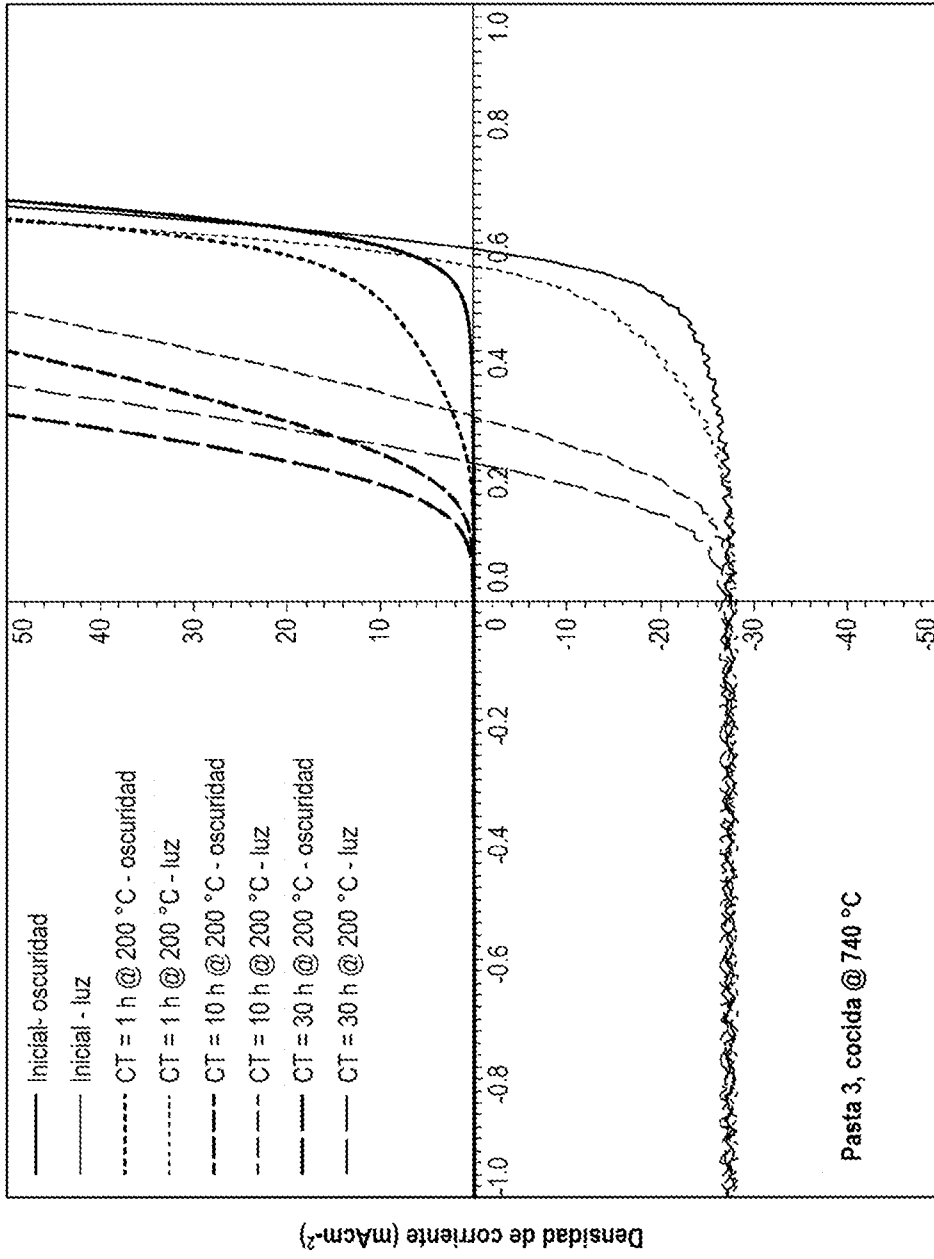


FIG. 12B



Voltaje (V)  
**FIG. 12C**

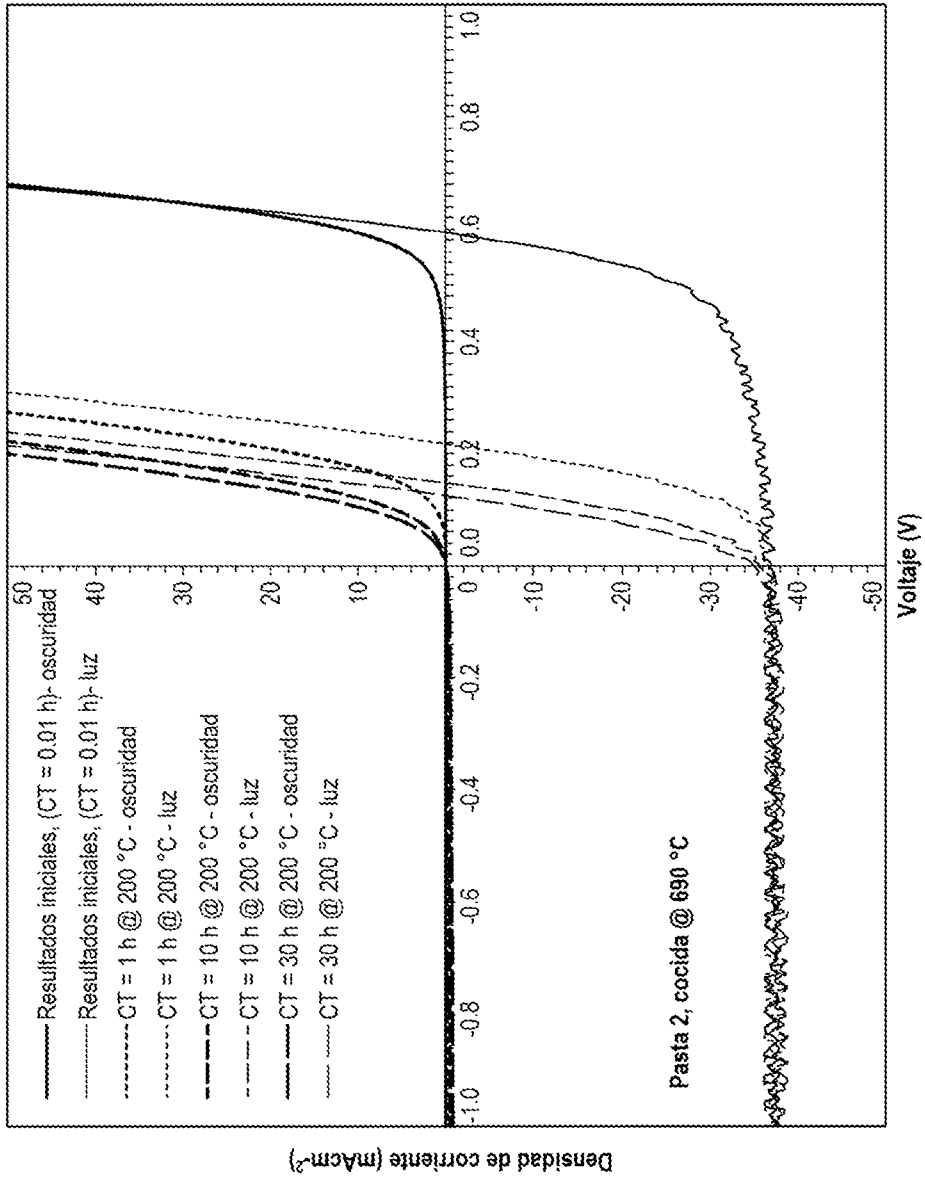


FIG. 12D

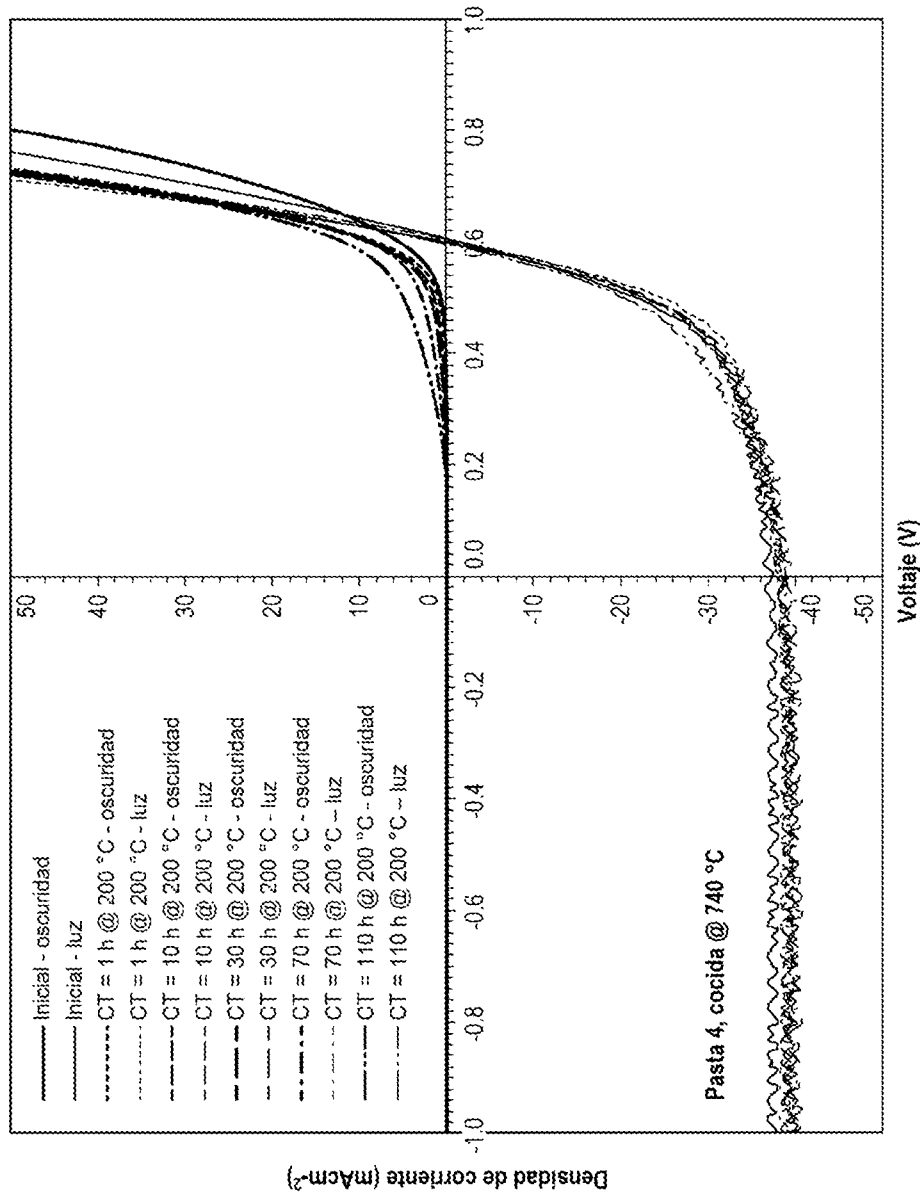


FIG. 12E

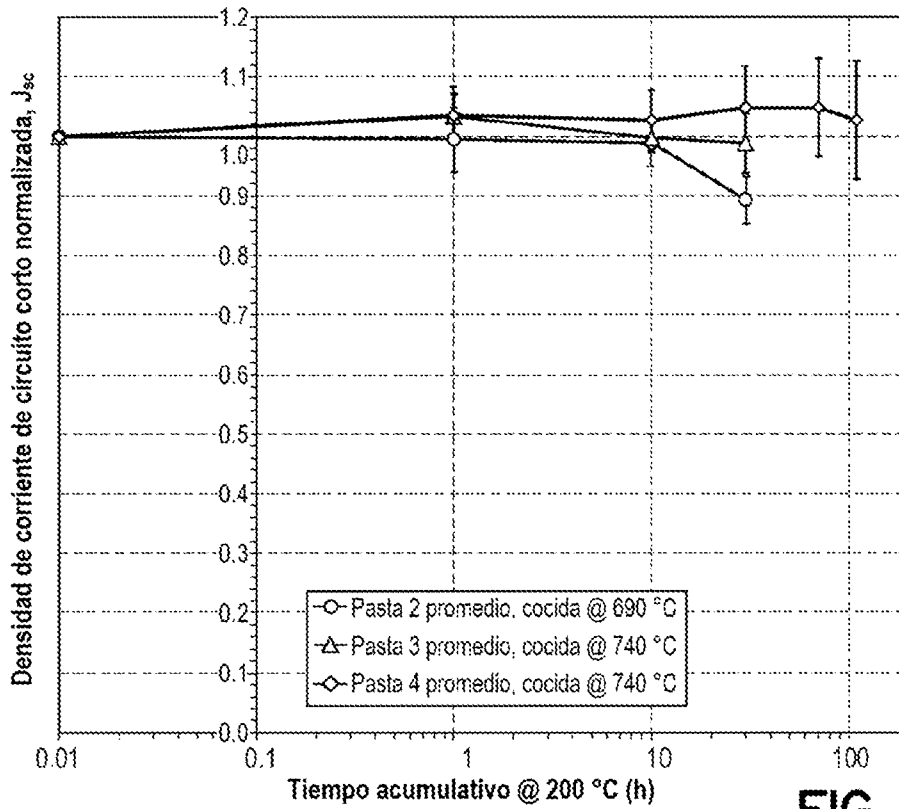


FIG. 12F

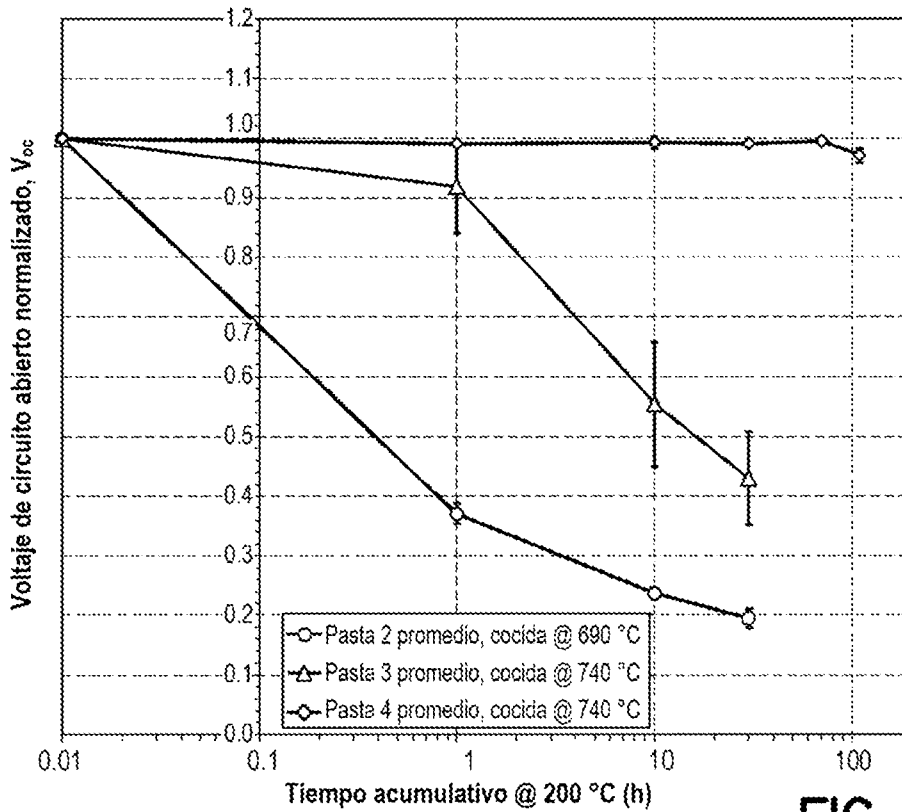


FIG. 12G

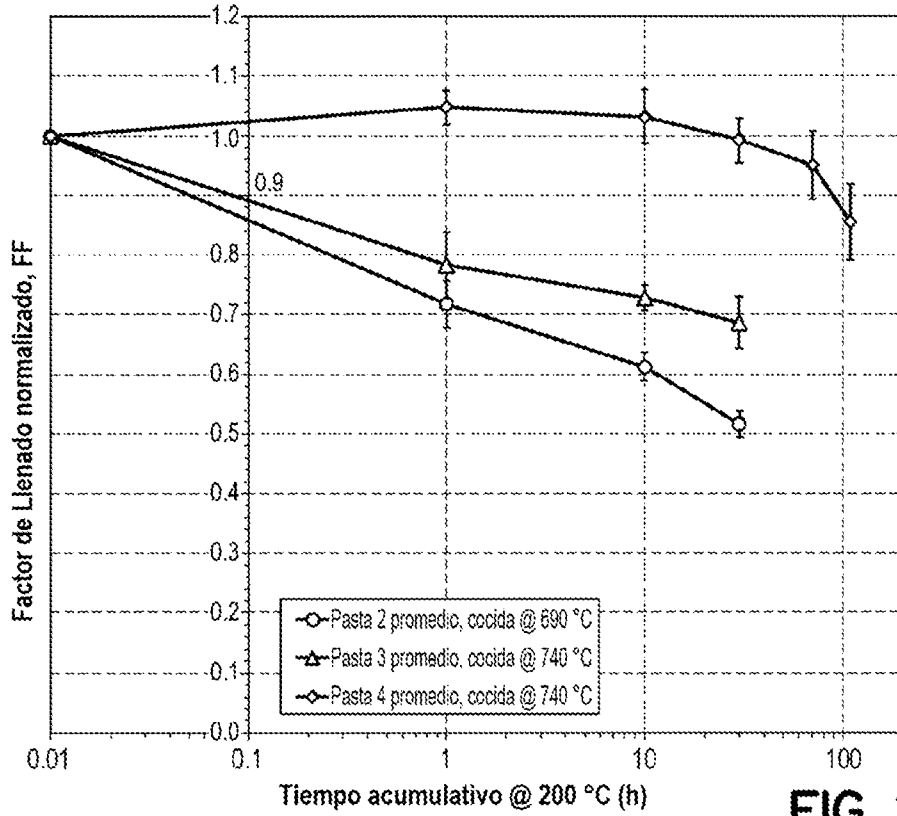


FIG. 12H

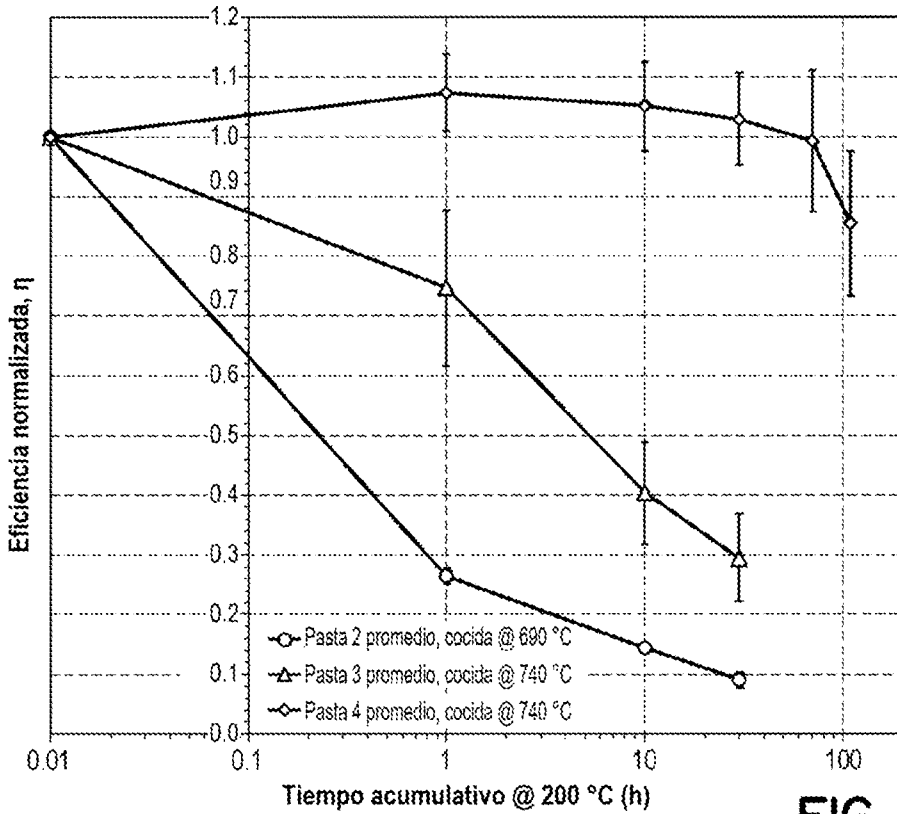


FIG. 12I

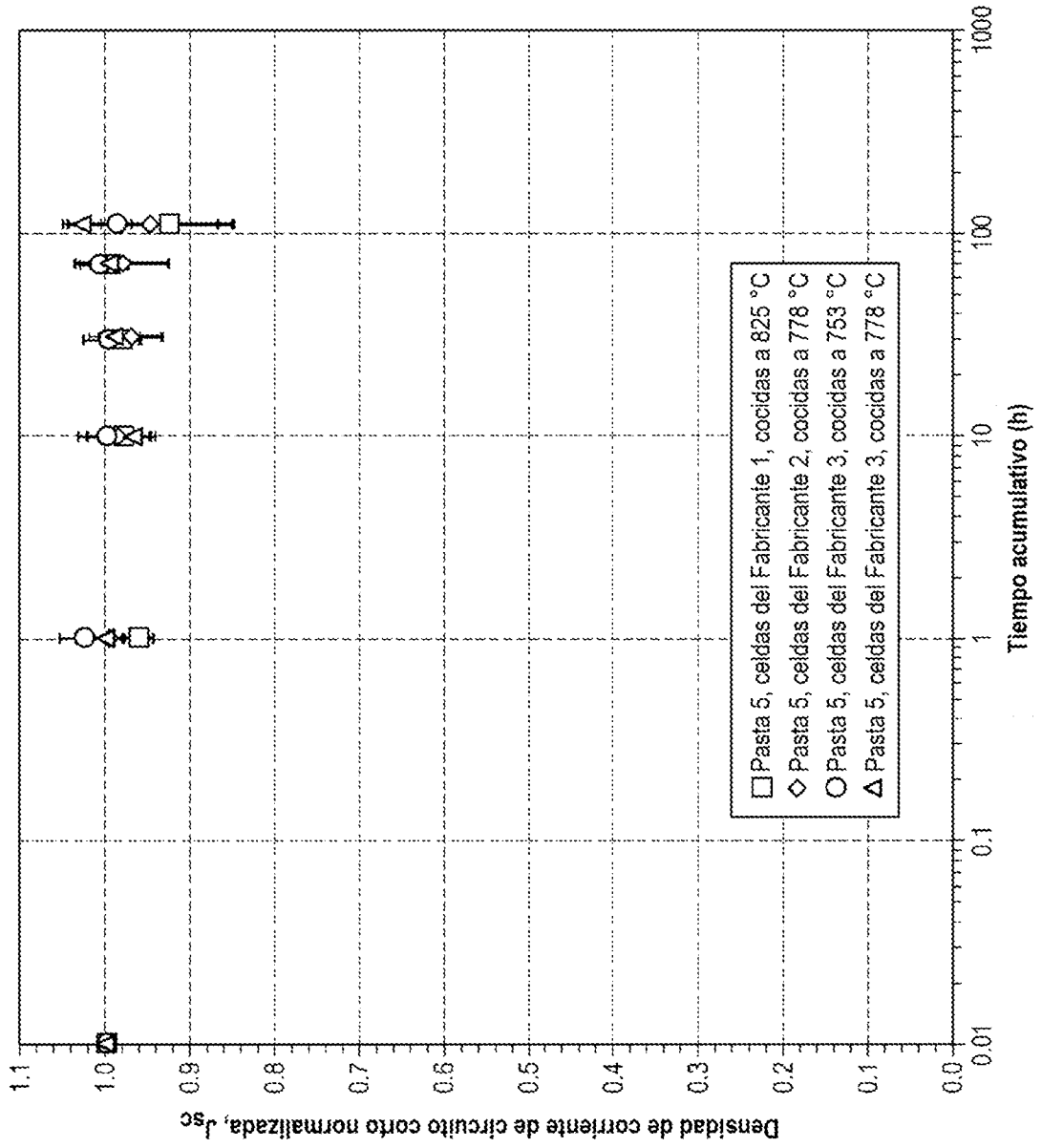


FIG. 13A

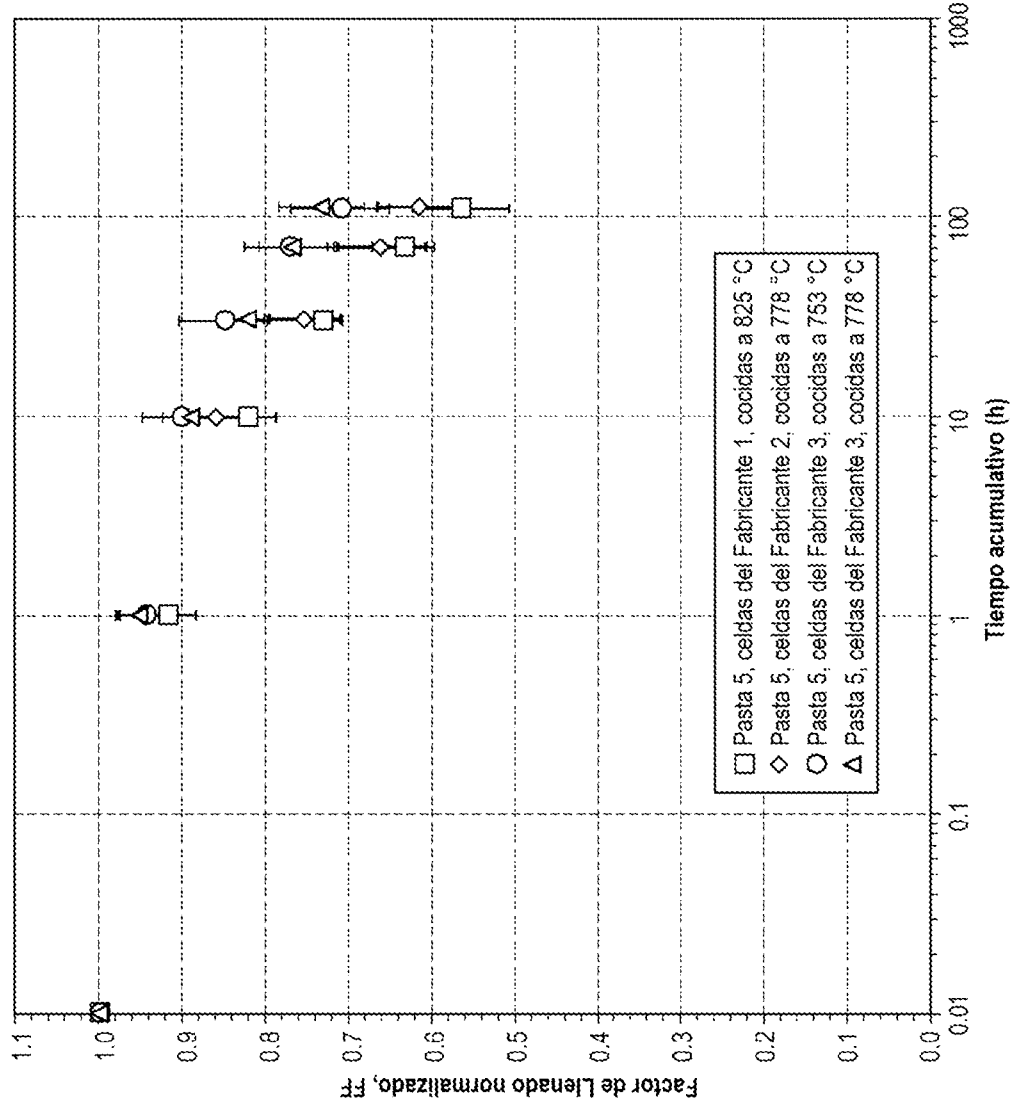


FIG. 13B

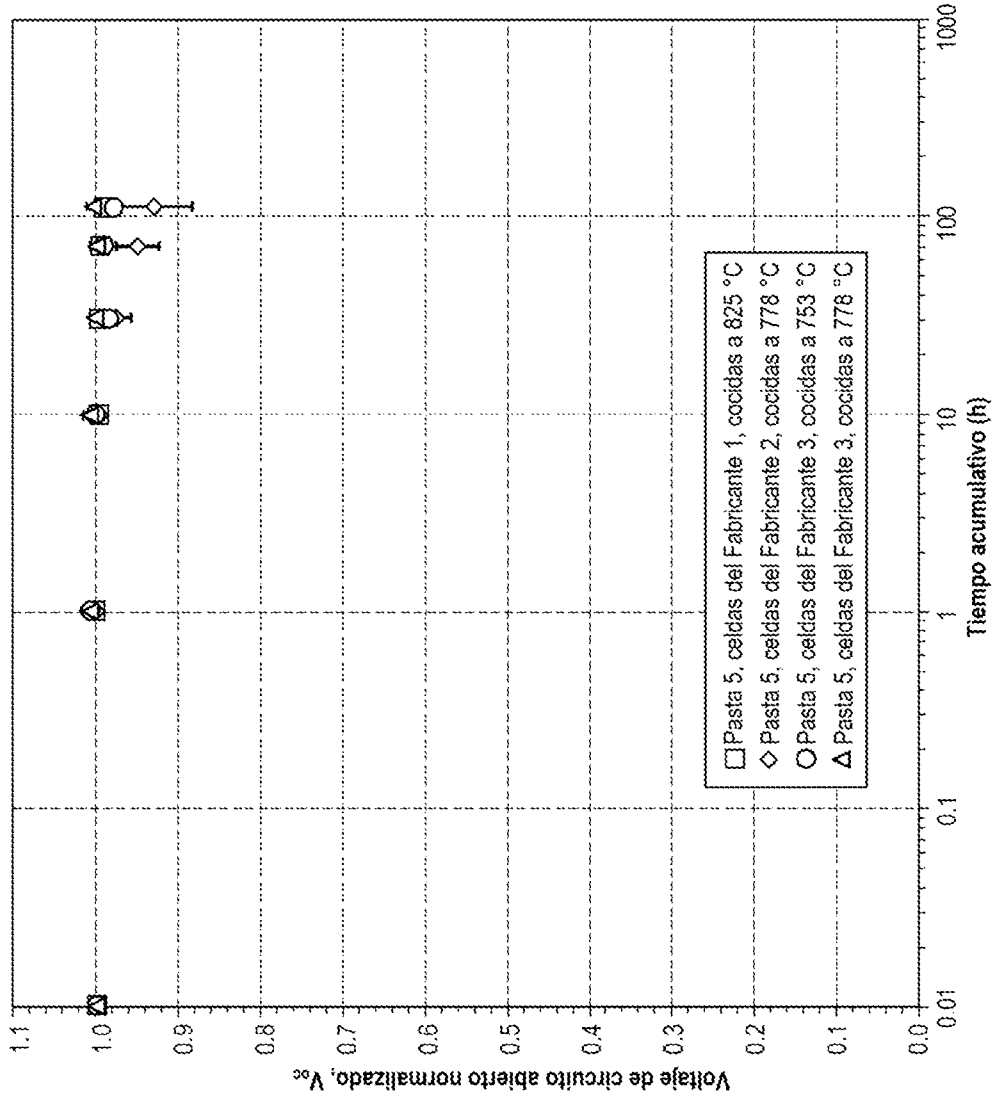


FIG. 13C

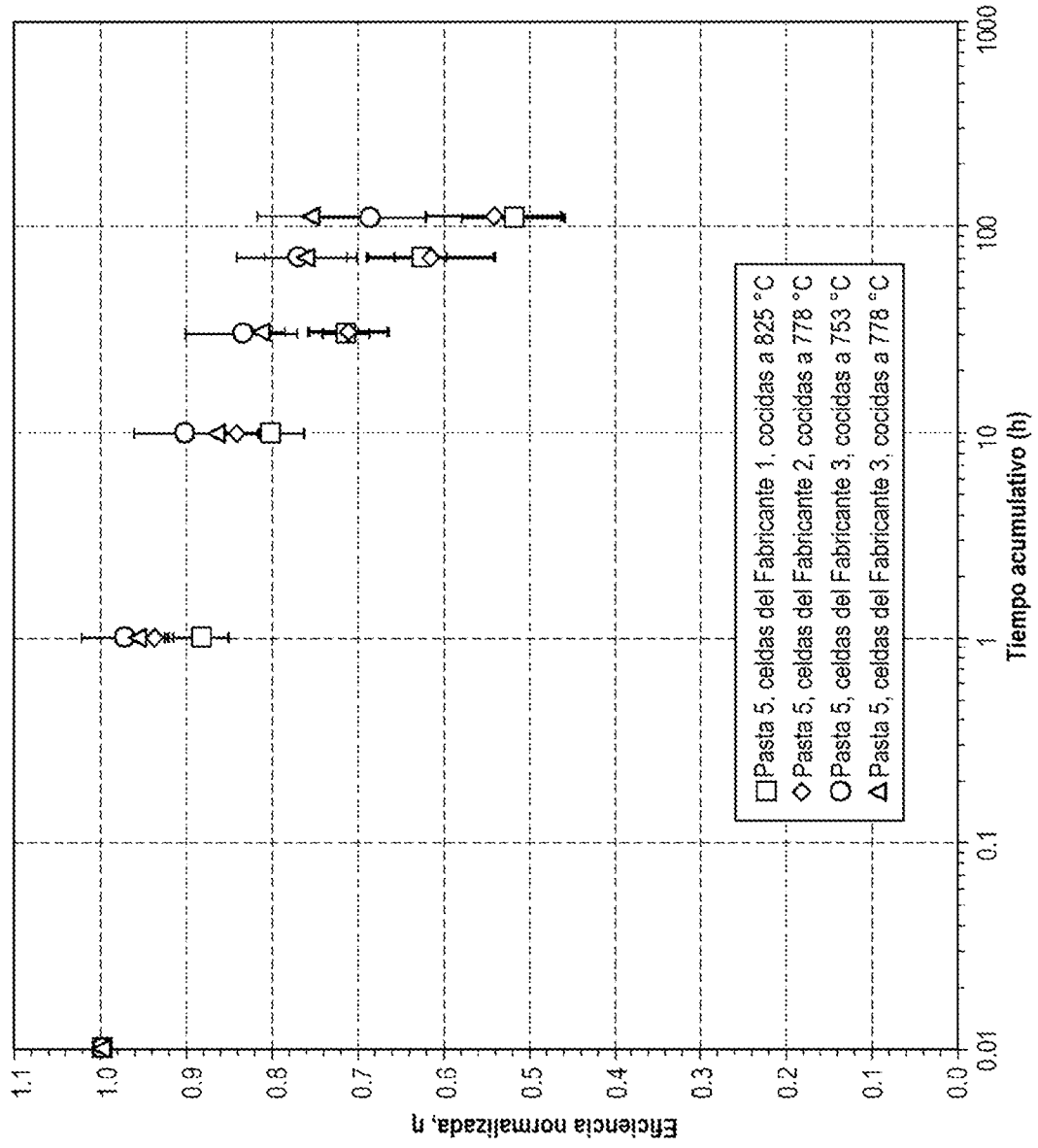


FIG. 13D

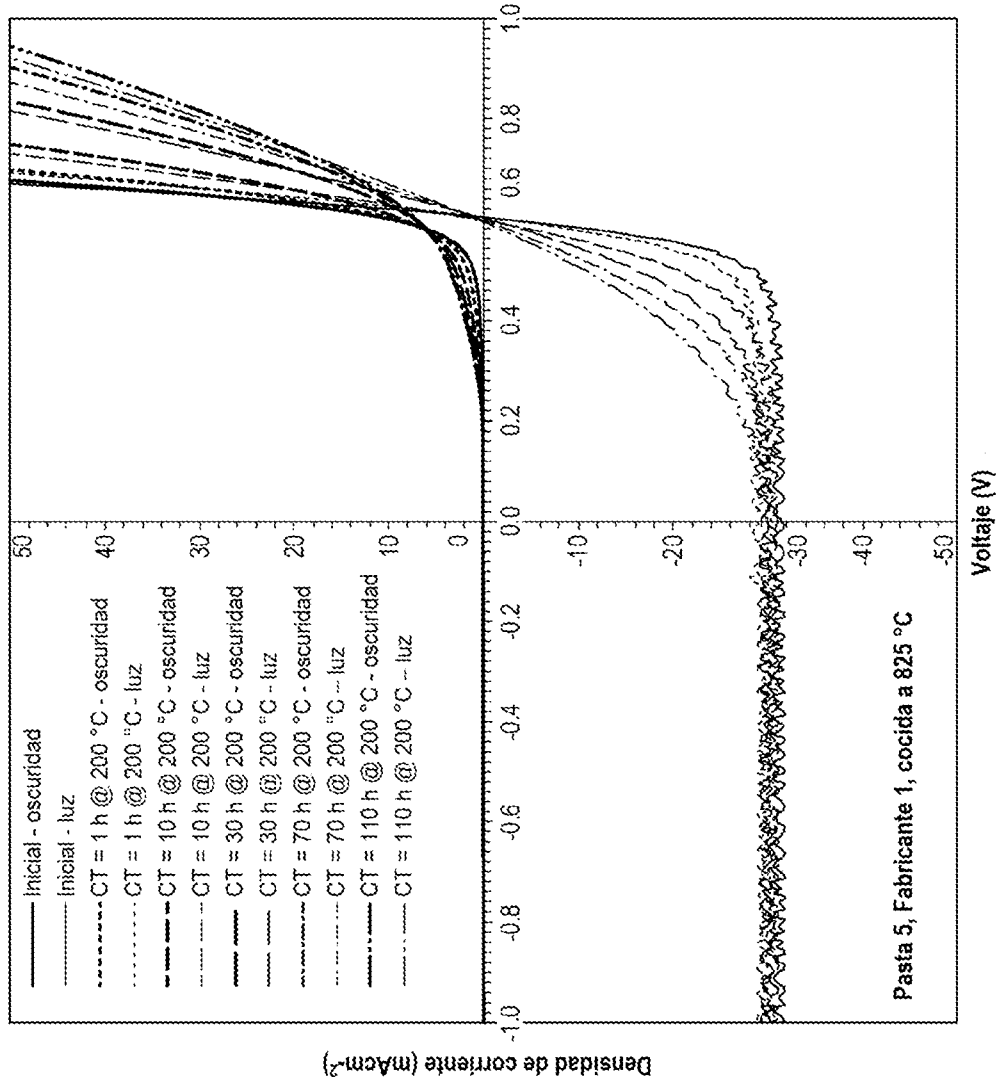


FIG. 13E

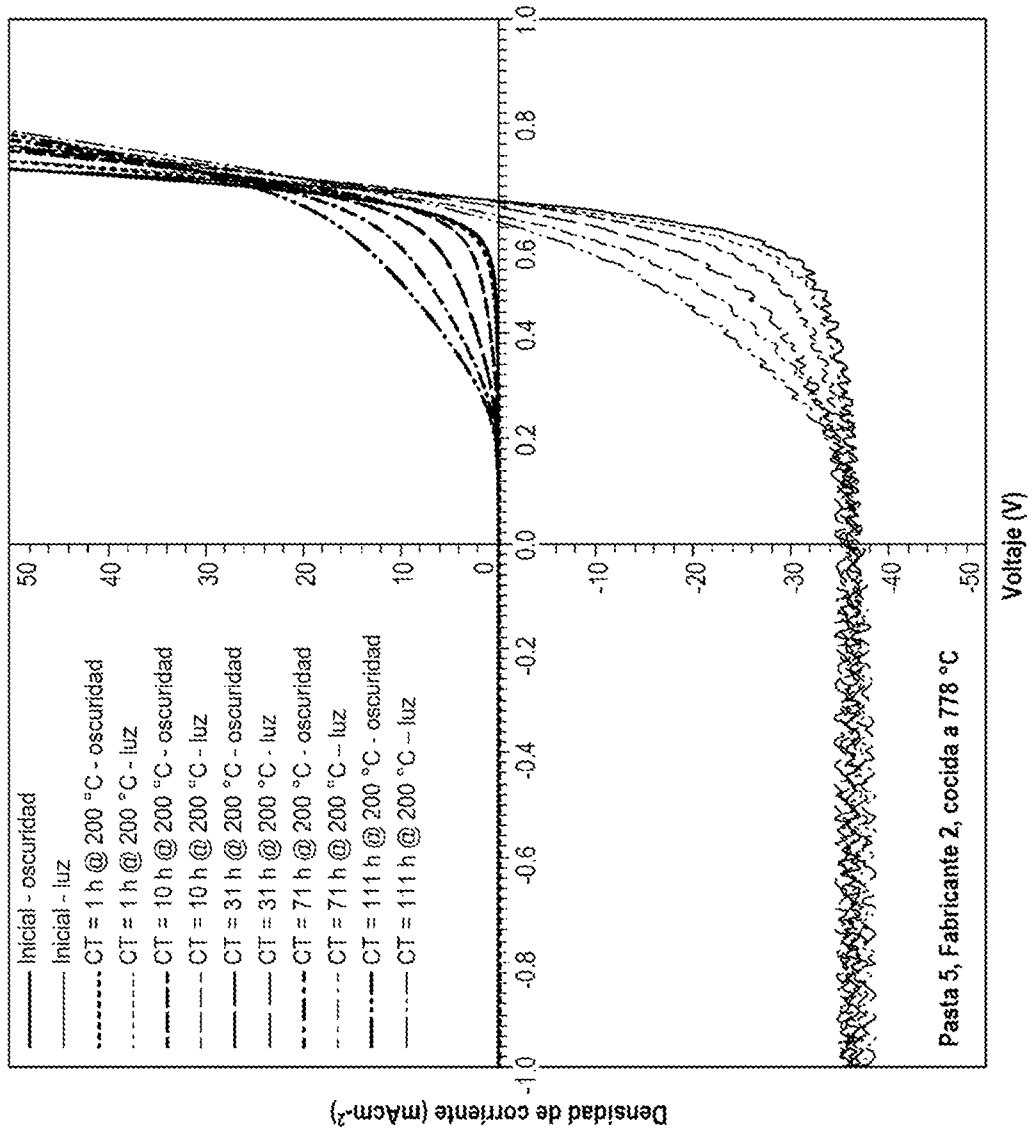


FIG. 13F

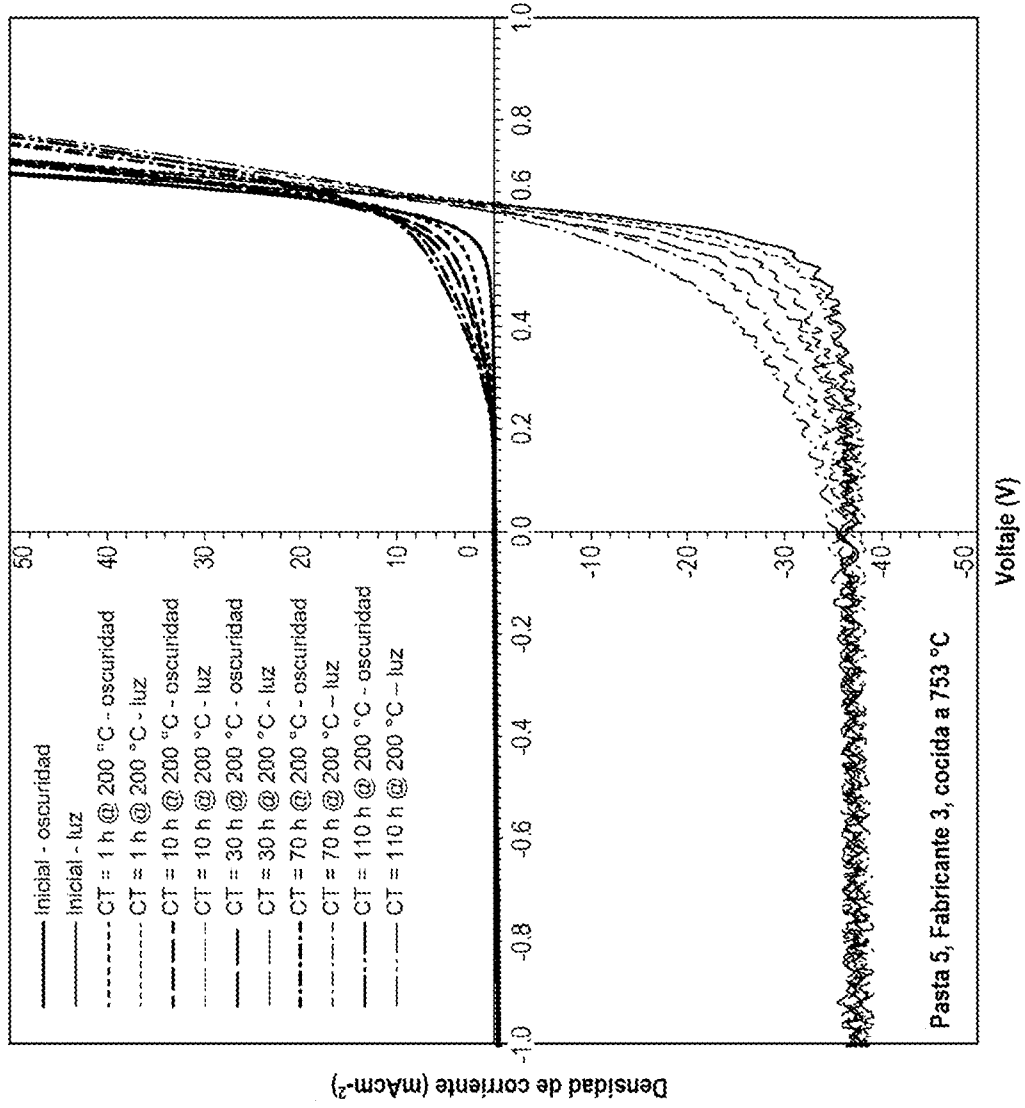


FIG. 13G

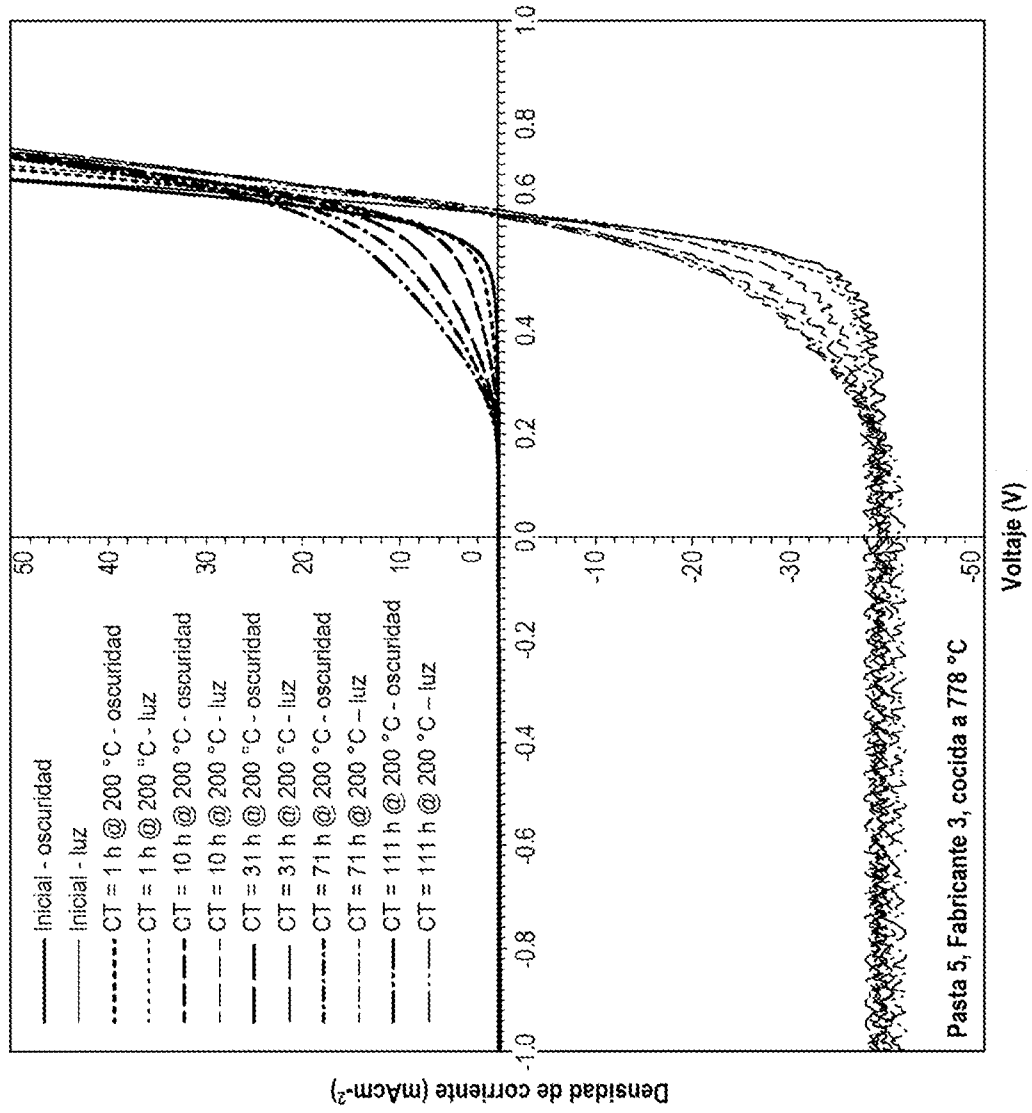


FIG. 13H

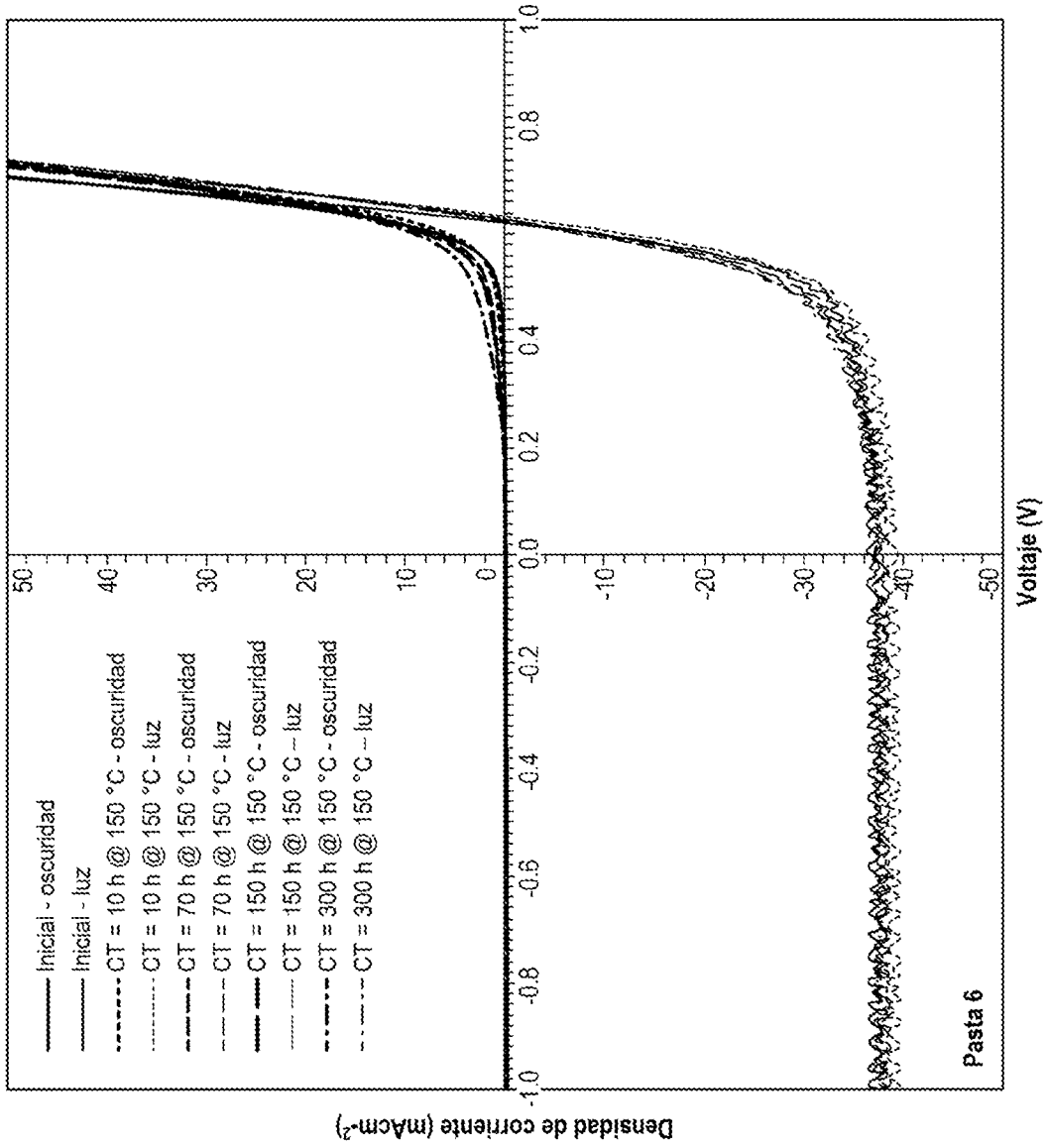


FIG. 14A

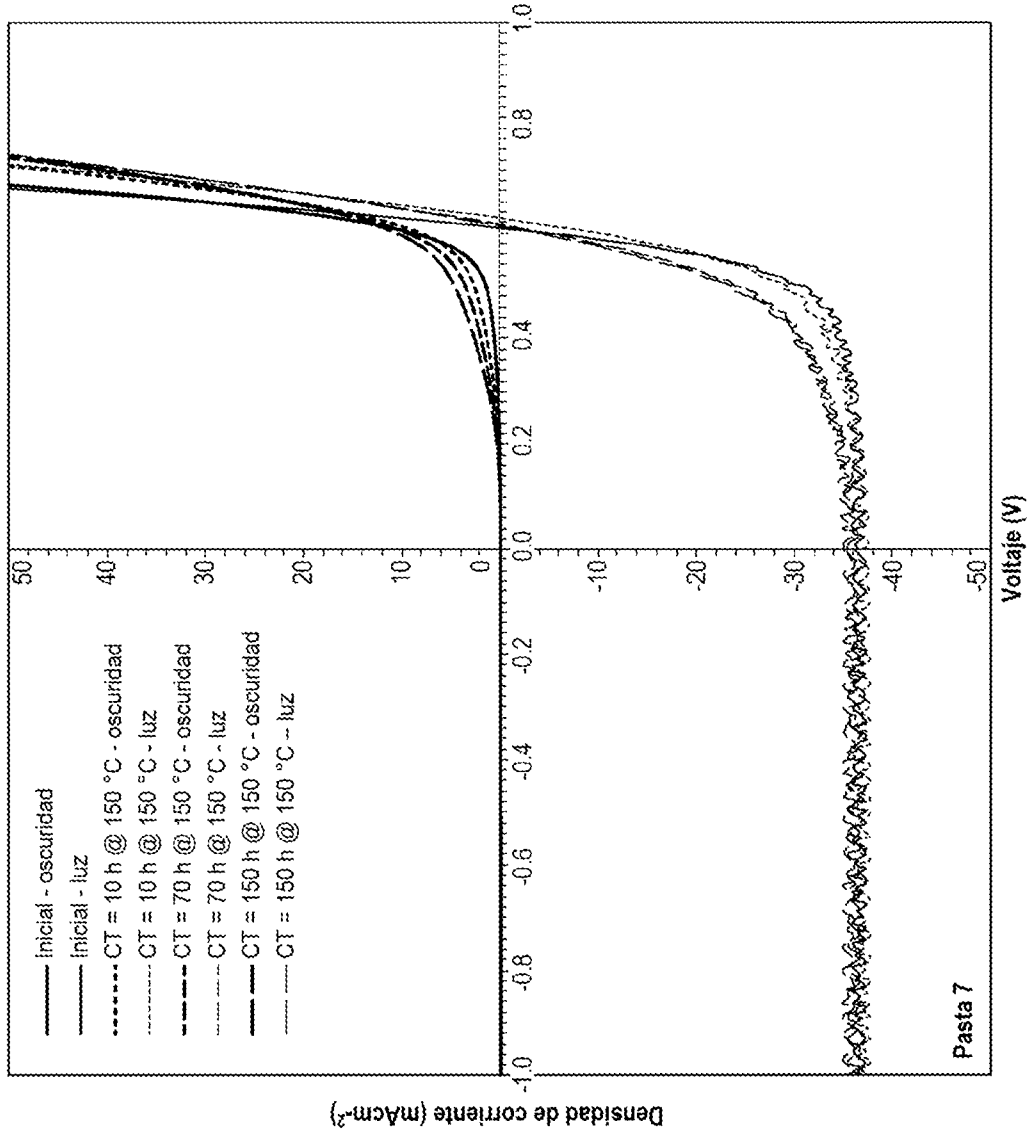


FIG. 14B

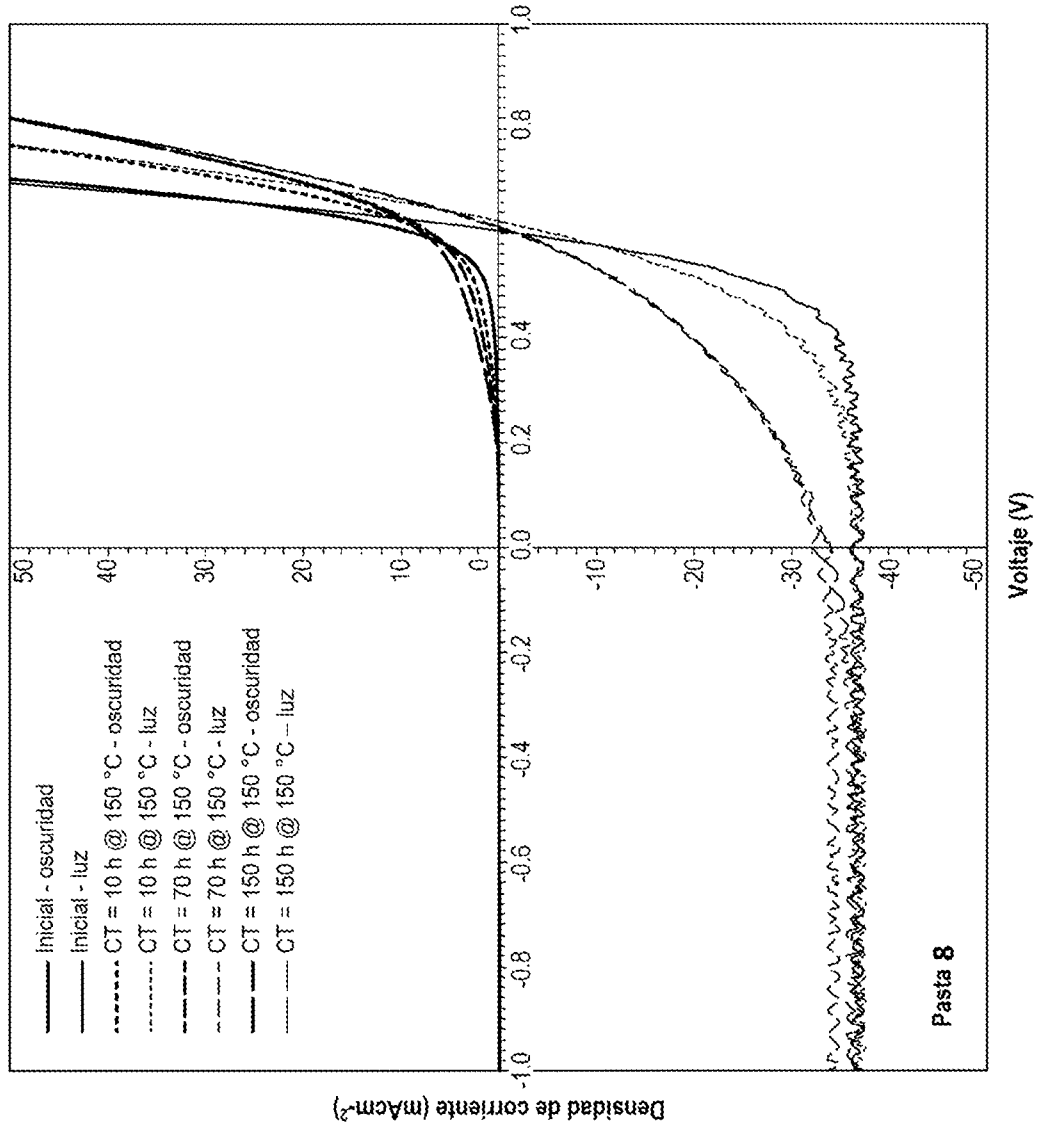


FIG. 14C

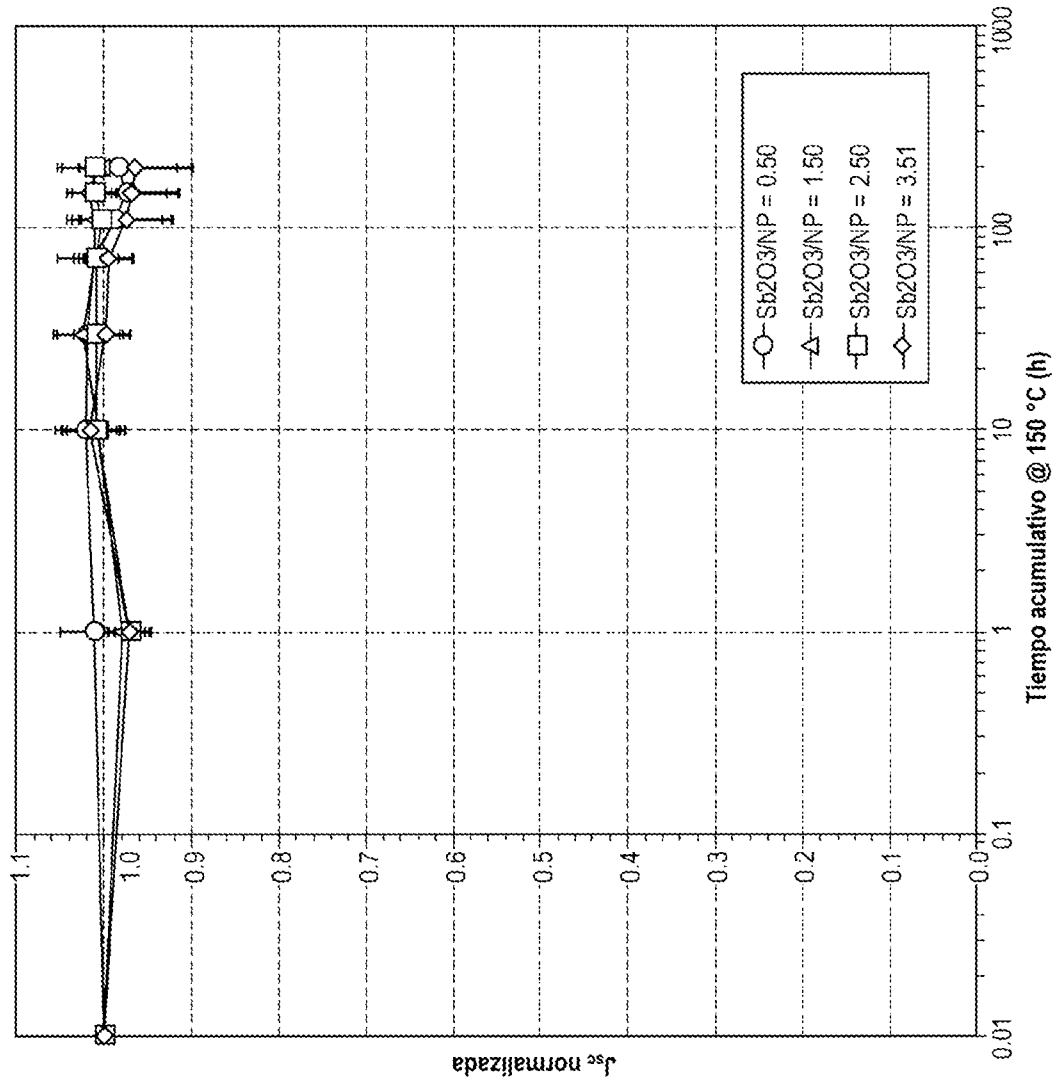


FIG. 15A

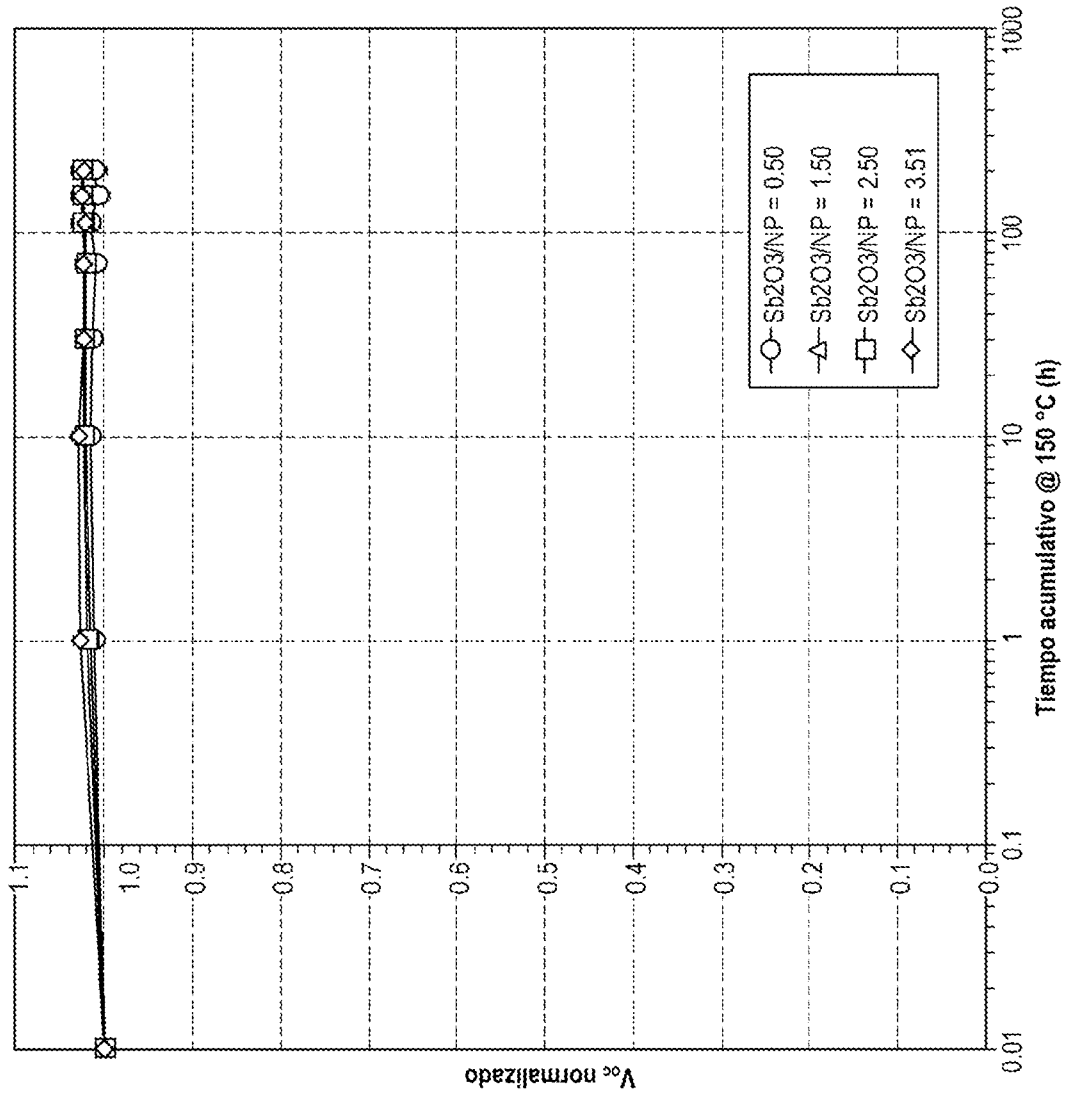


FIG. 15B

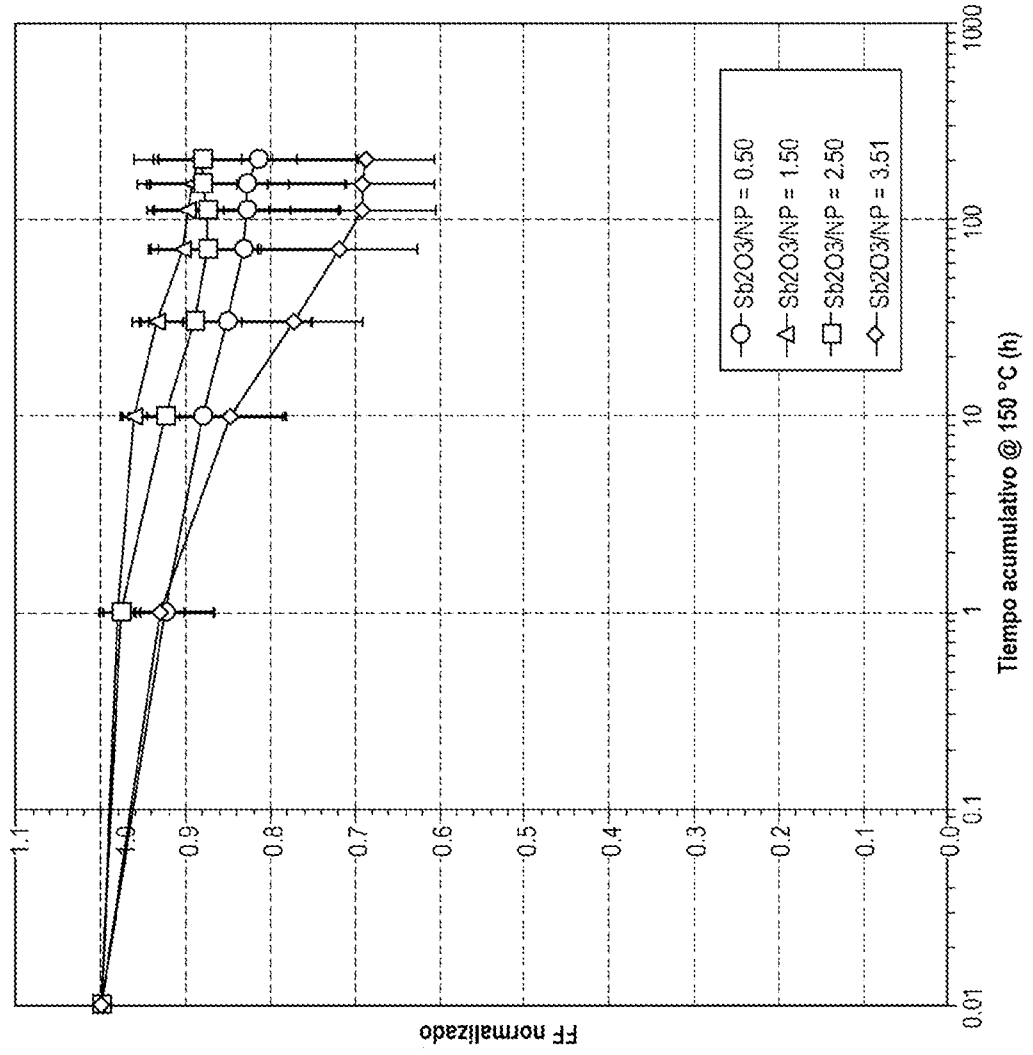


FIG. 15C

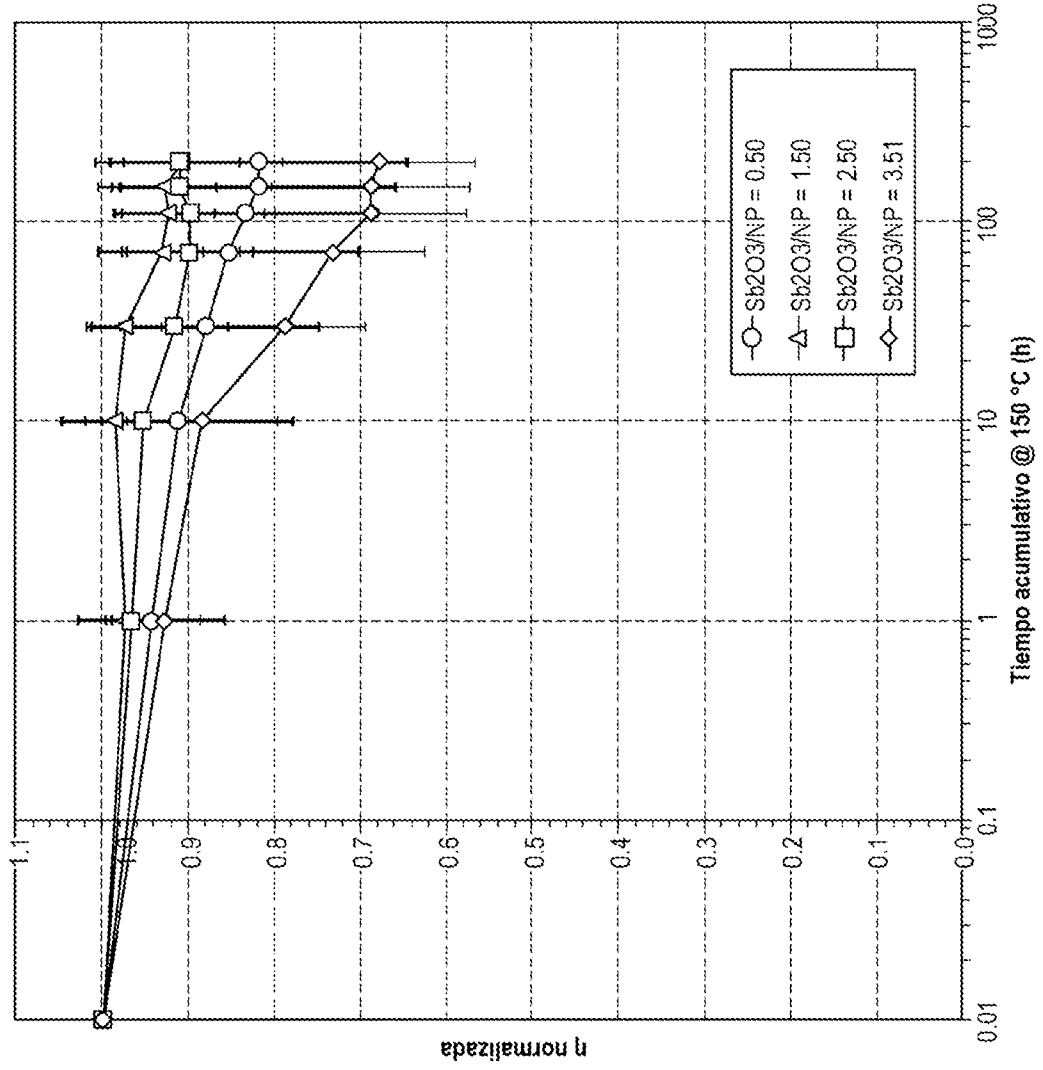


FIG. 15D

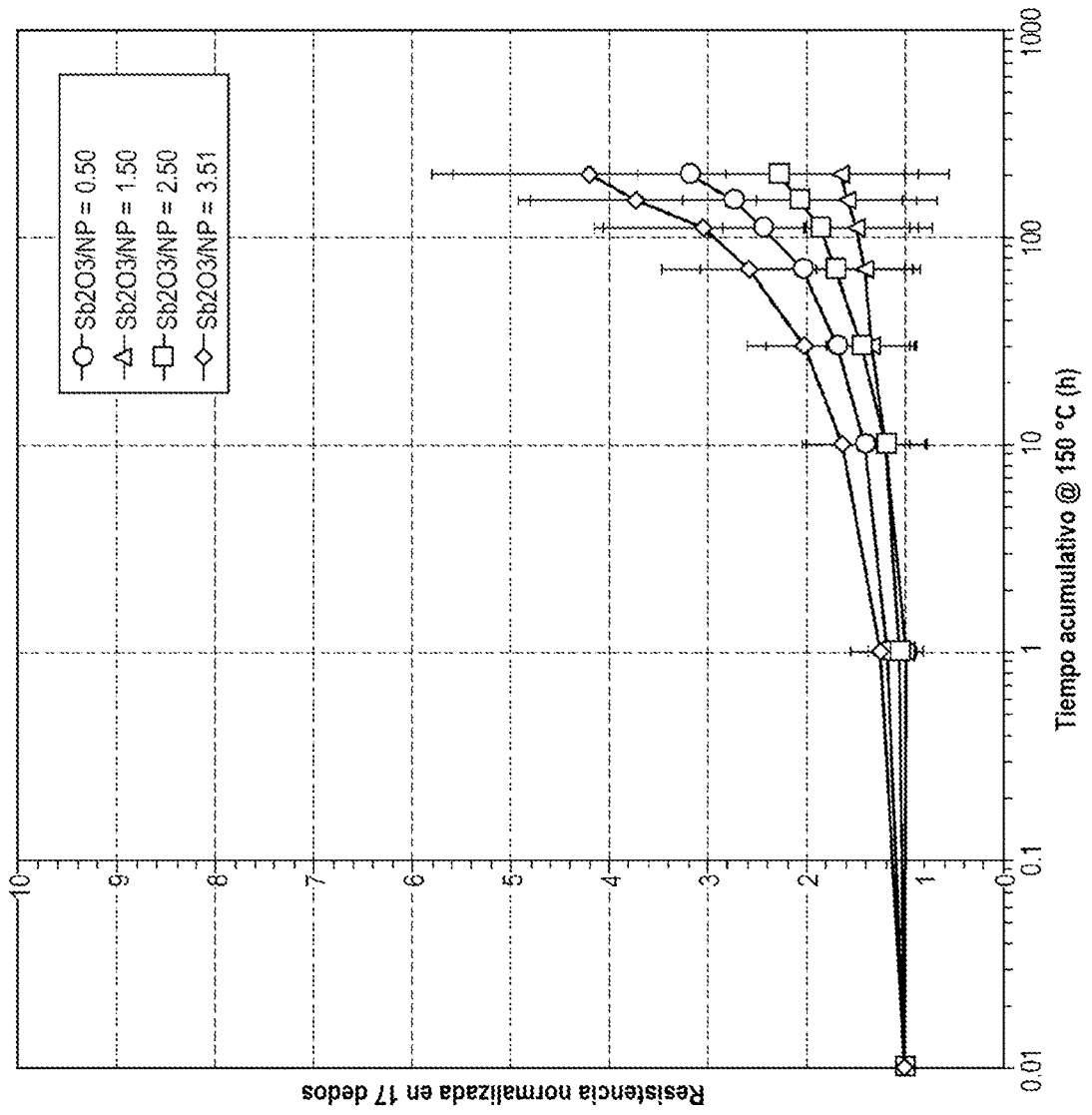


FIG. 15E

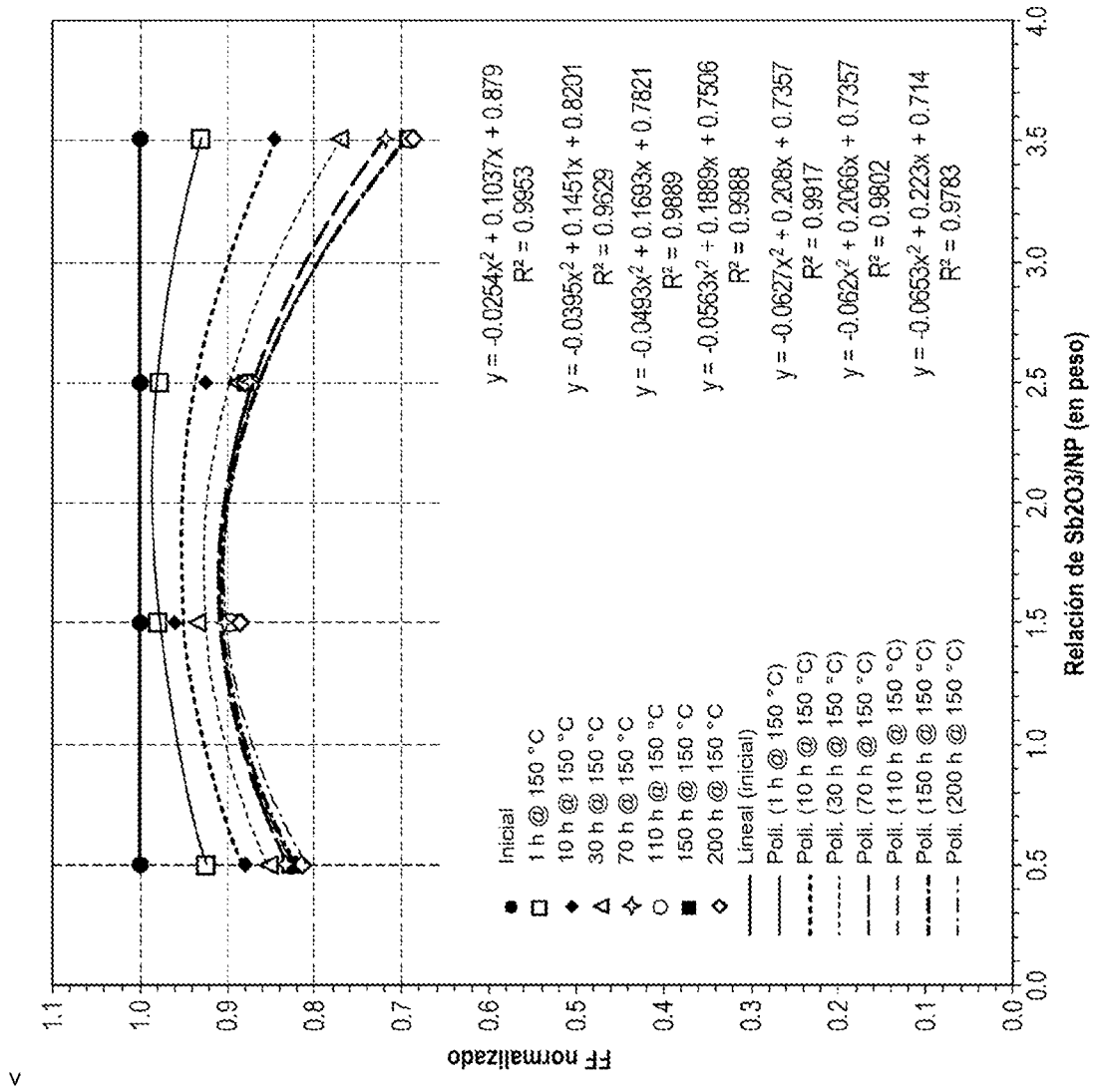
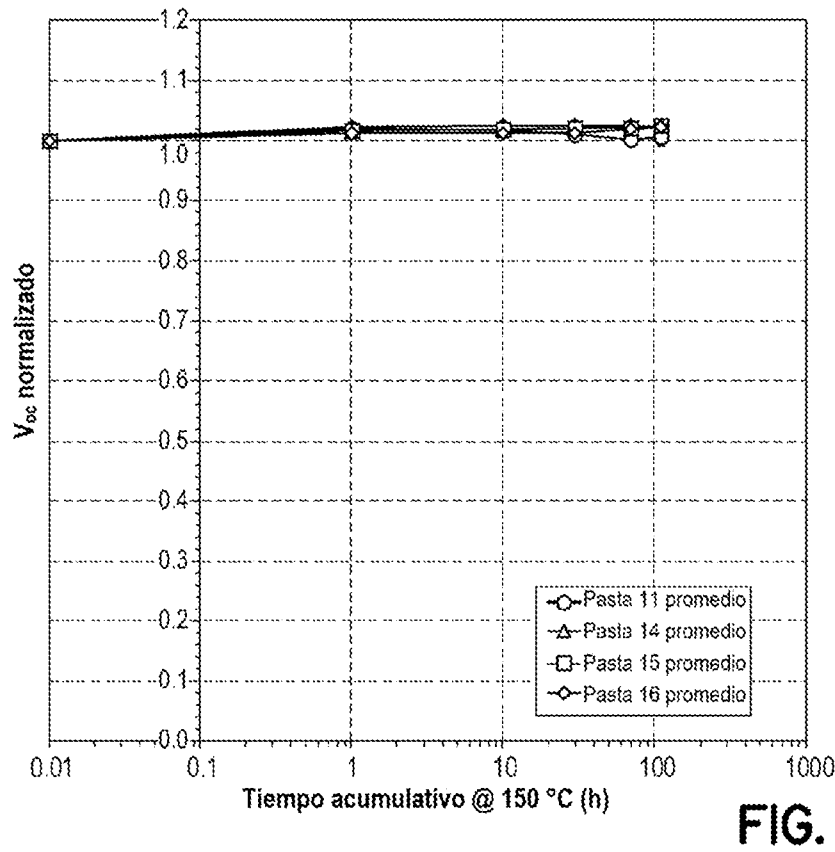
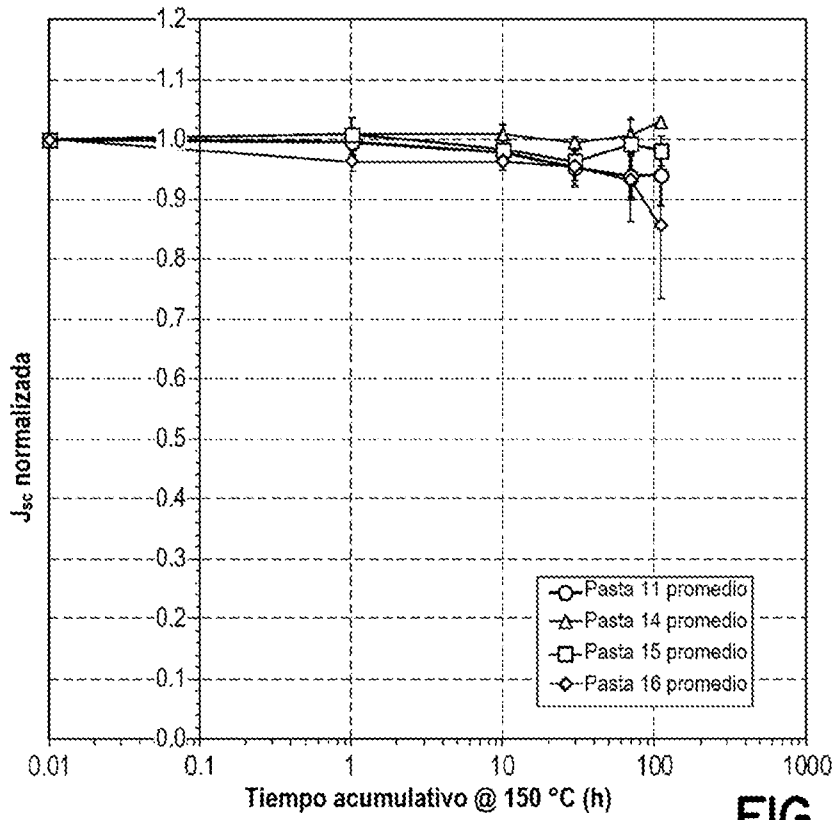


FIG. 15F



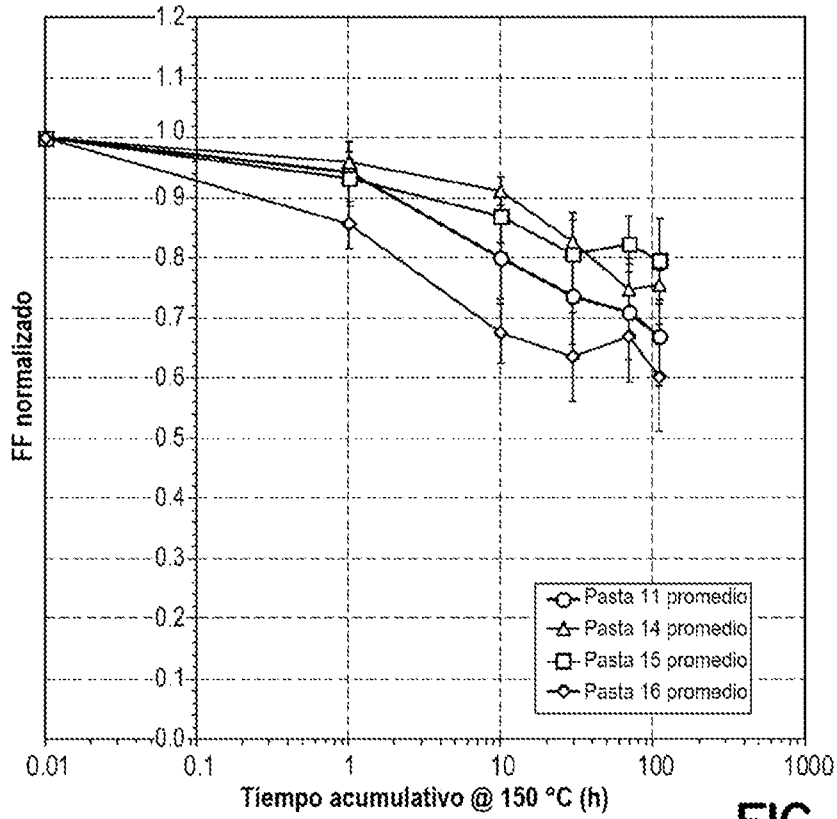


FIG. 16C

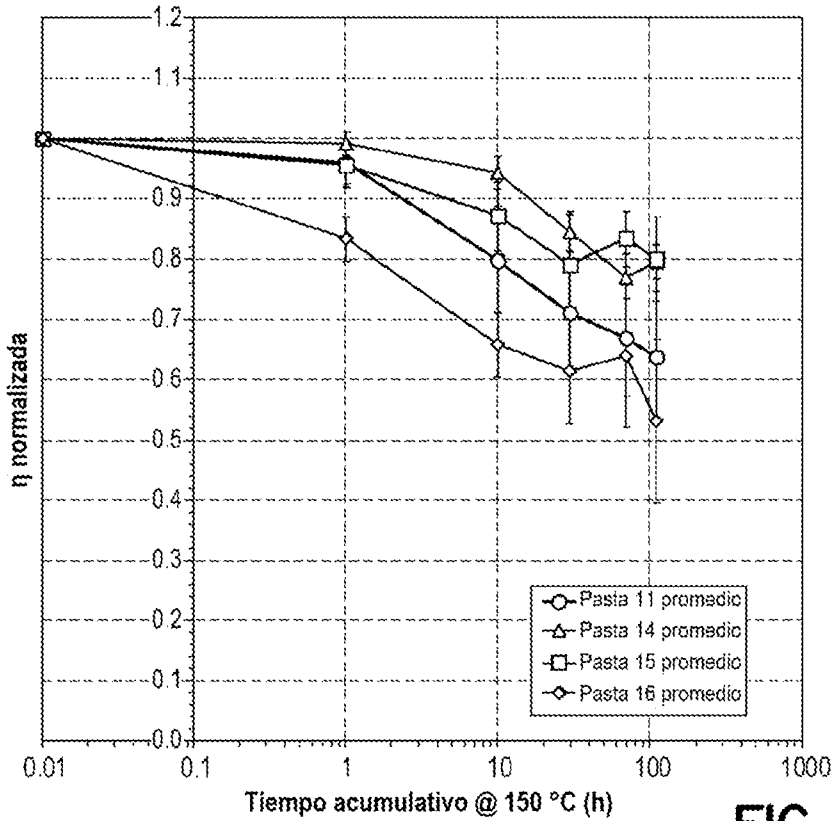


FIG. 16D

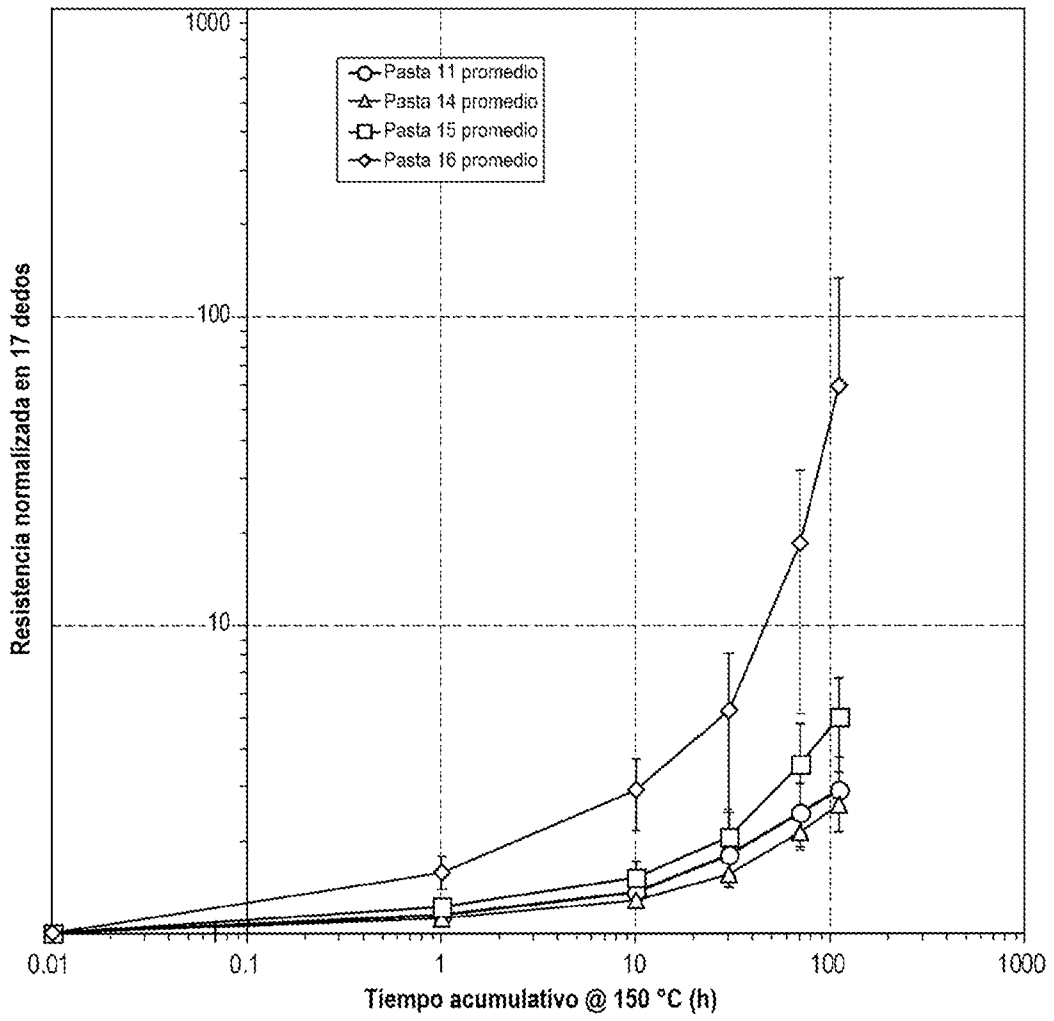


FIG. 16E

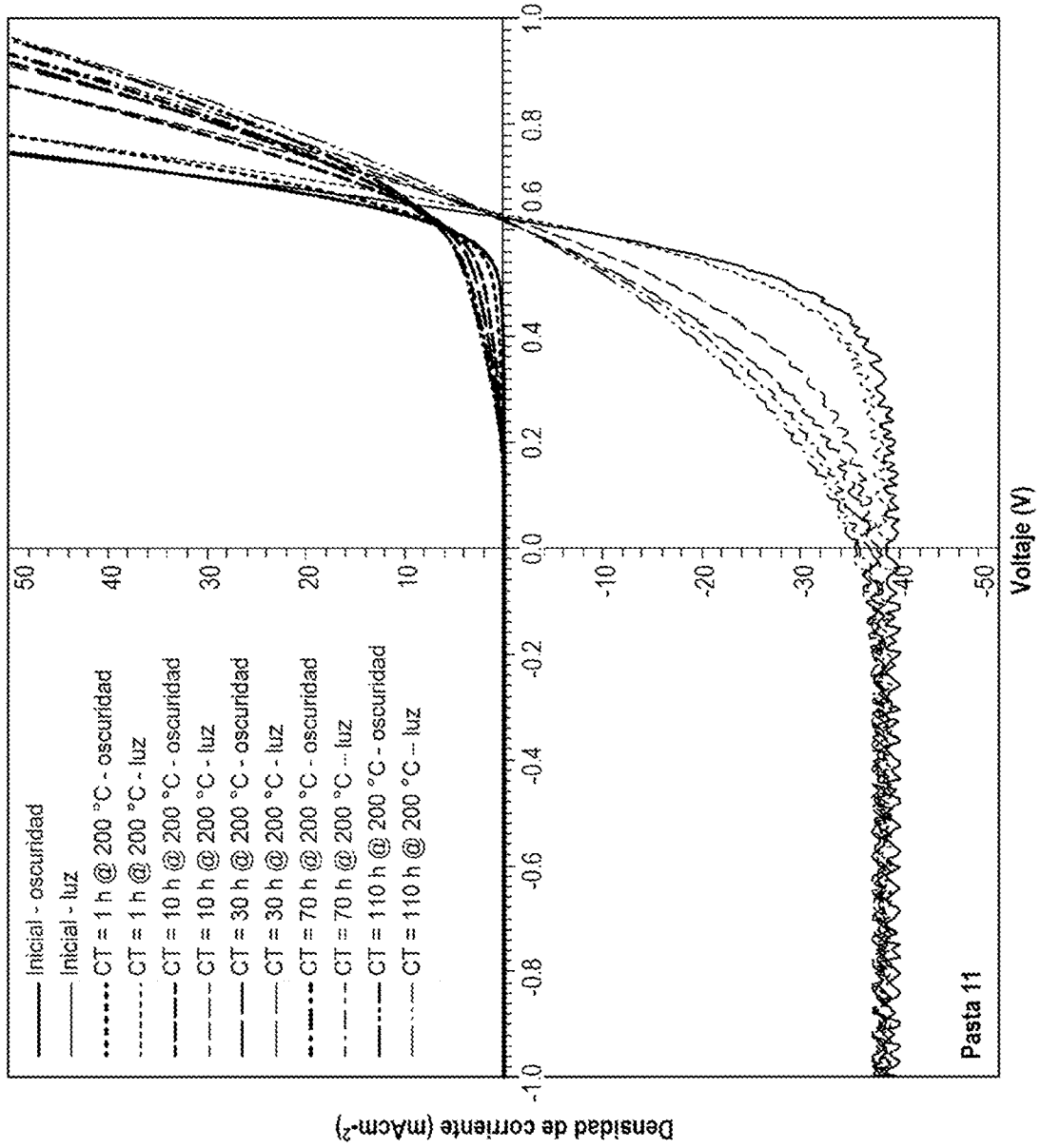


FIG. 17A

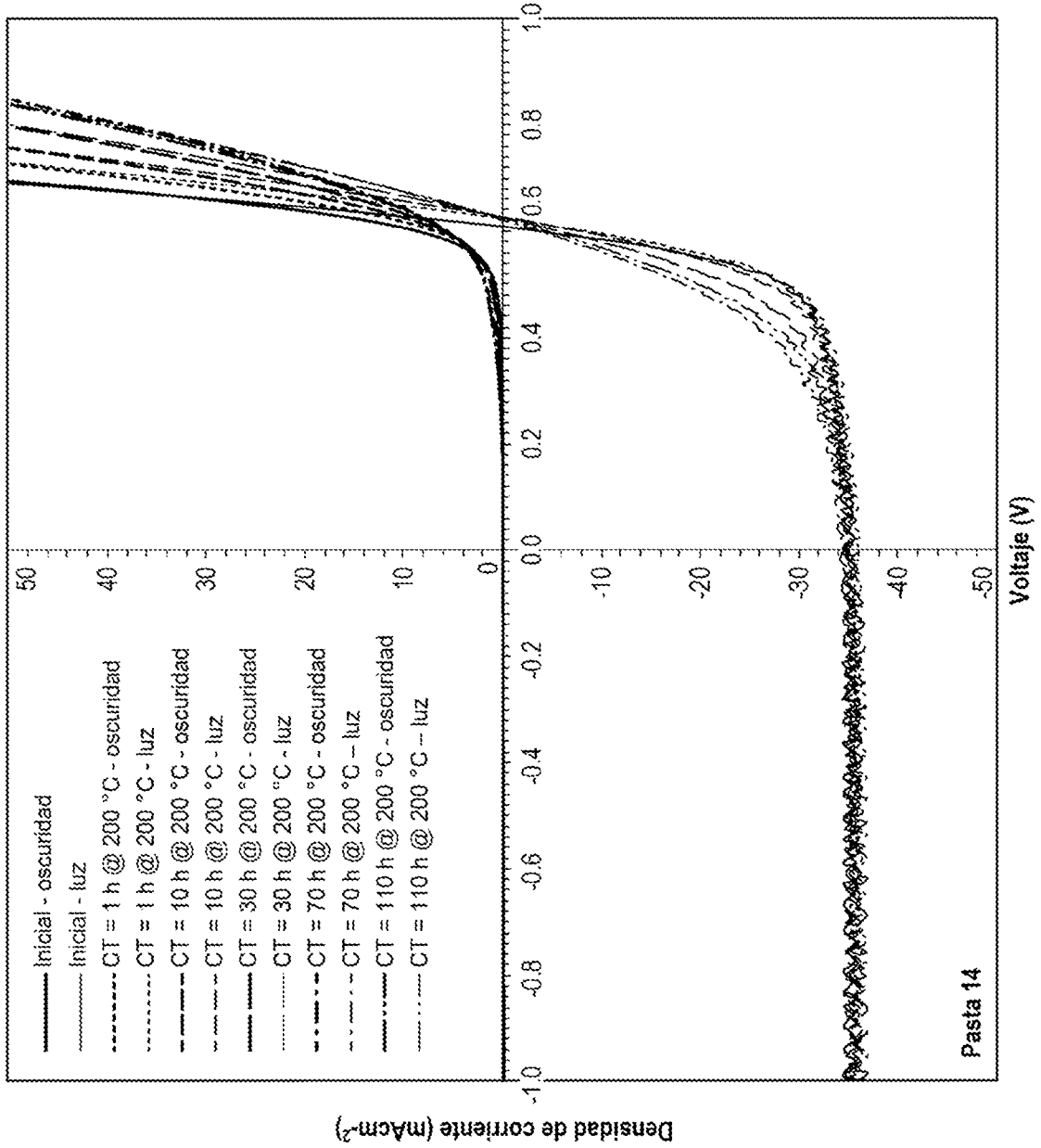


FIG. 17B

Pasta 14

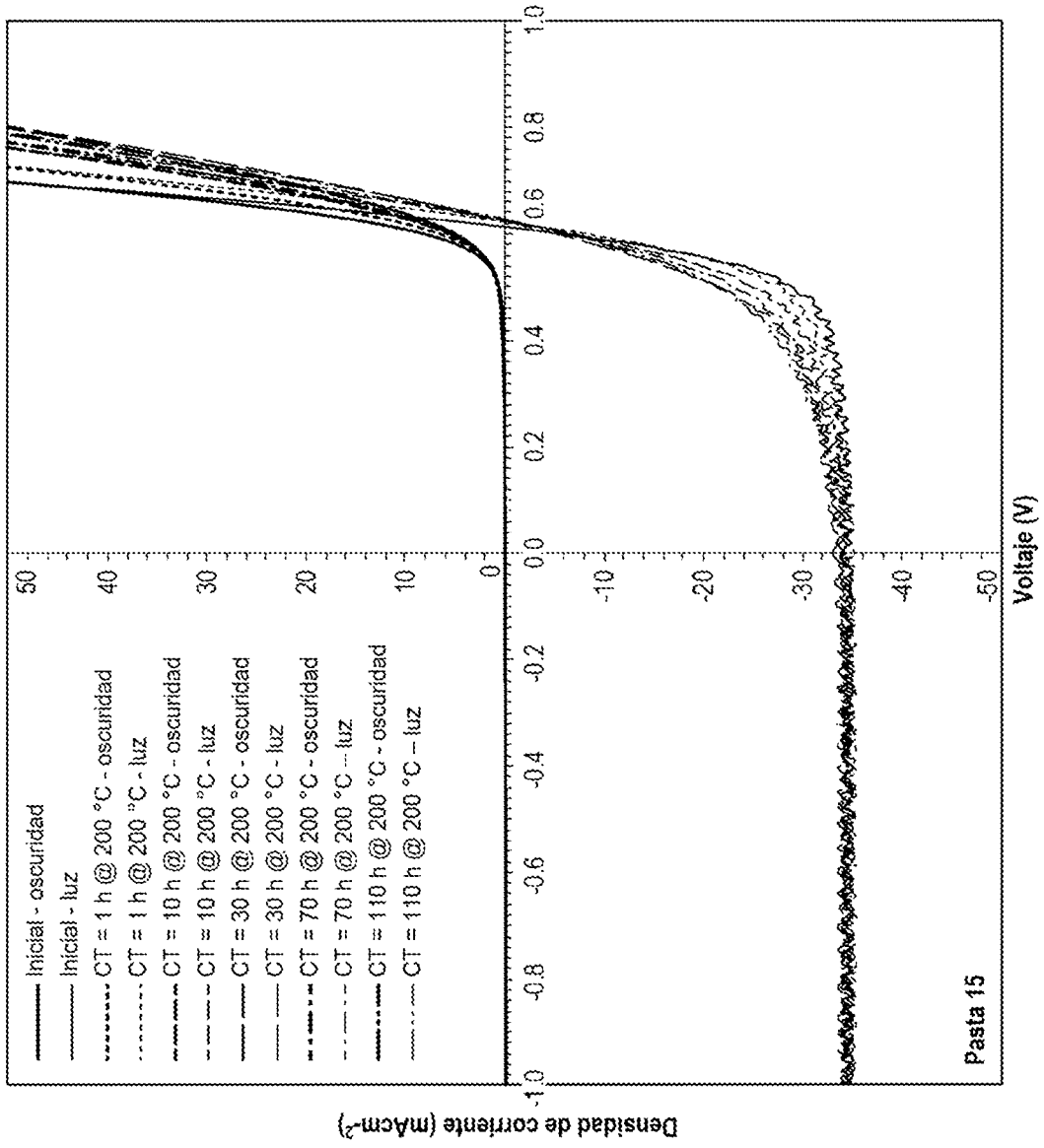


FIG. 17C

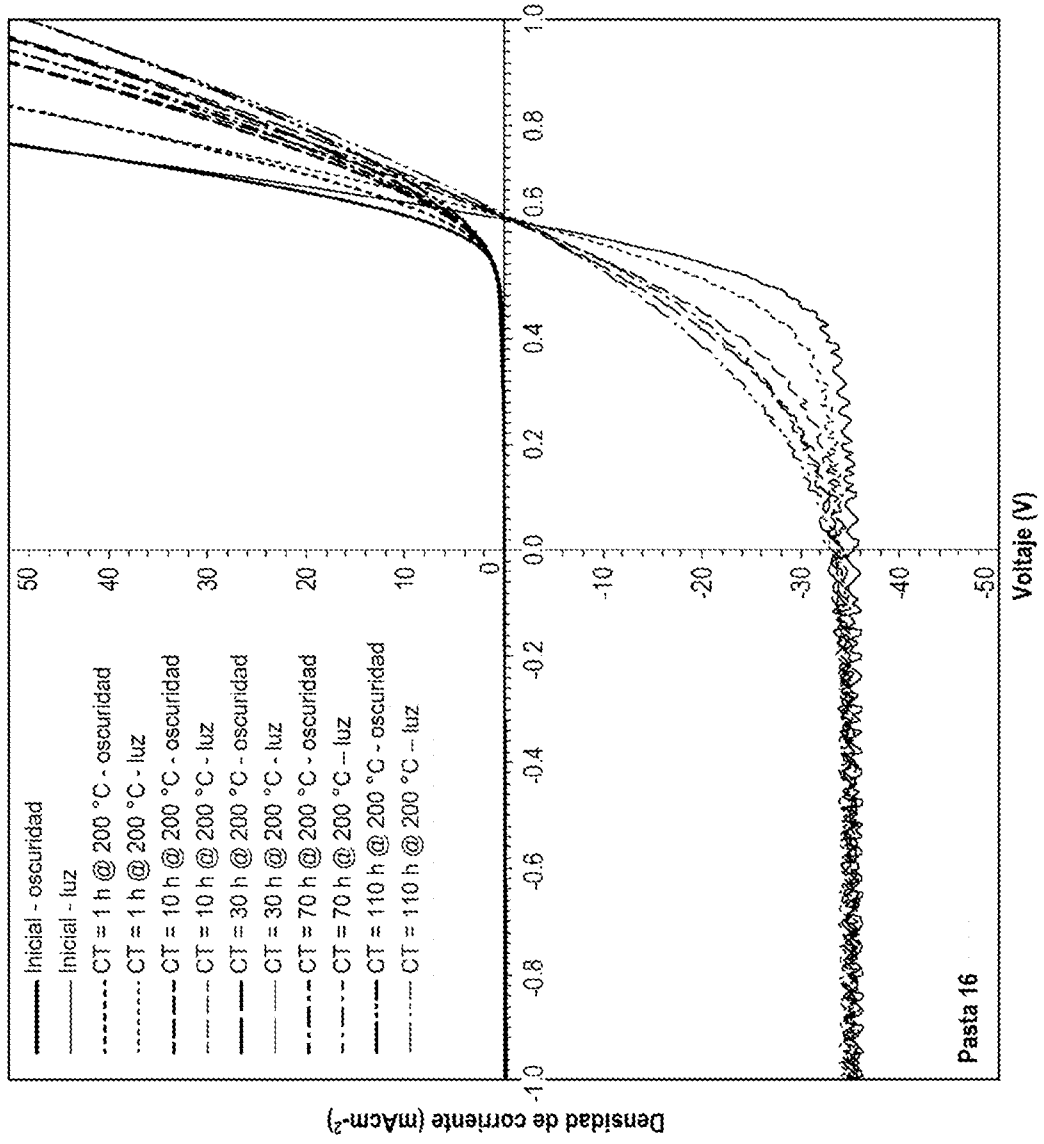


FIG. 17D

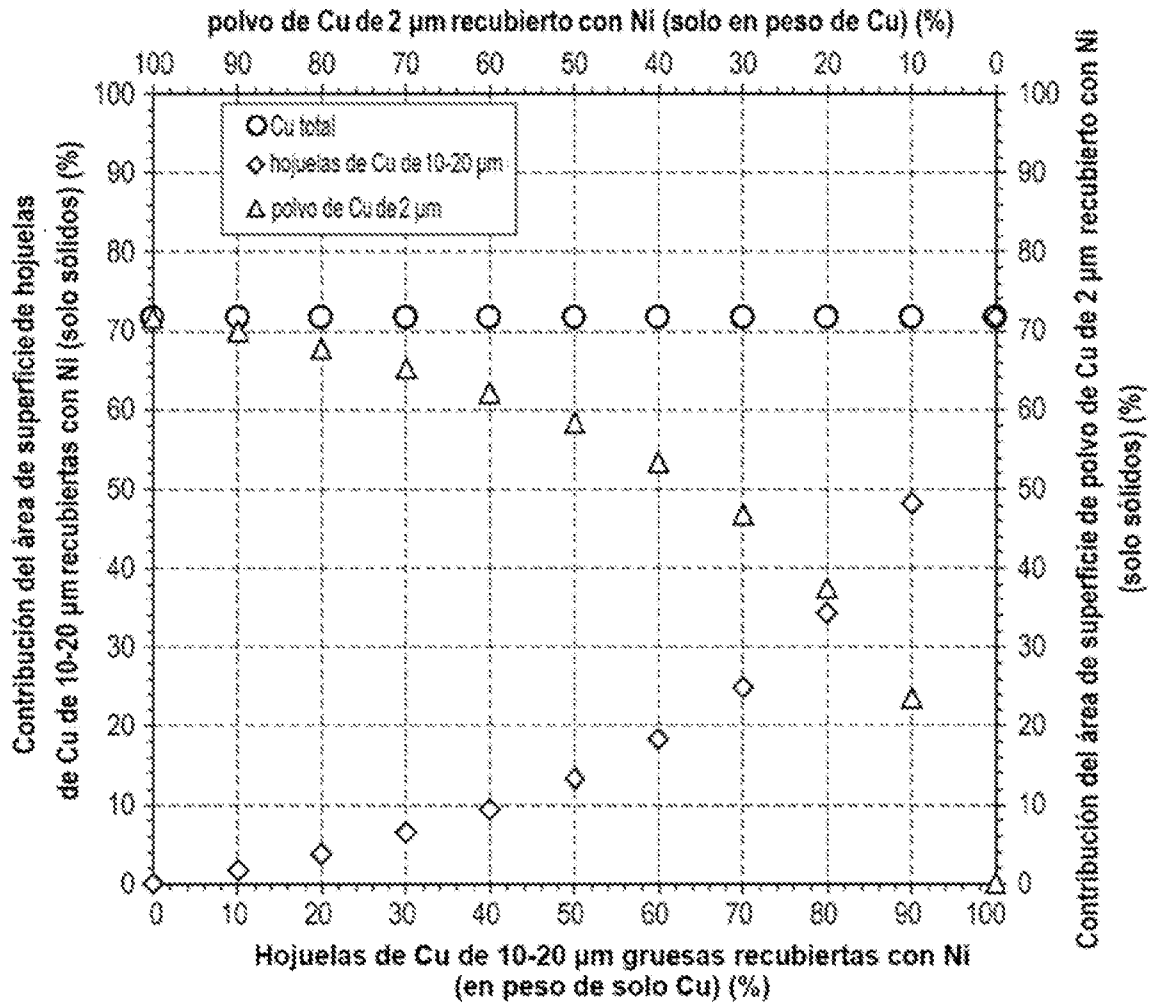


FIG. 18A

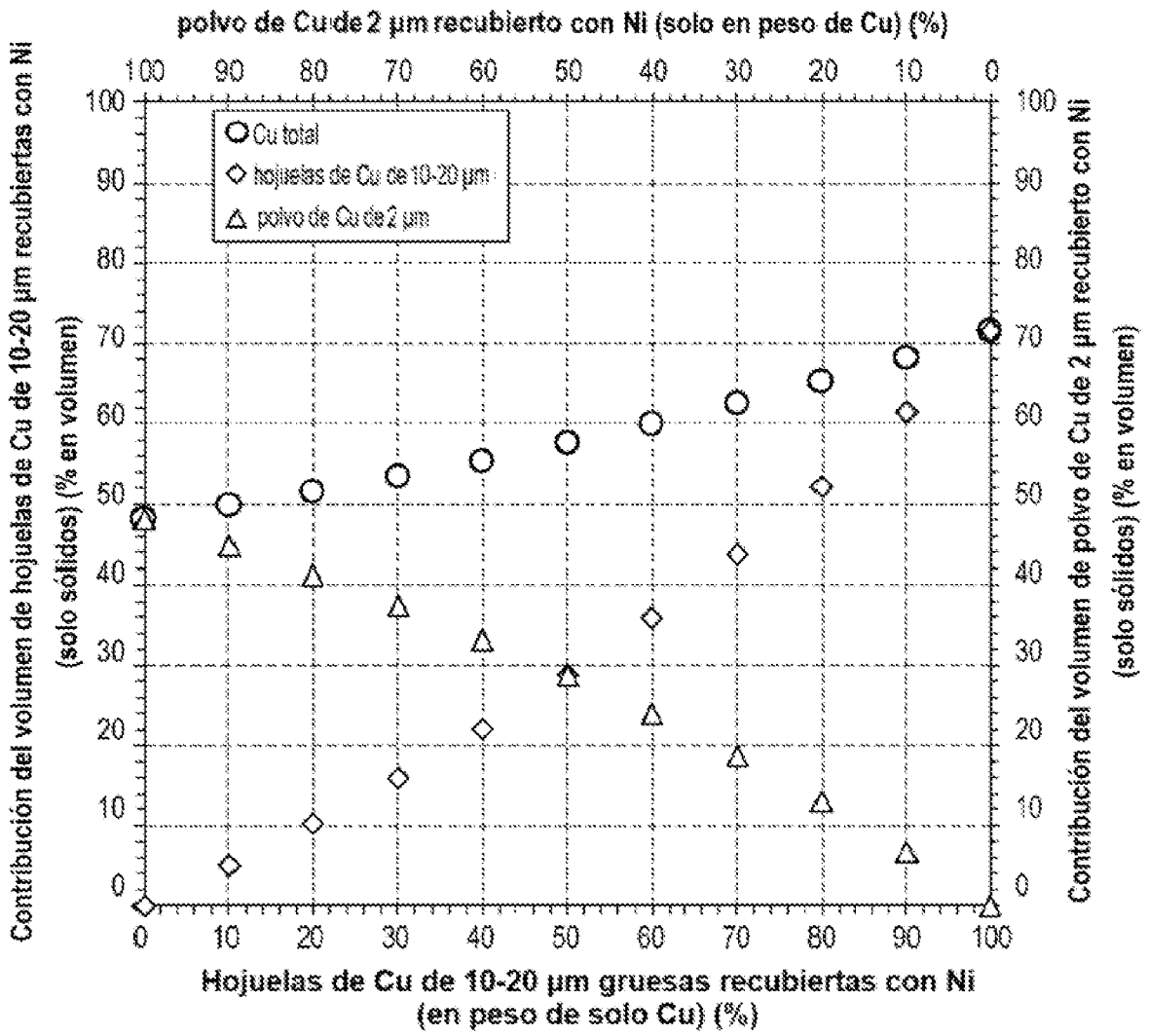
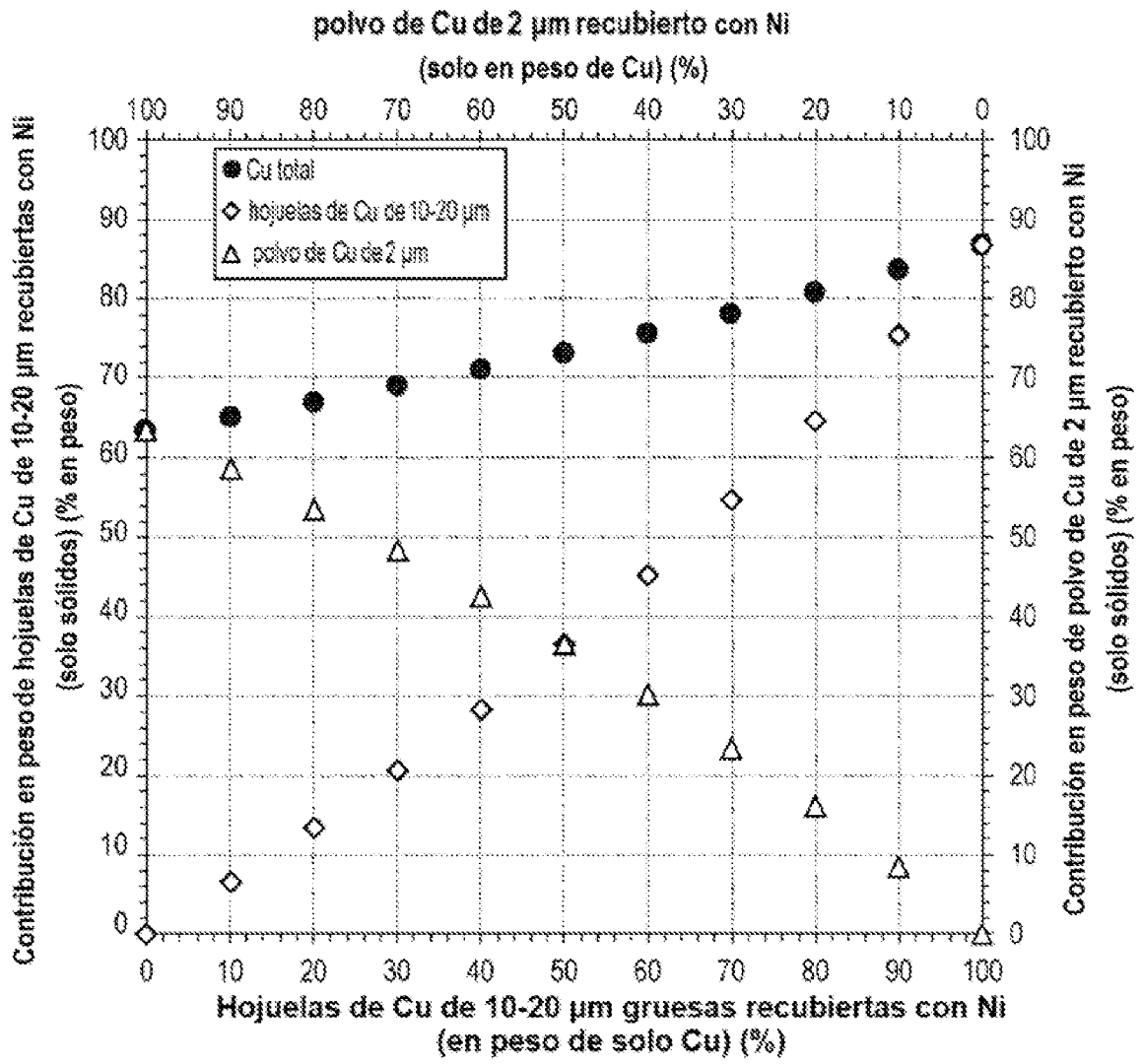
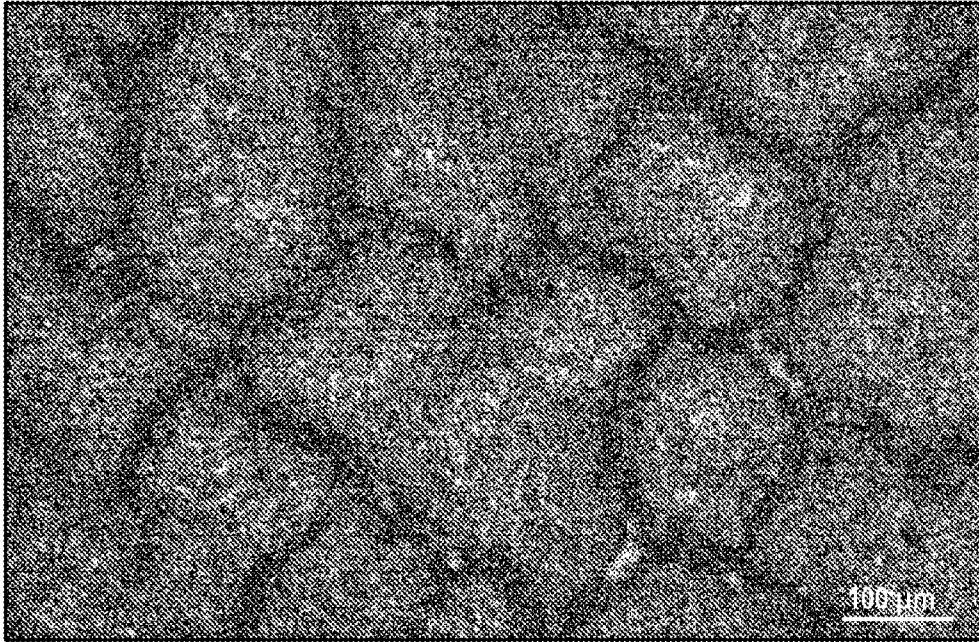


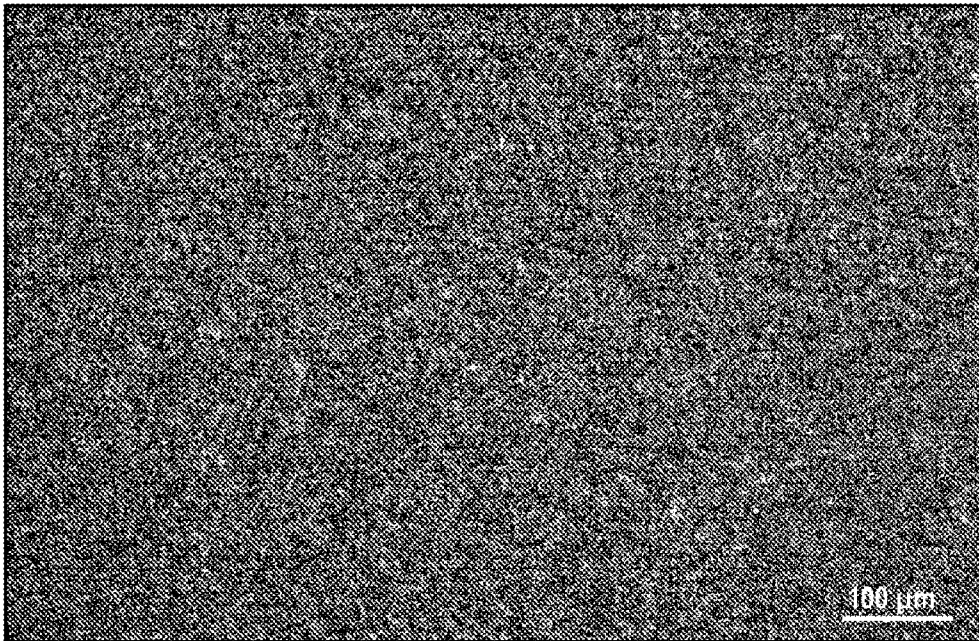
FIG. 18B



**FIG. 18C**



**FIG. 18D**



**FIG. 18E**

v

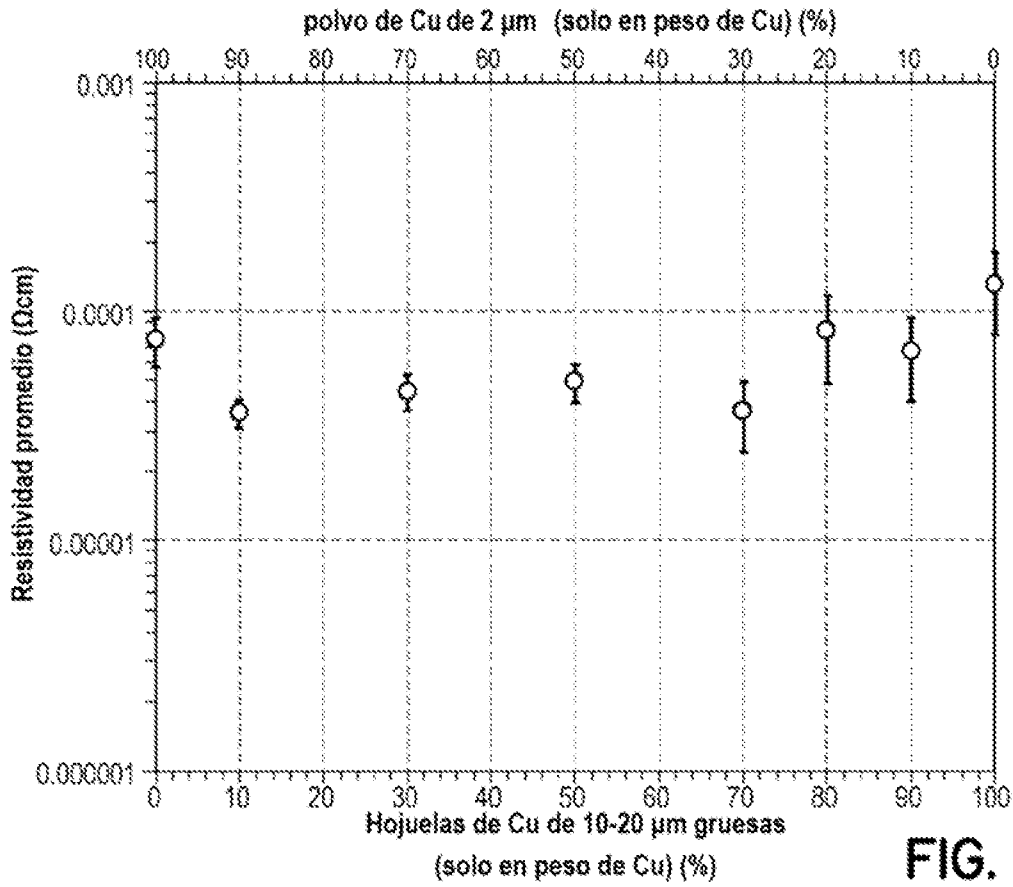


FIG. 19A

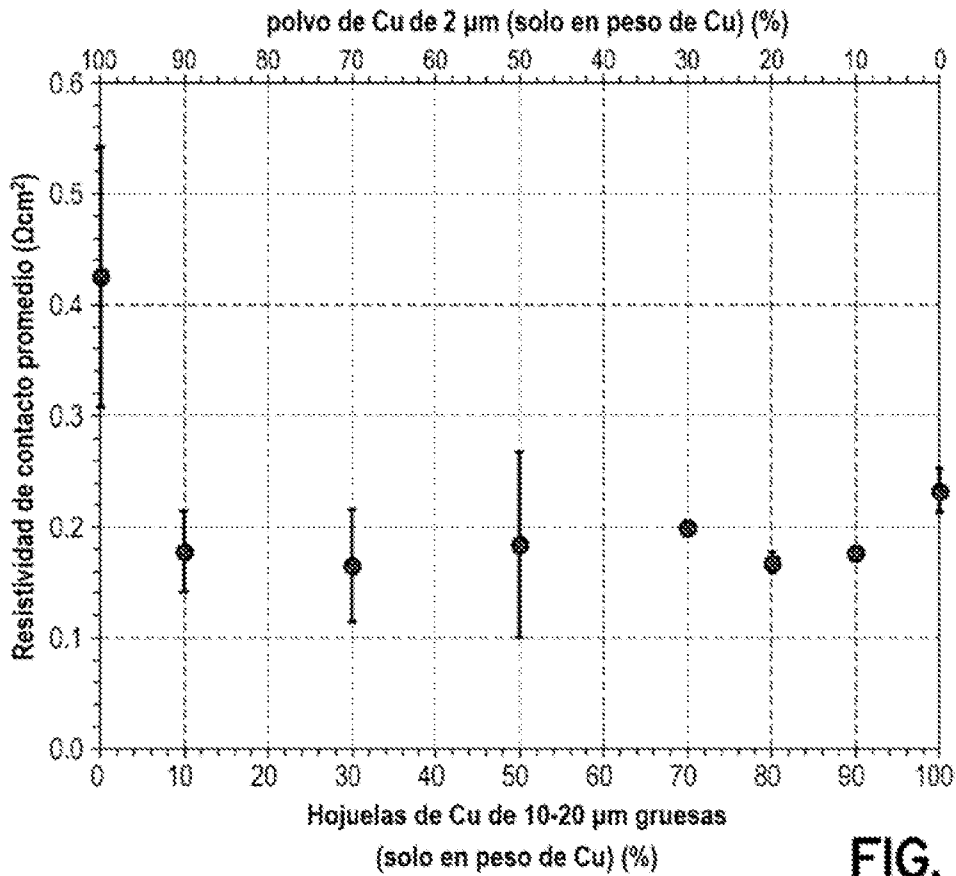


FIG. 19B

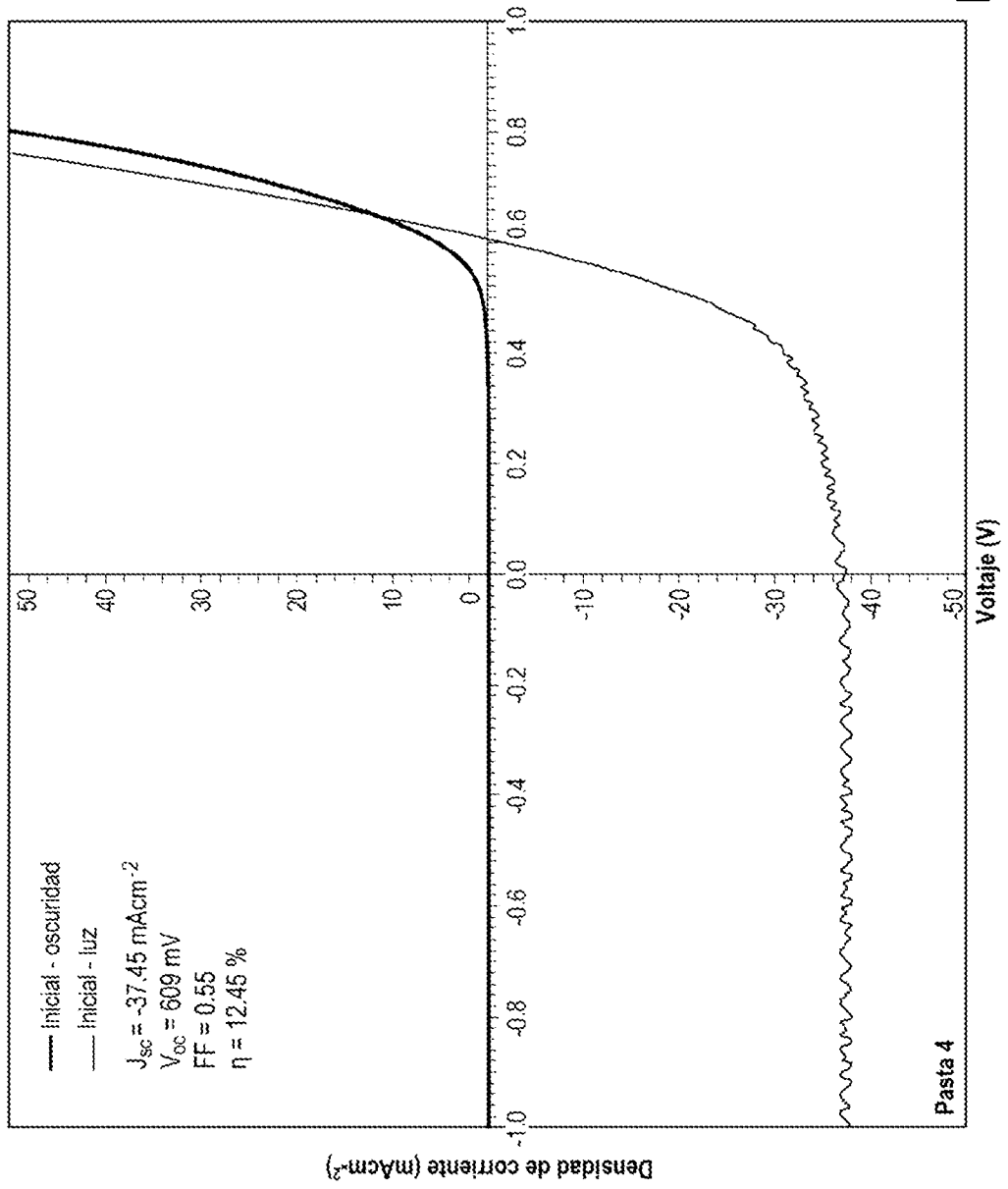


FIG. 20A

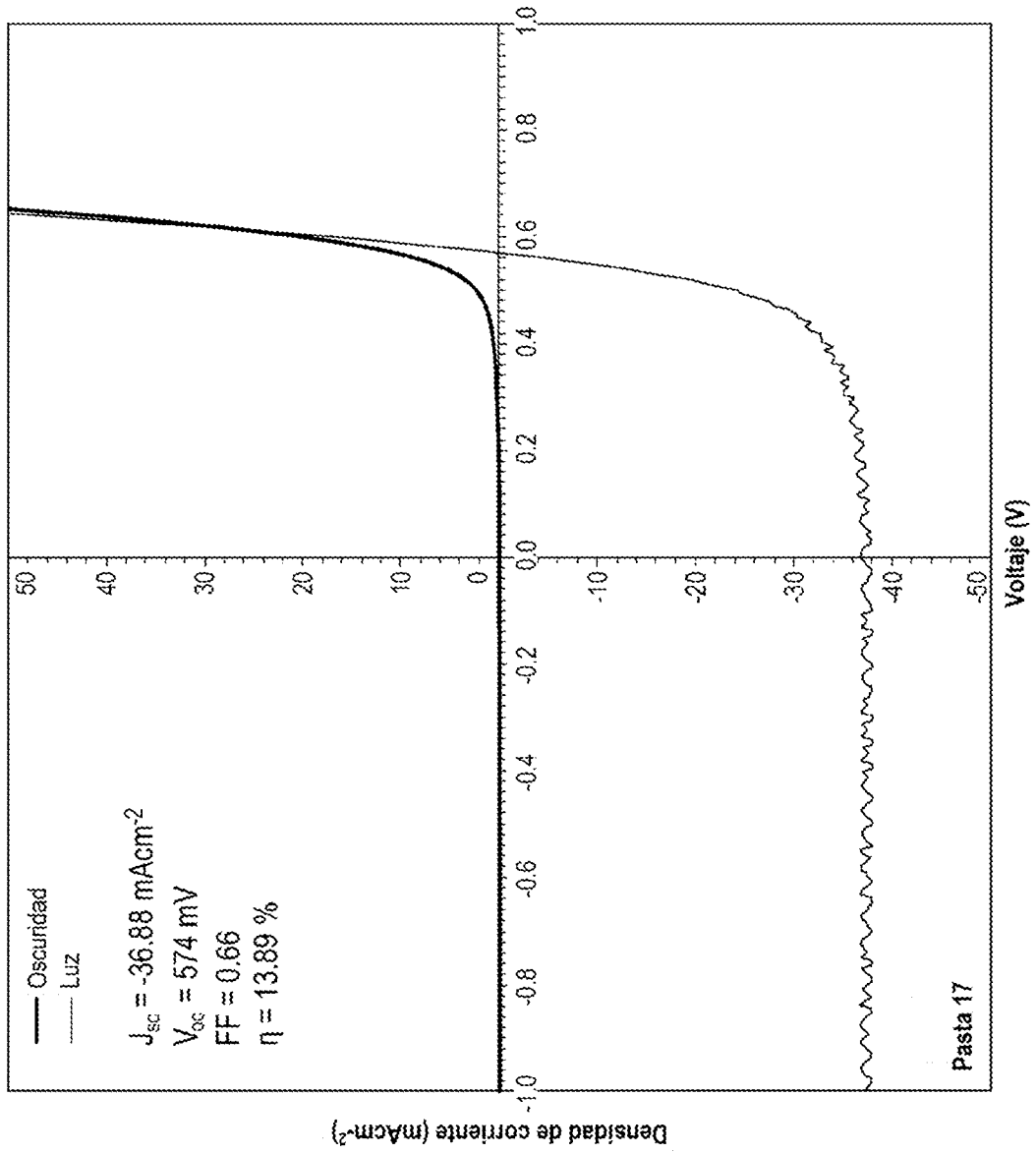


FIG. 20B

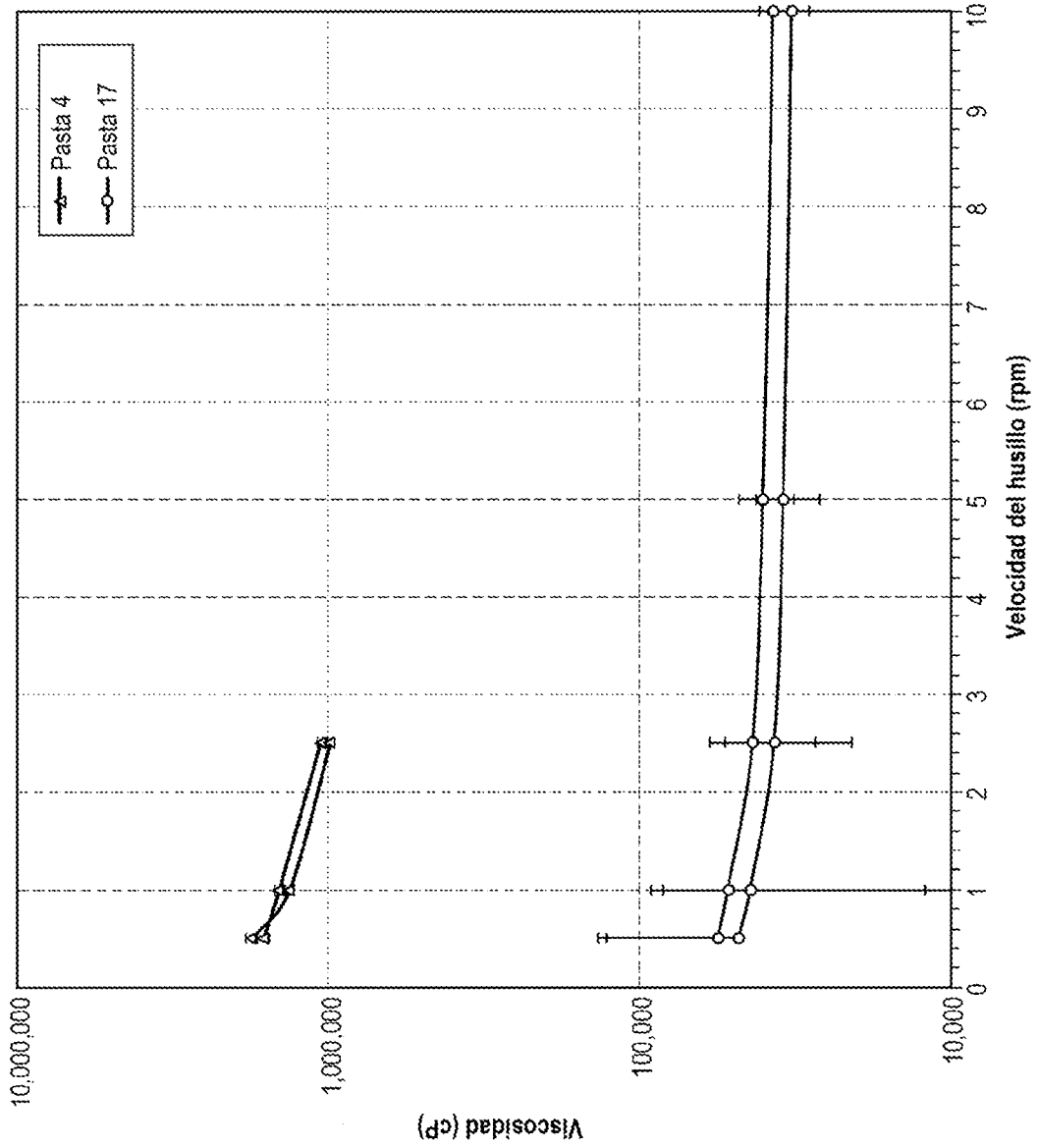


FIG. 20C

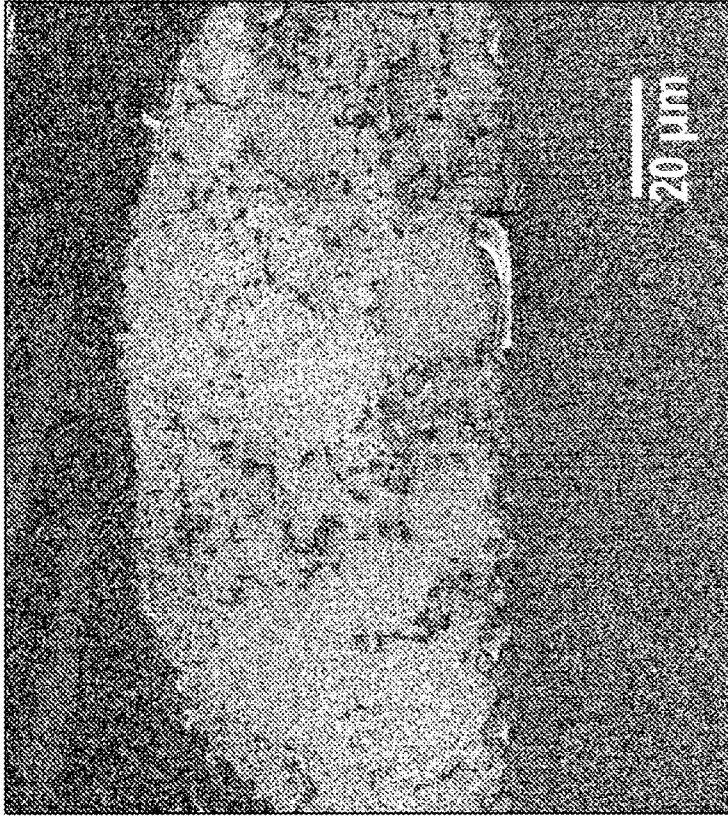


FIG. 20E

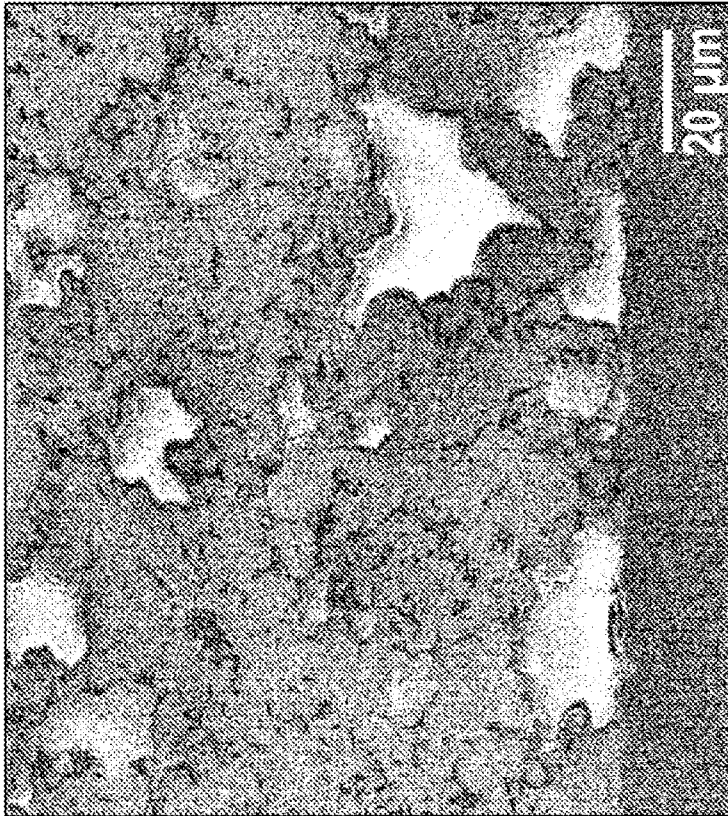


FIG. 20D

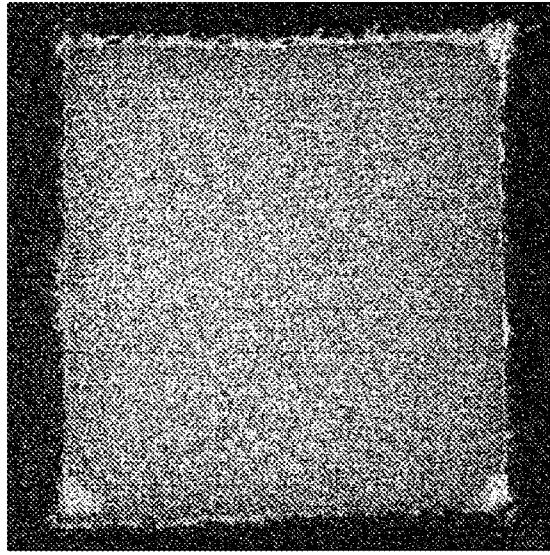


FIG. 21C

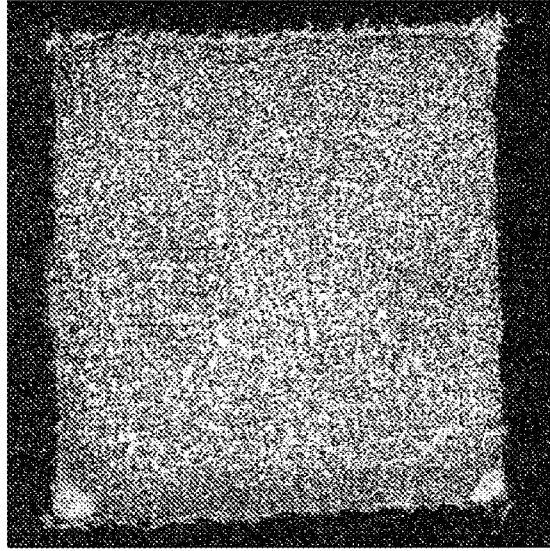


FIG. 21B

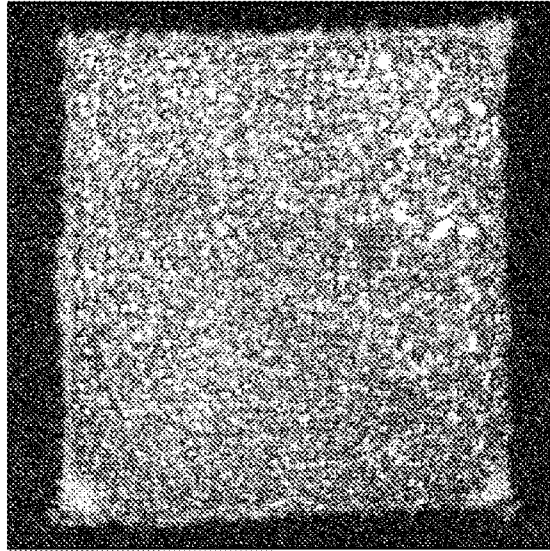


FIG. 21A

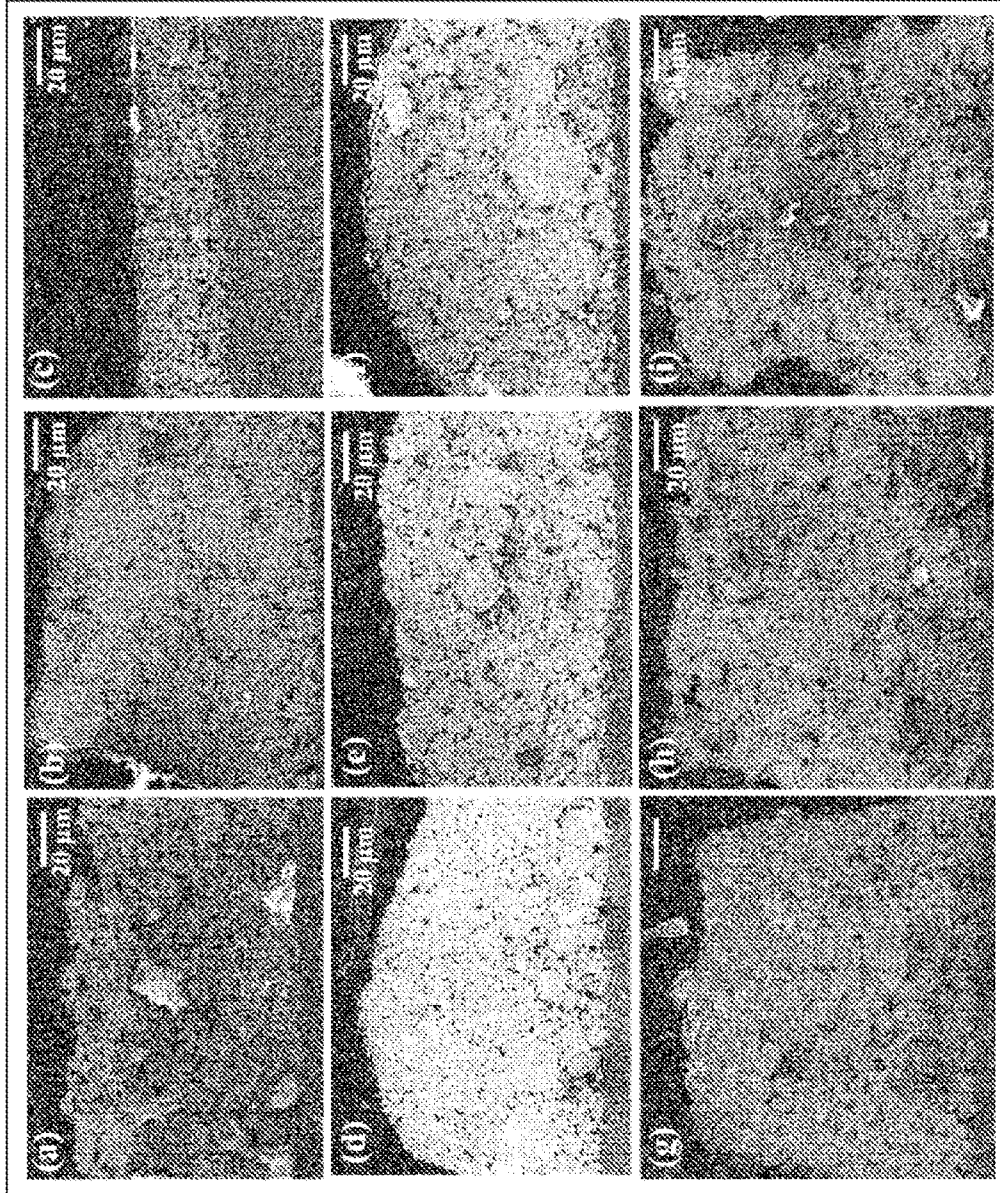


FIG. 22

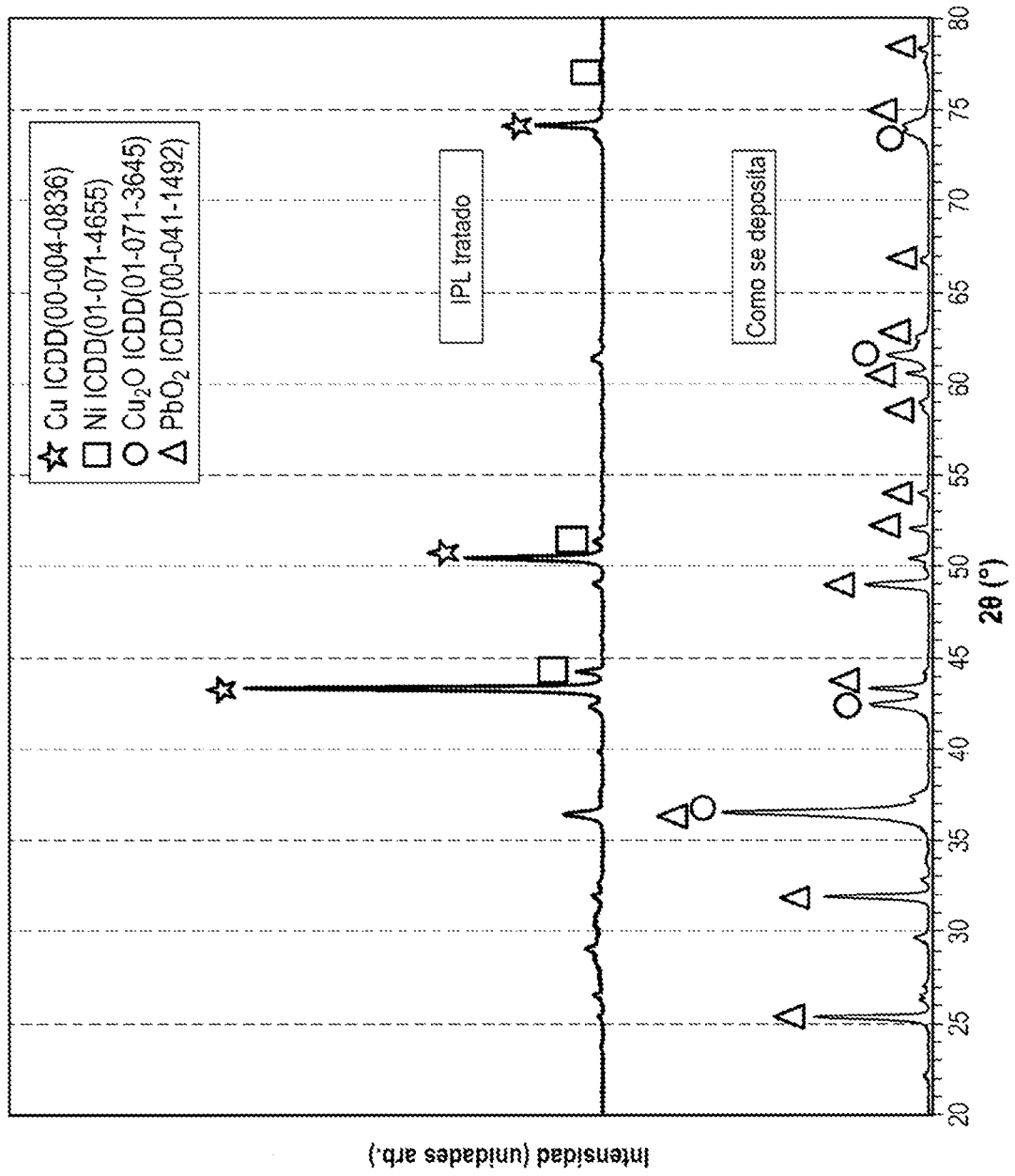


FIG. 23

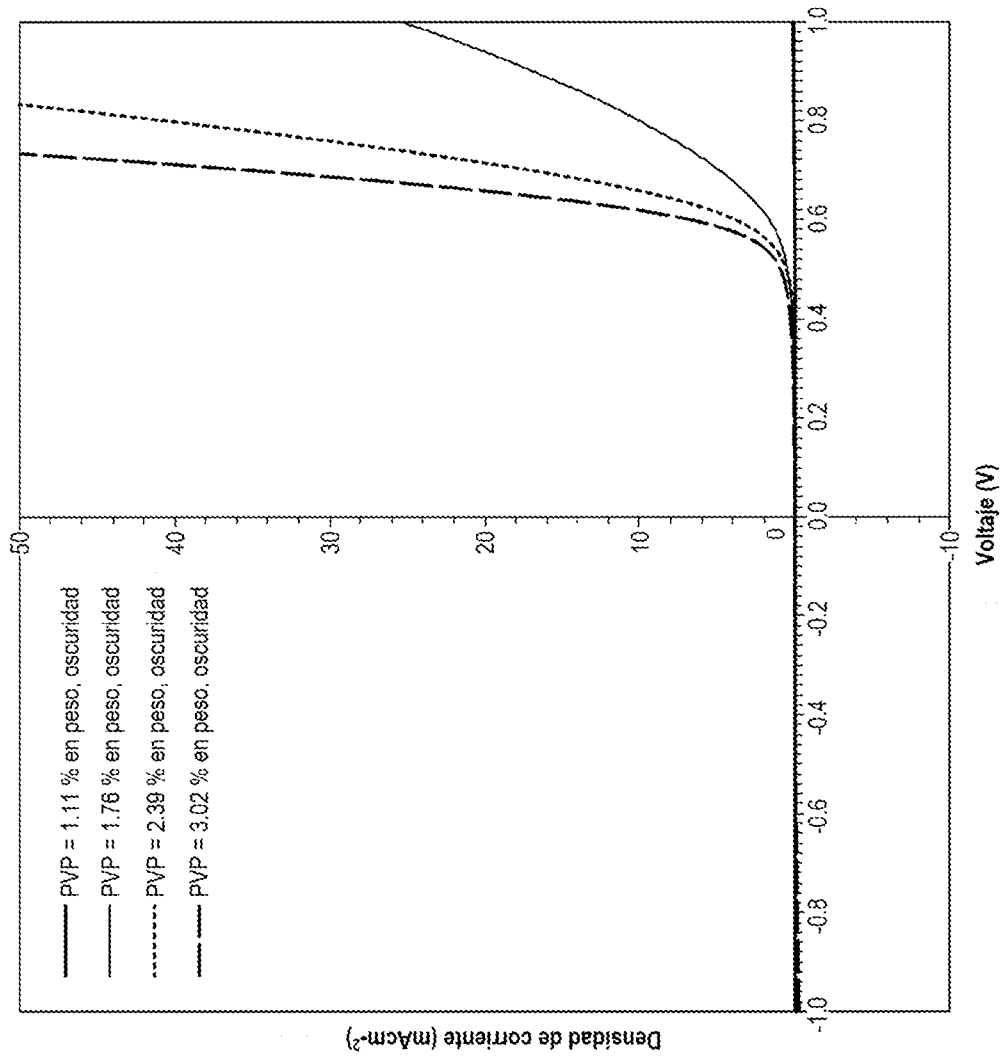


FIG. 24A

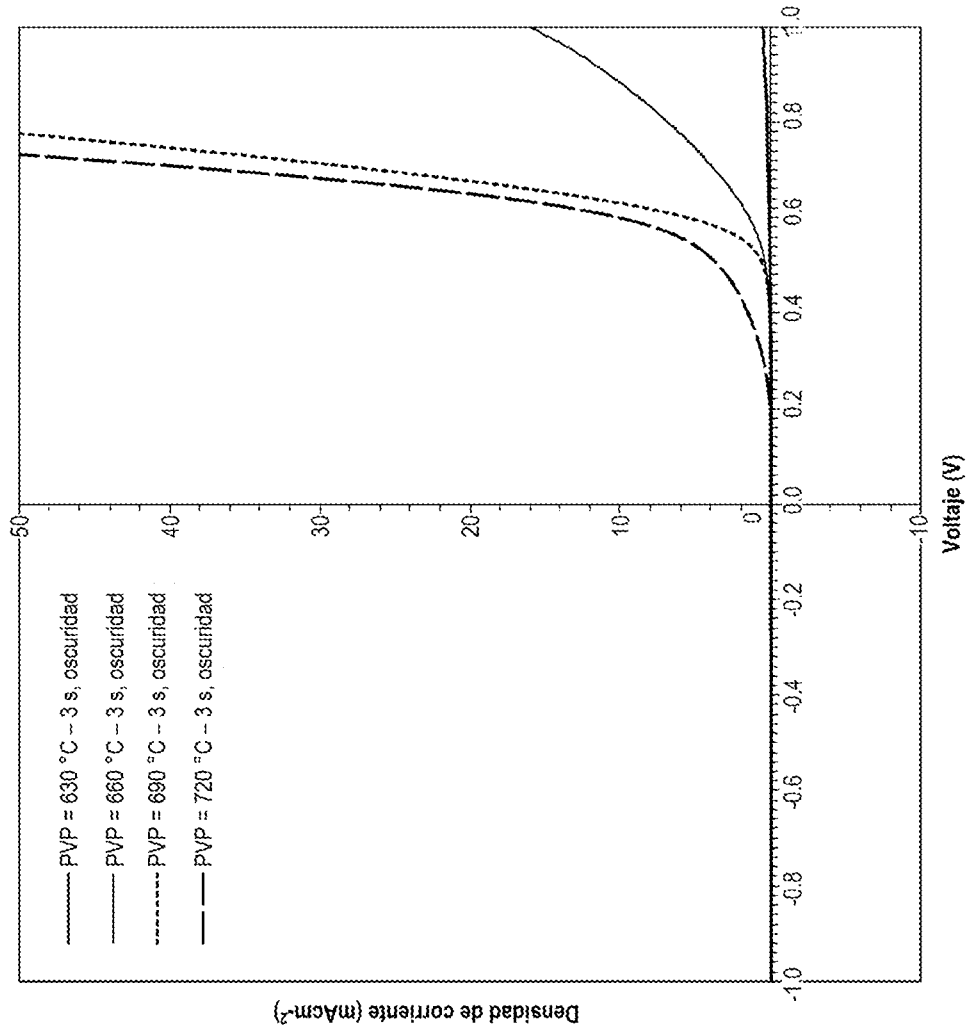


FIG. 24B

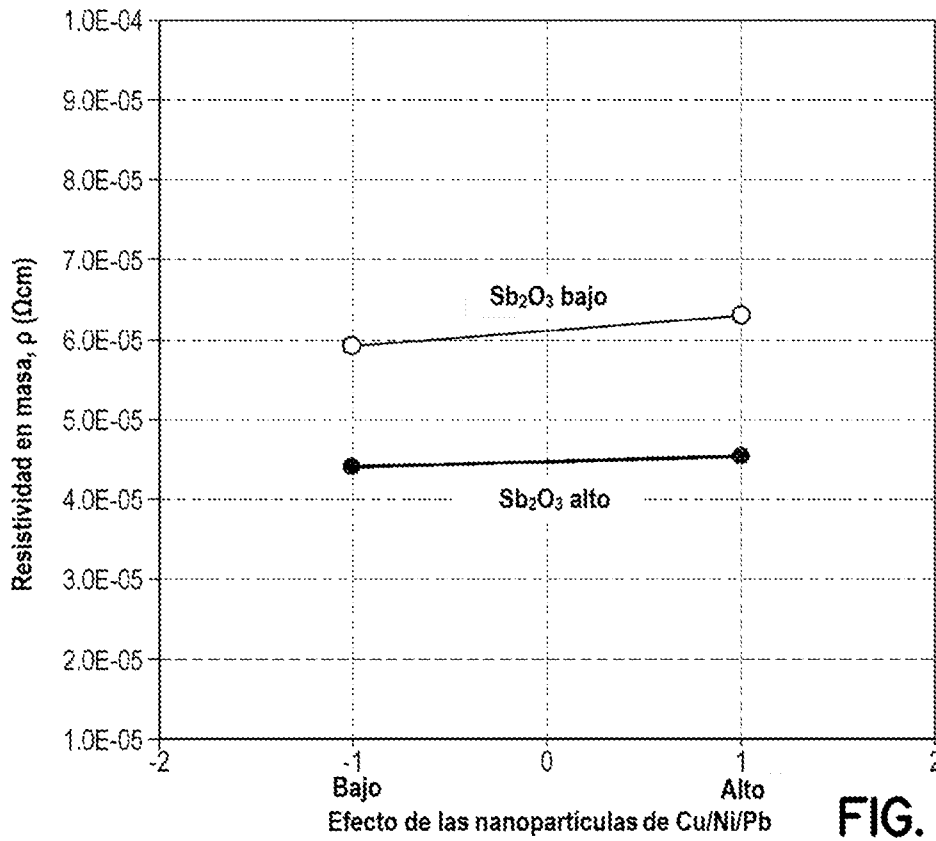


FIG. 25A

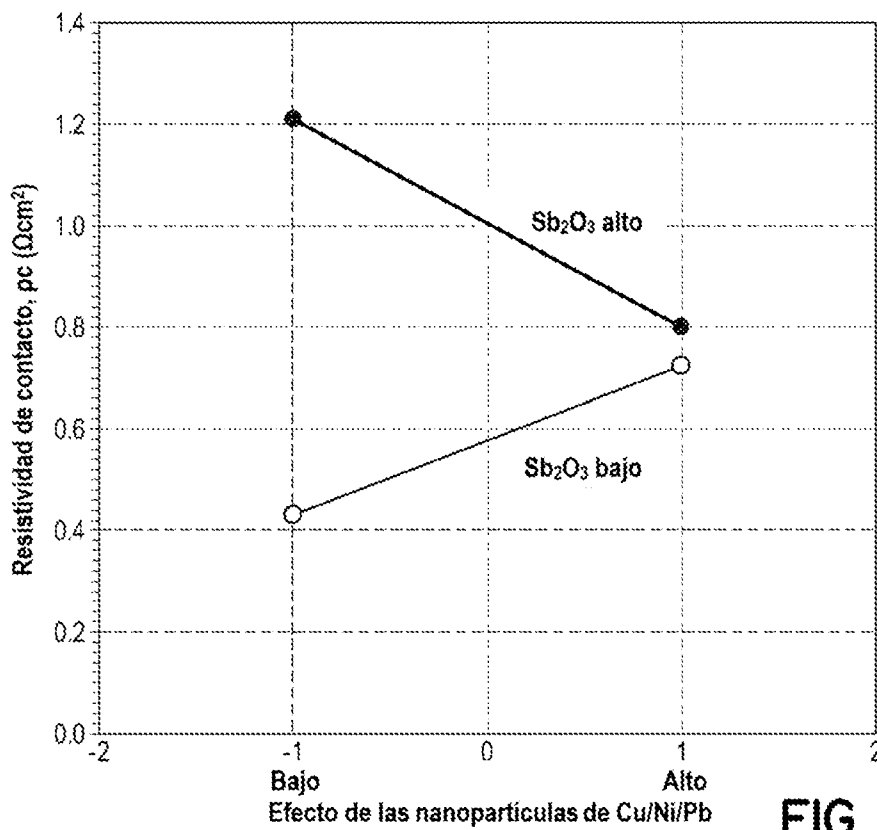
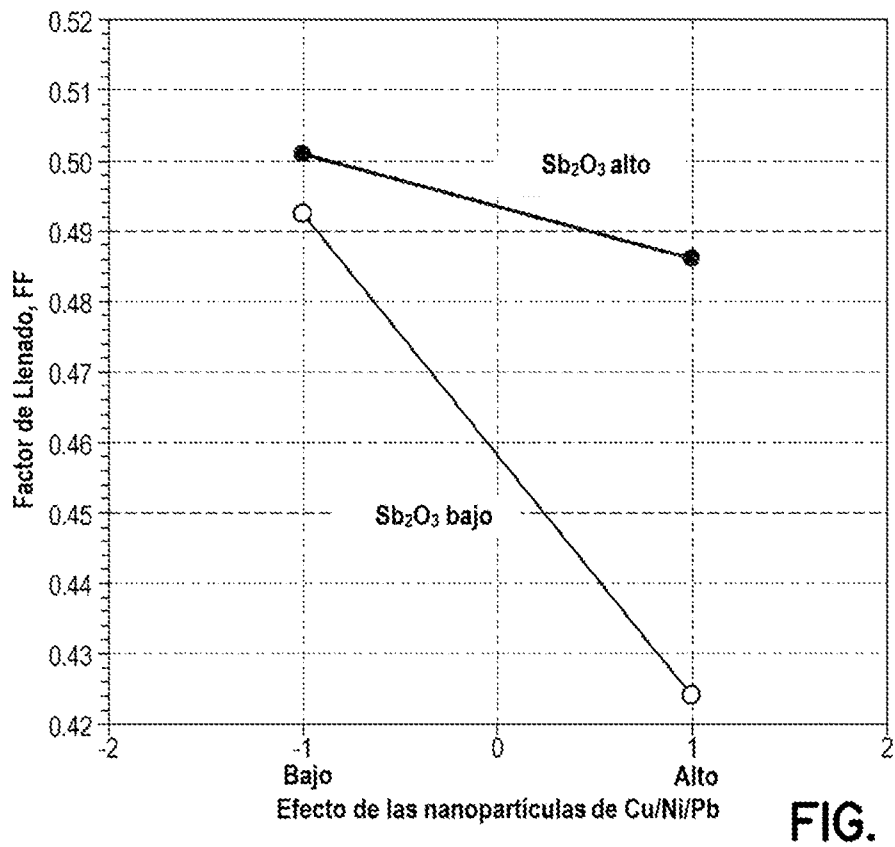
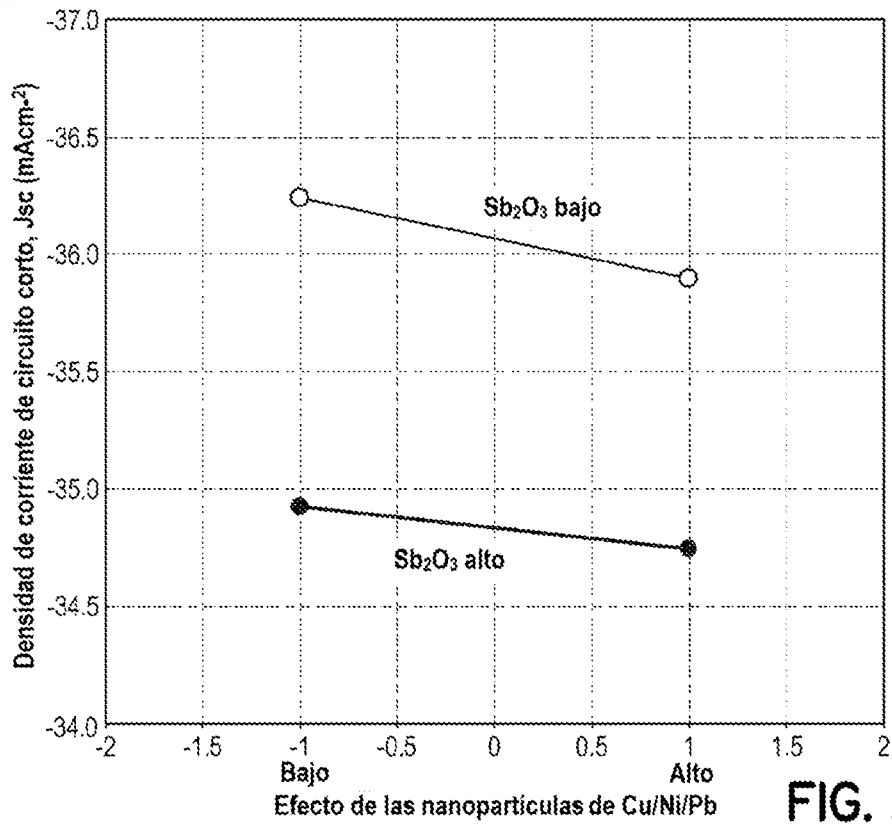


FIG. 25B



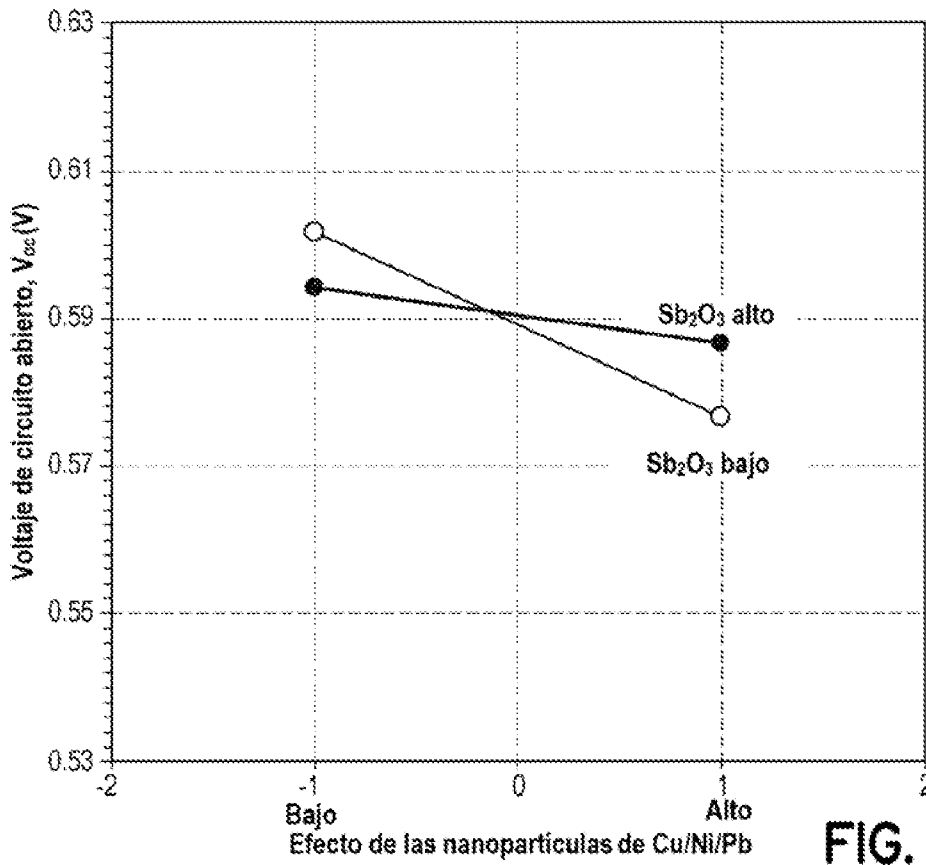


FIG. 25E

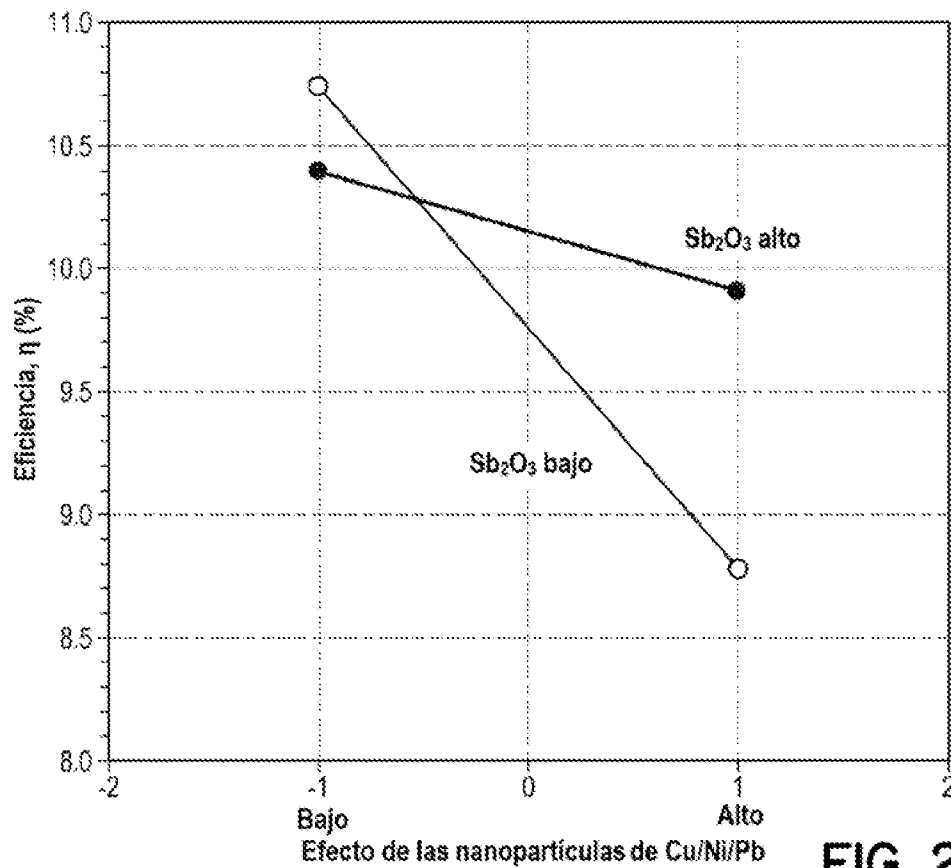


FIG. 25F

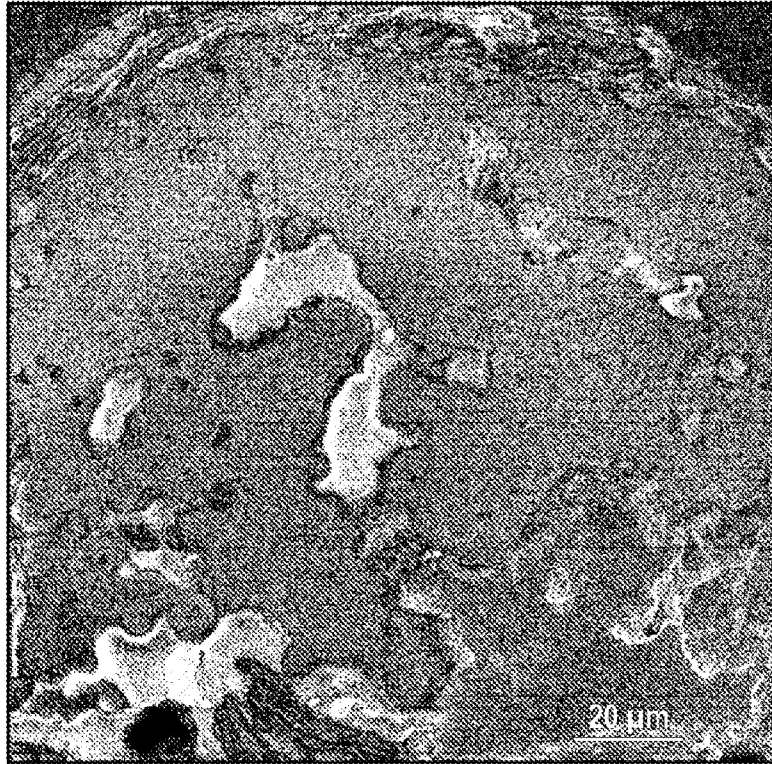


FIG. 26A

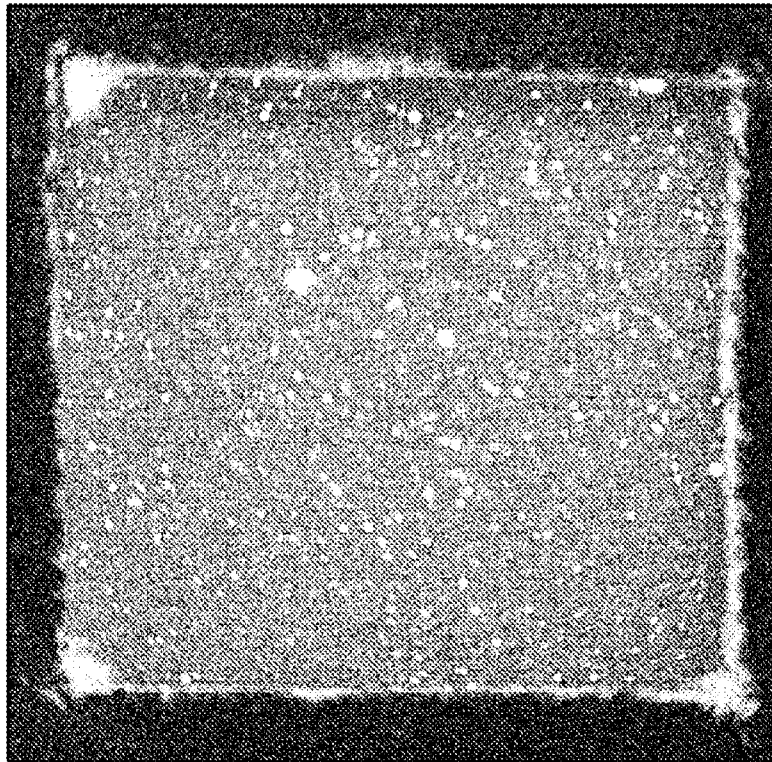


FIG. 26B

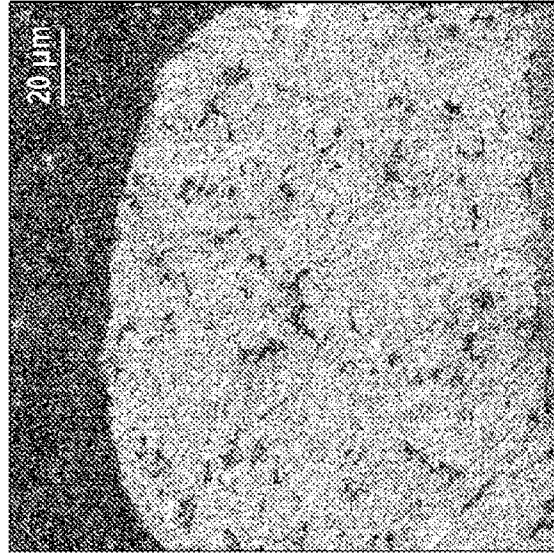


FIG. 27C

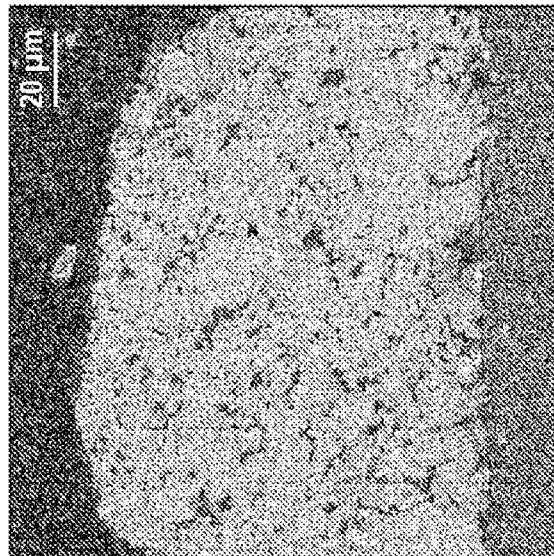


FIG. 27B

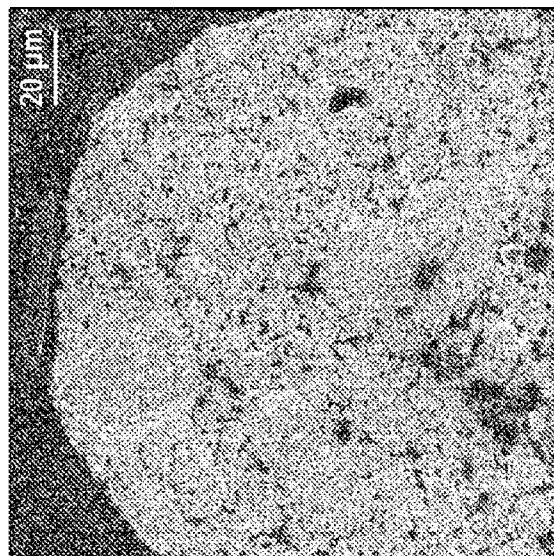


FIG. 27A

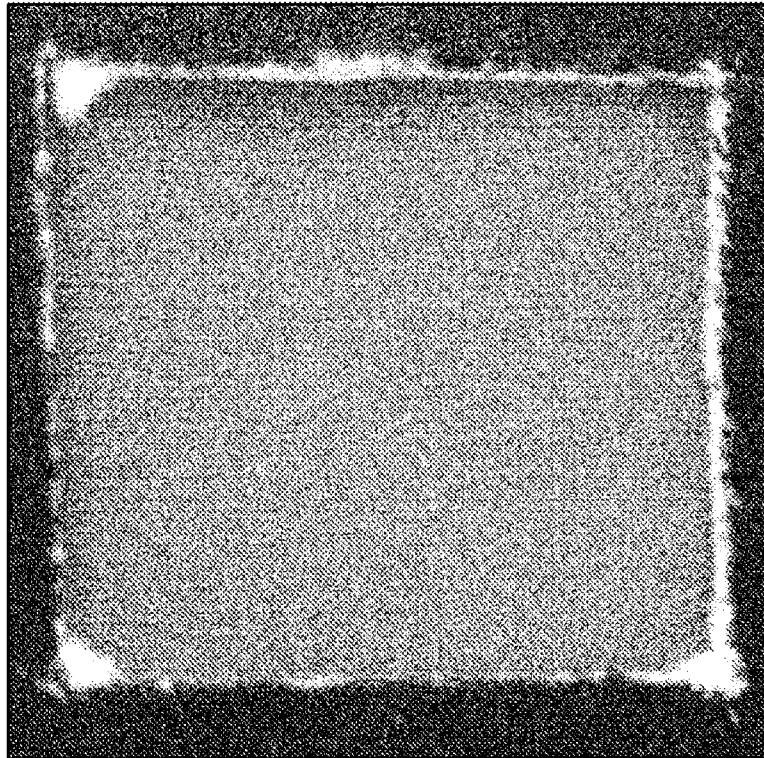


FIG. 28A

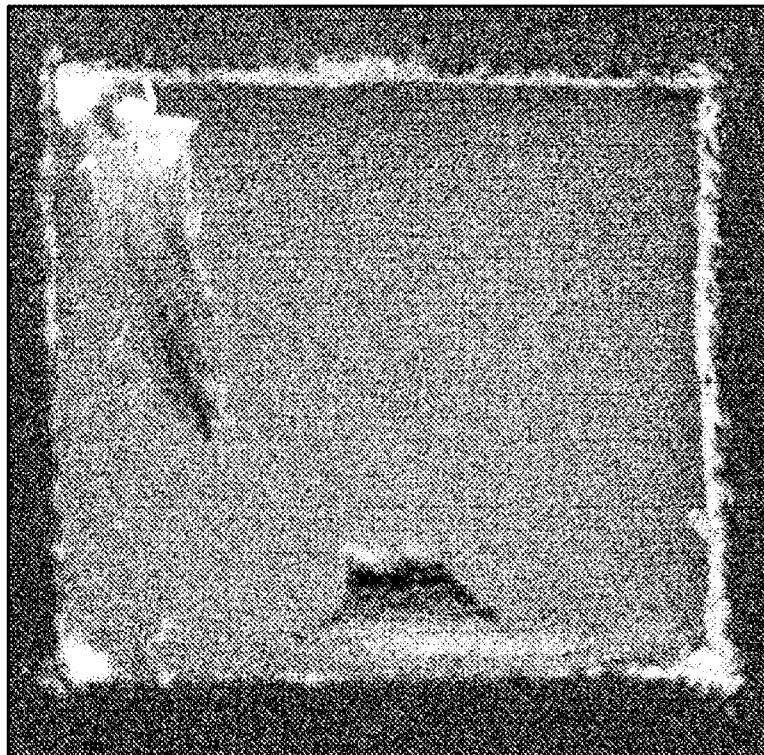


FIG. 28B

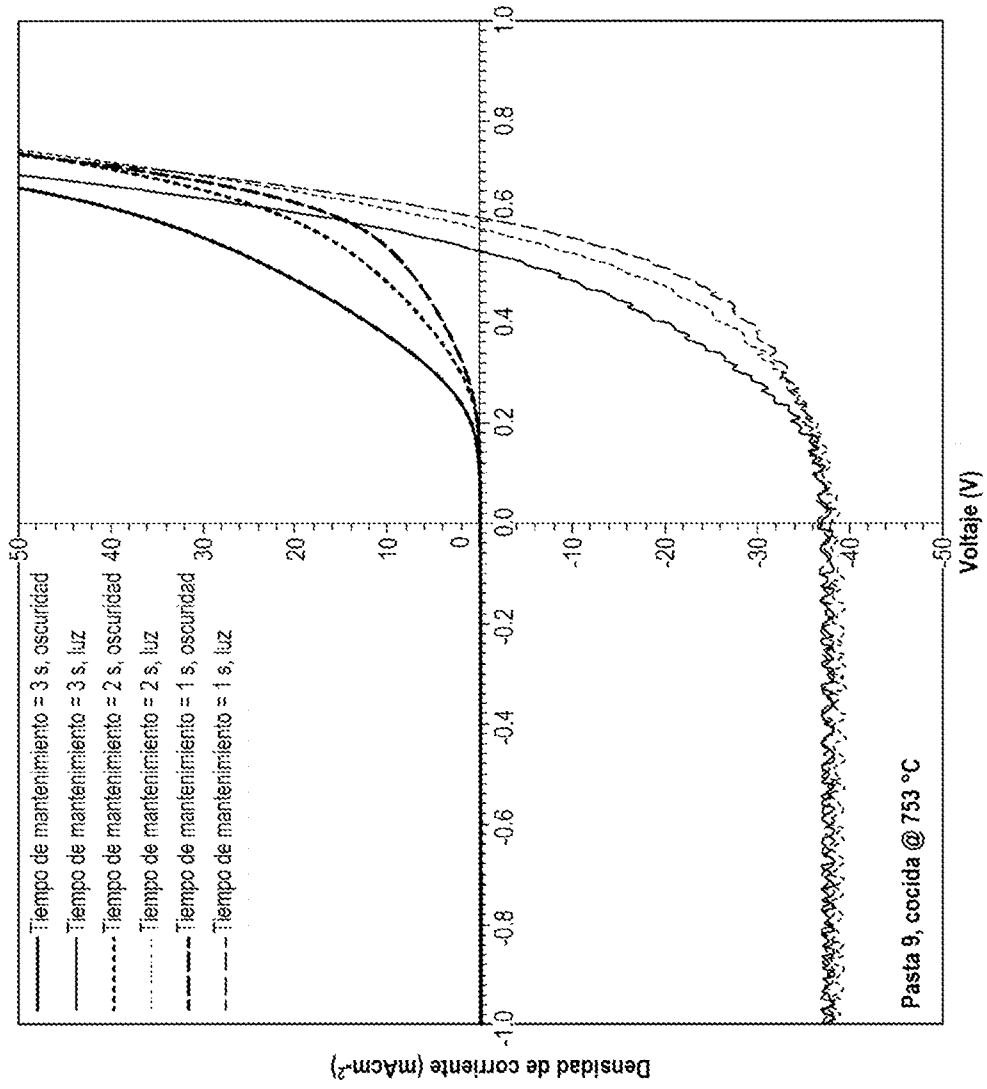


FIG. 29A

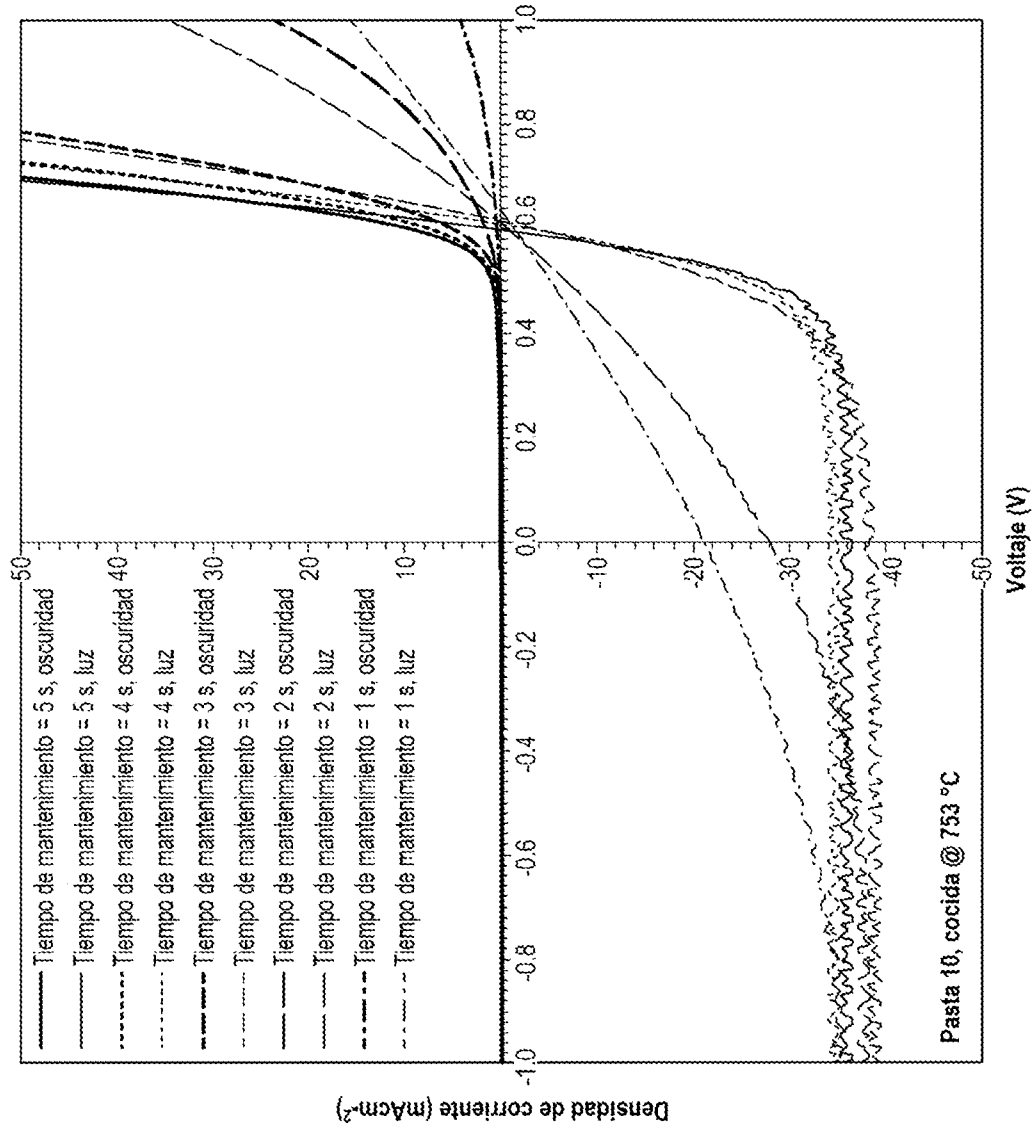


FIG. 29B

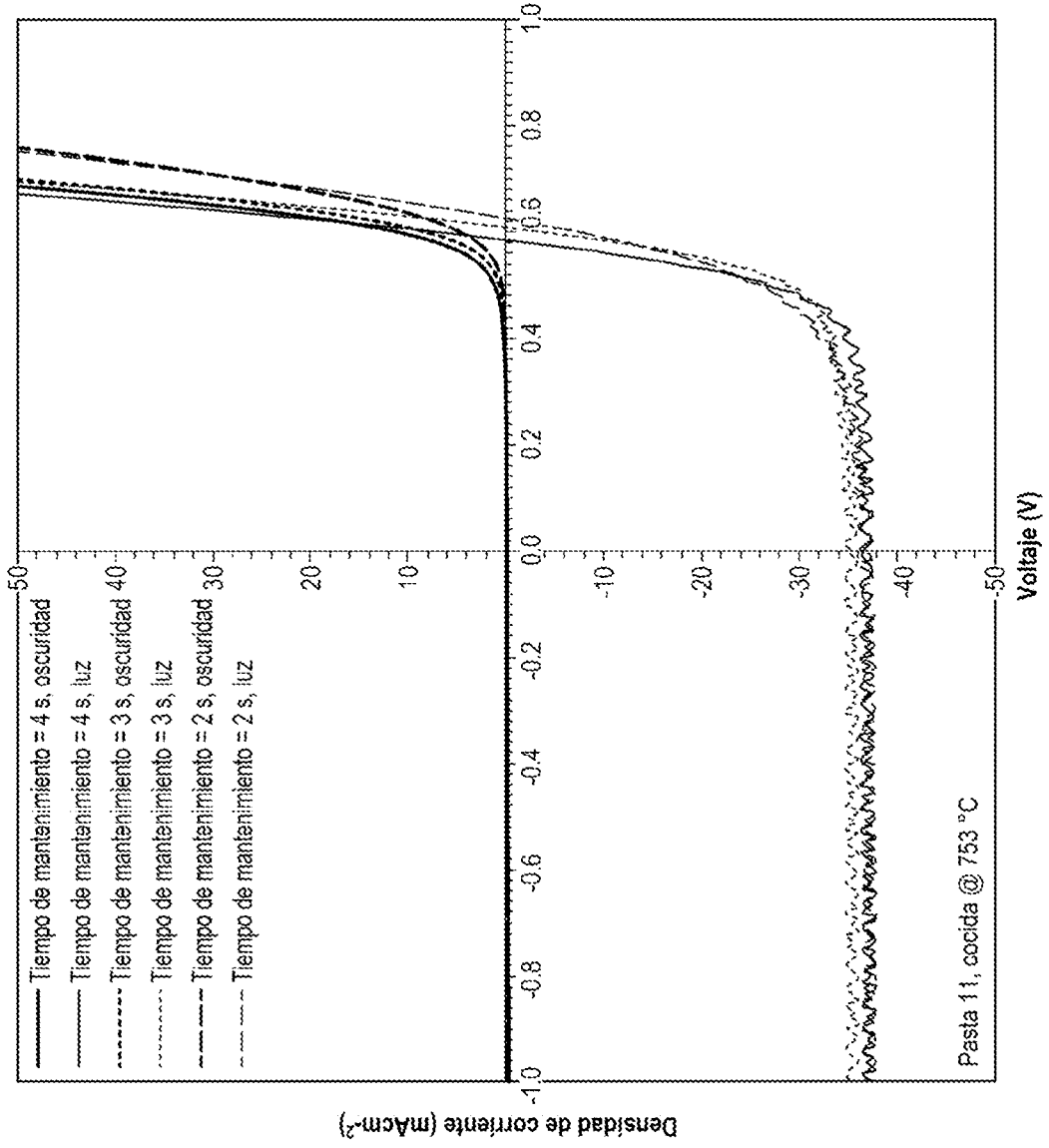


FIG. 29C

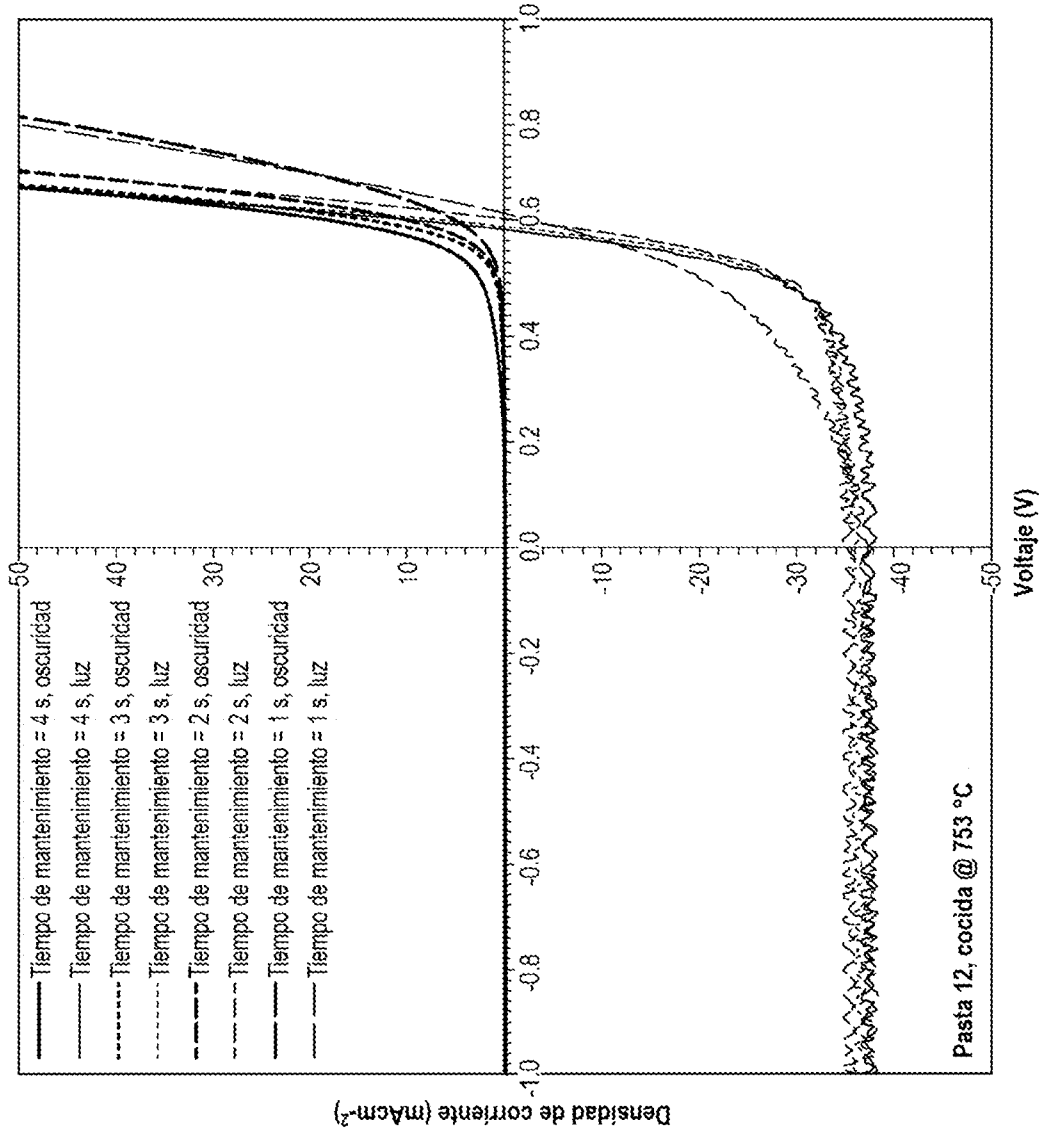


FIG. 29D

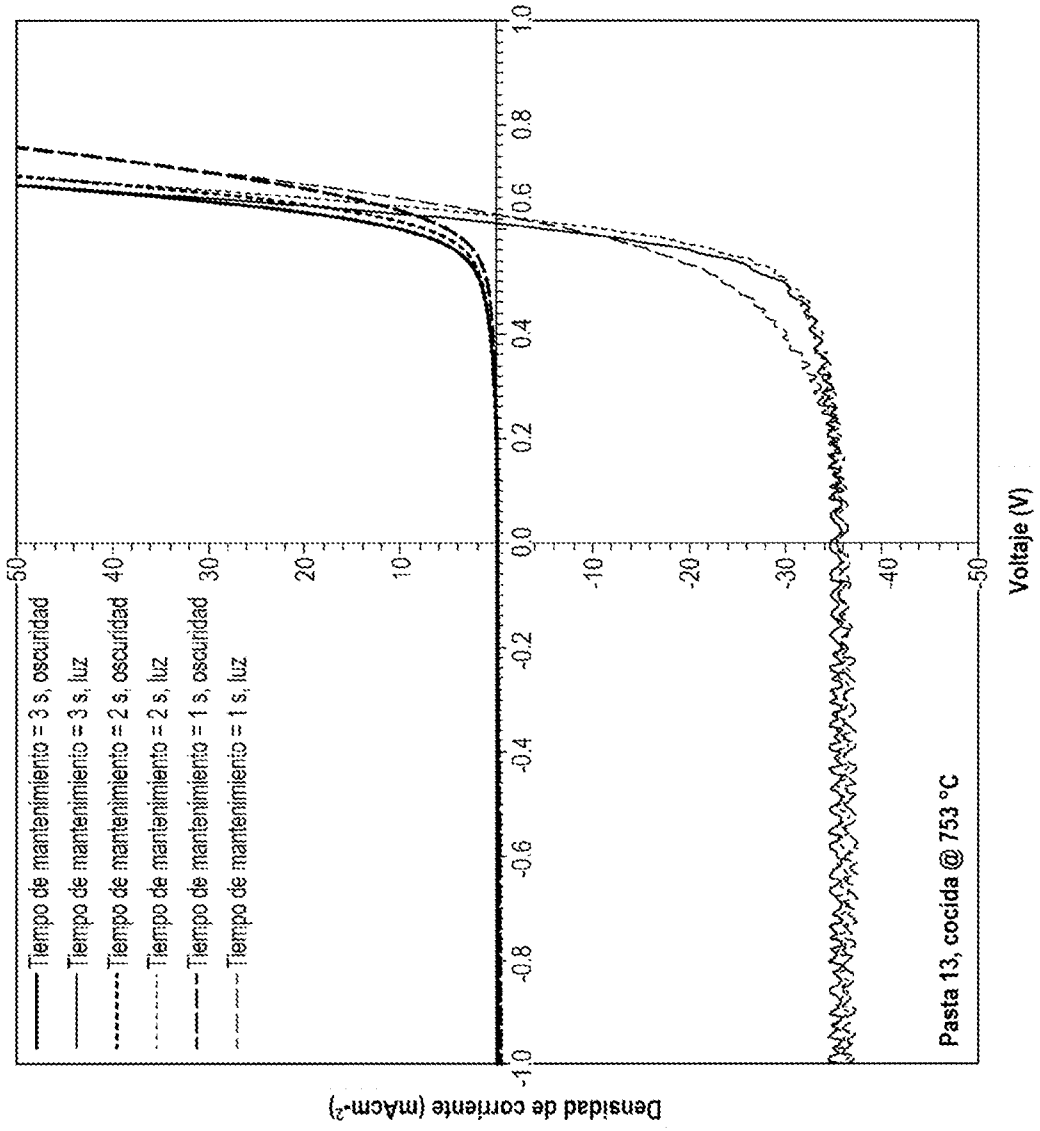
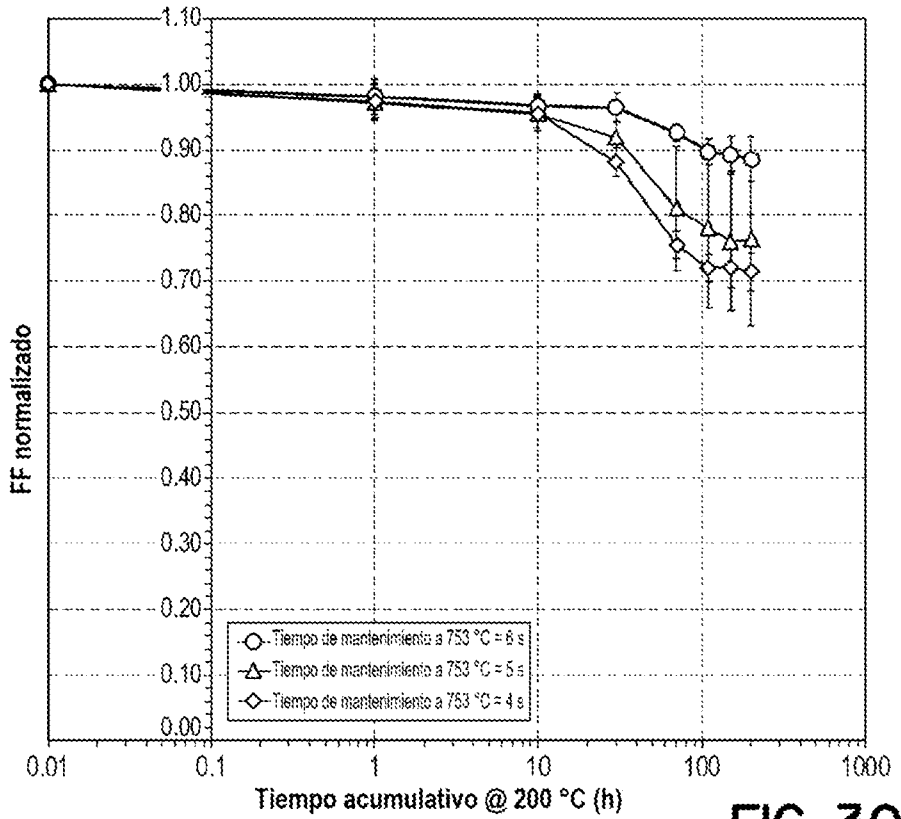
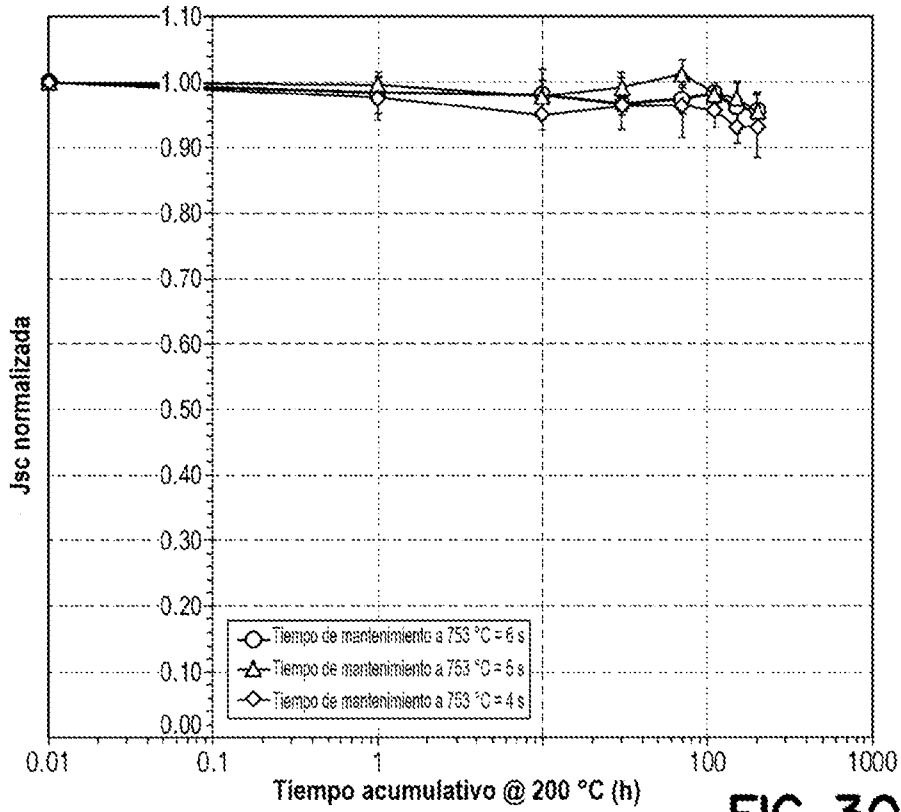
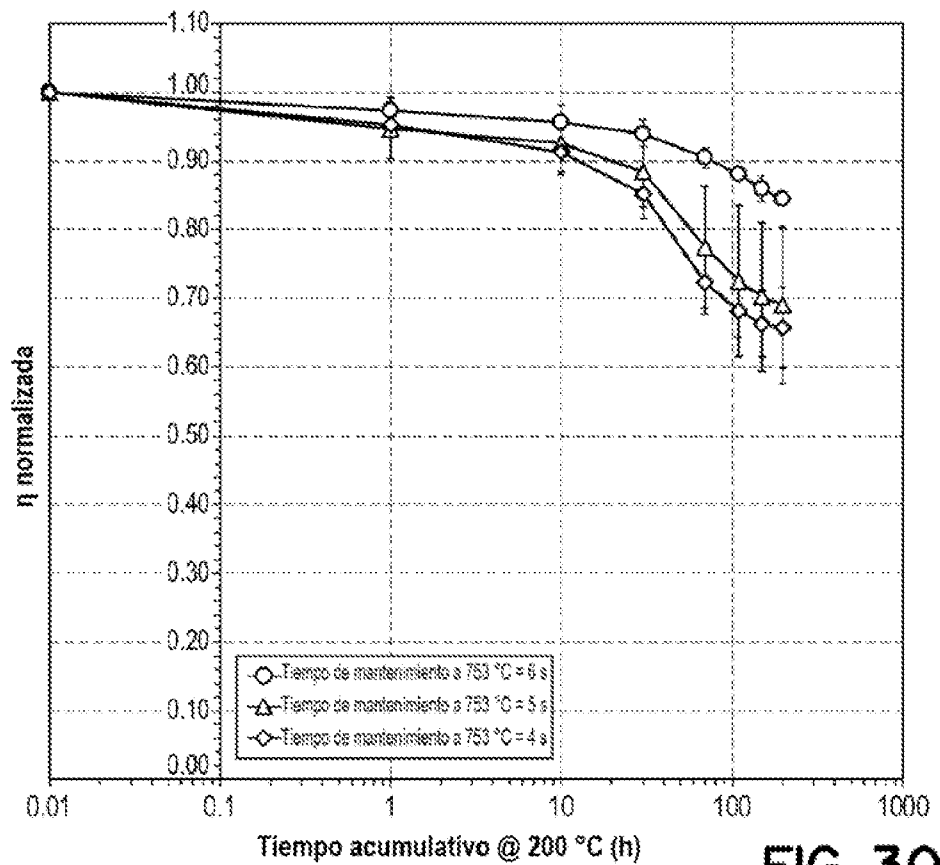
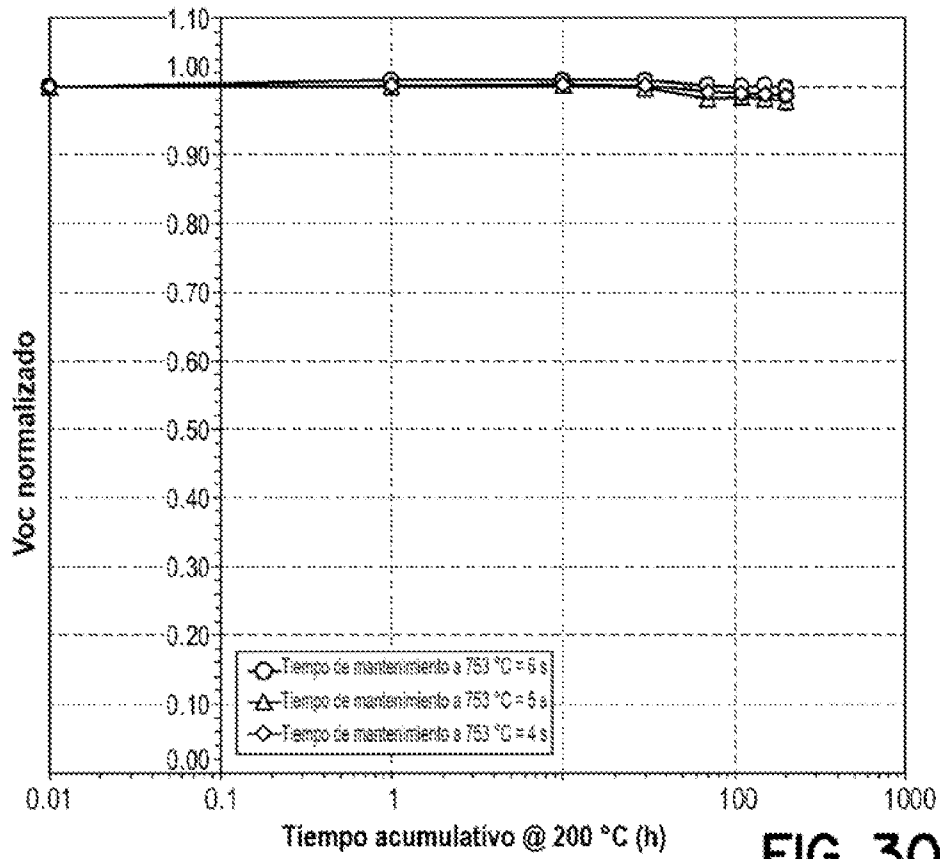


FIG. 29E





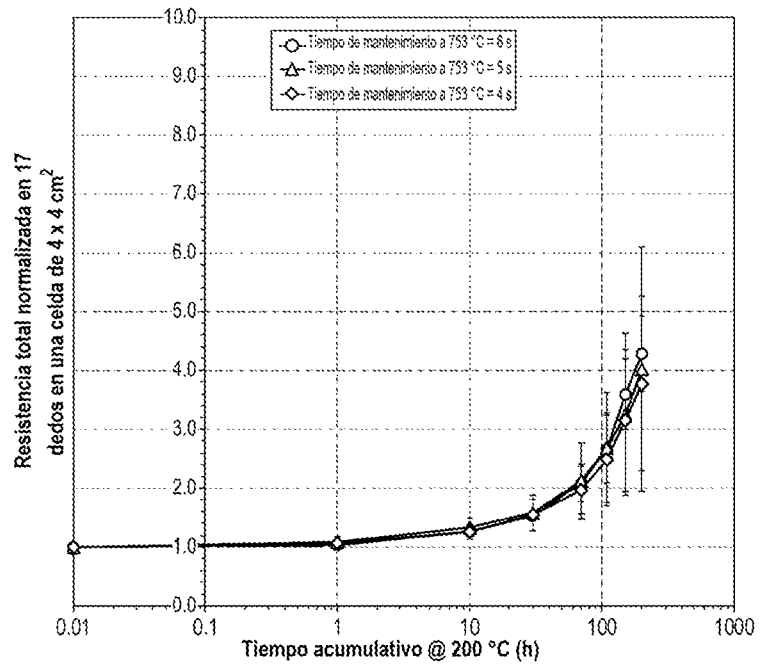


FIG. 30E

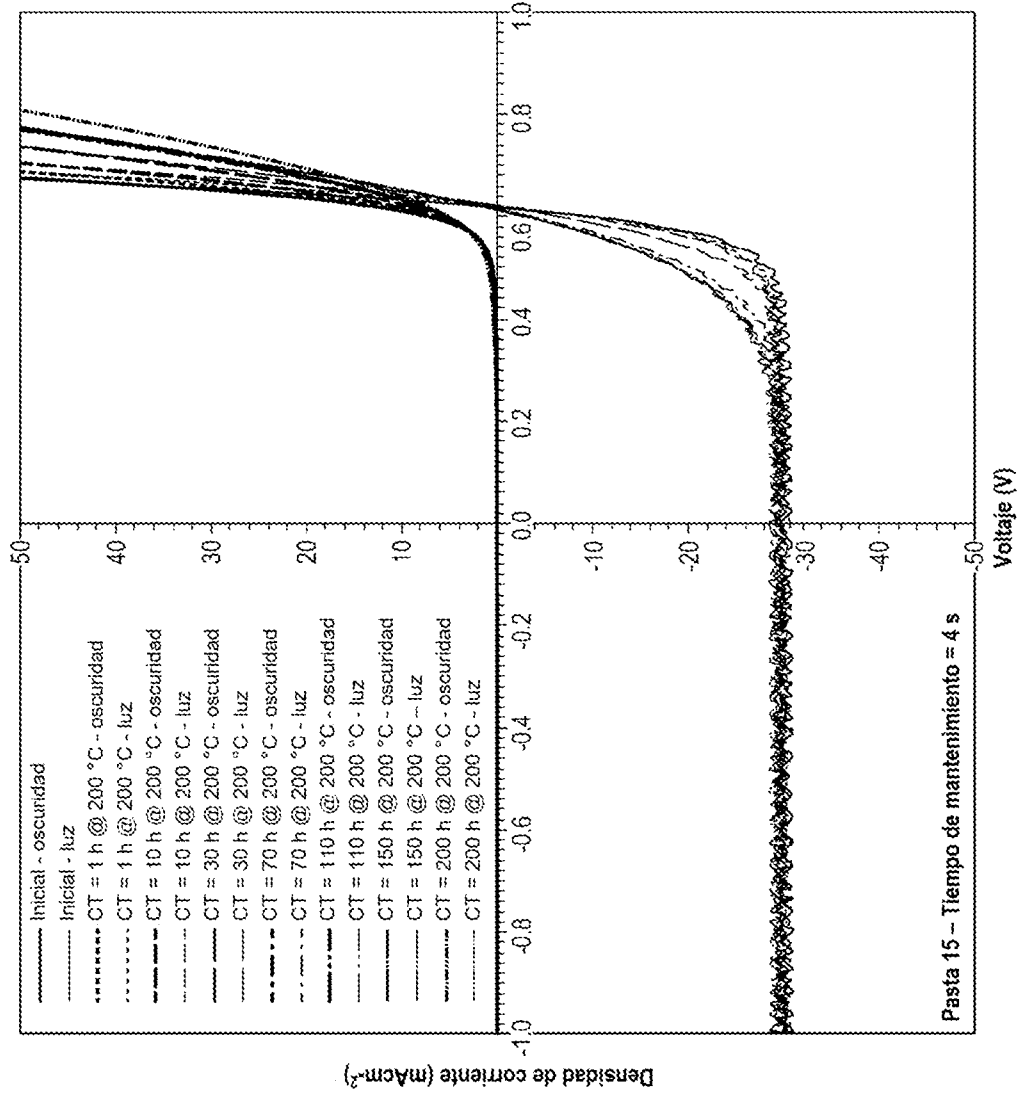


FIG. 30F

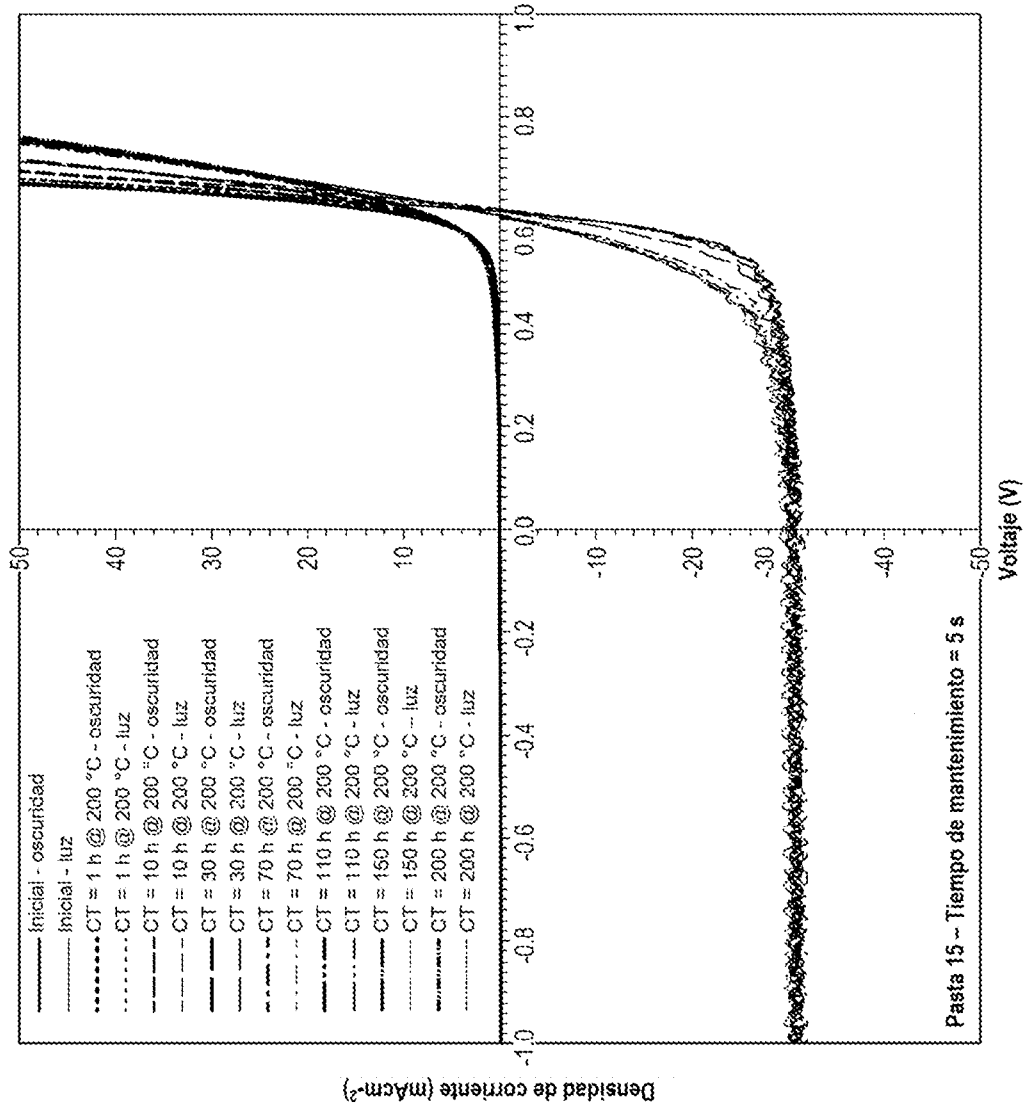


FIG. 30G

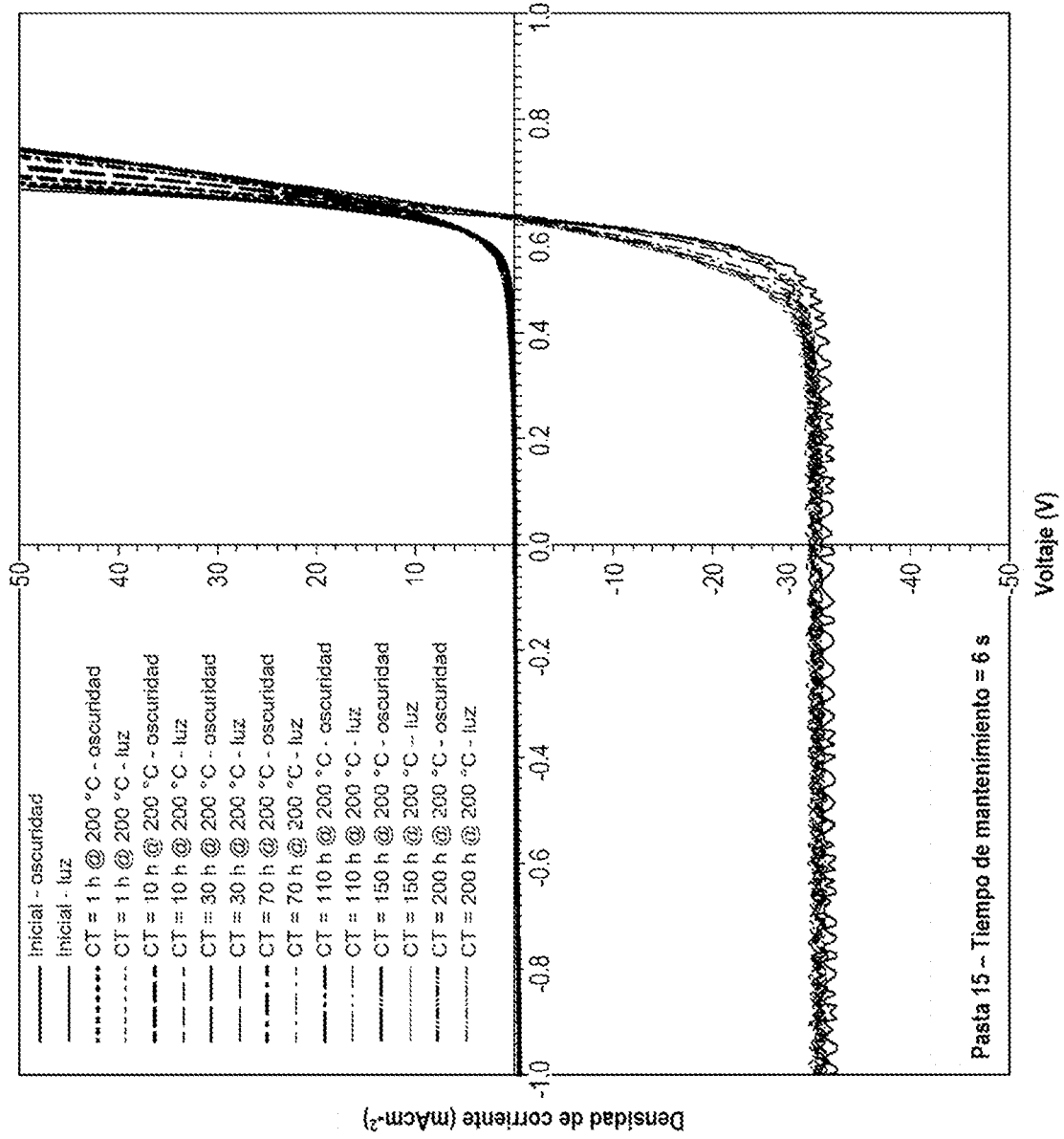


FIG. 30H

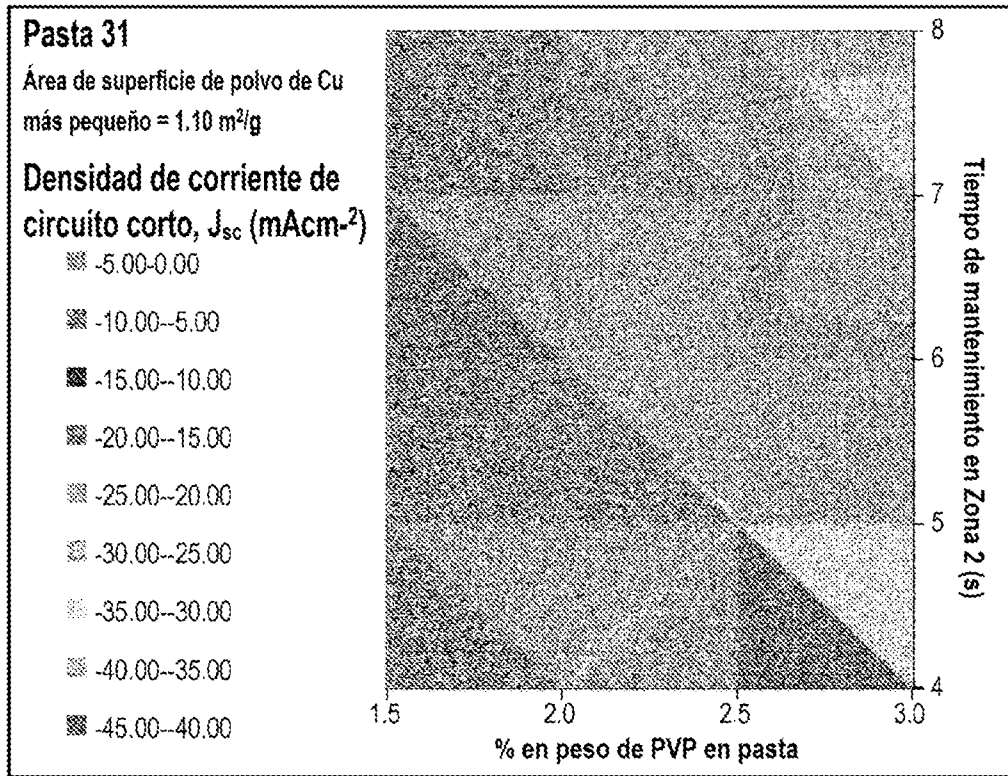


FIG. 31A

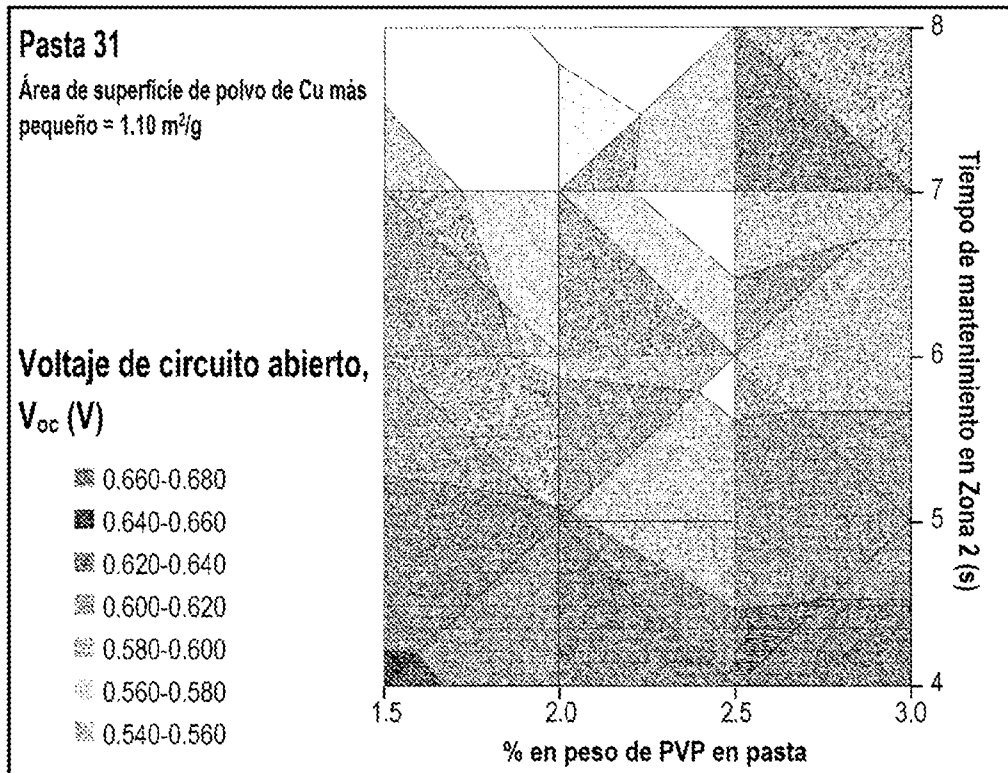
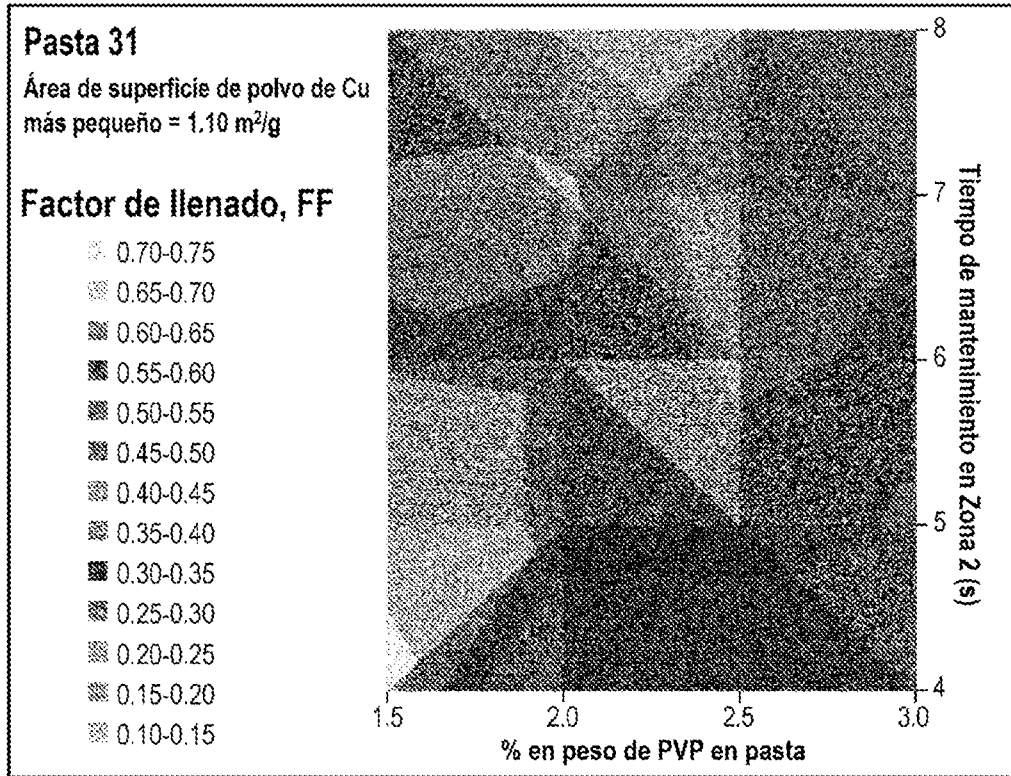
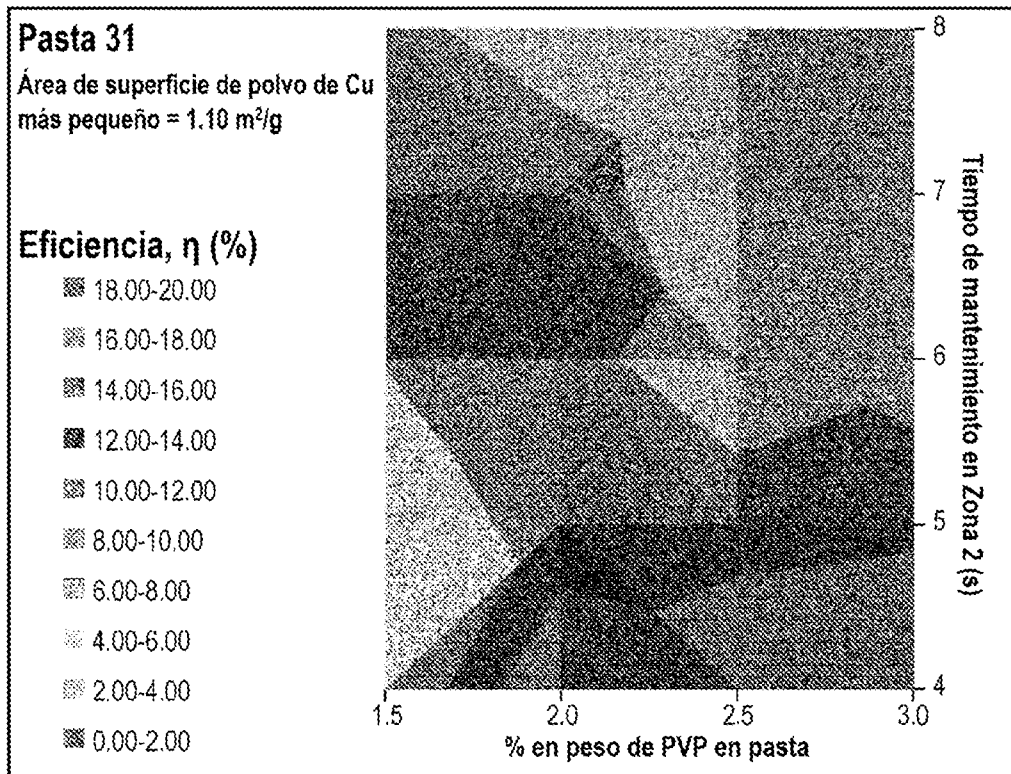


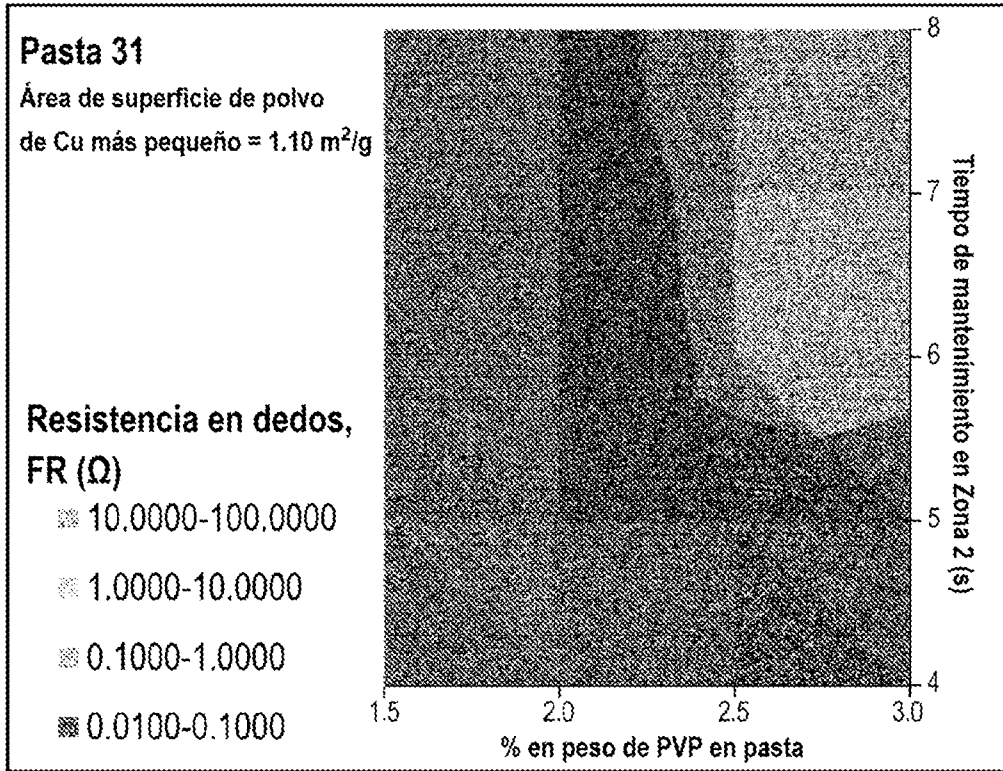
FIG. 31B



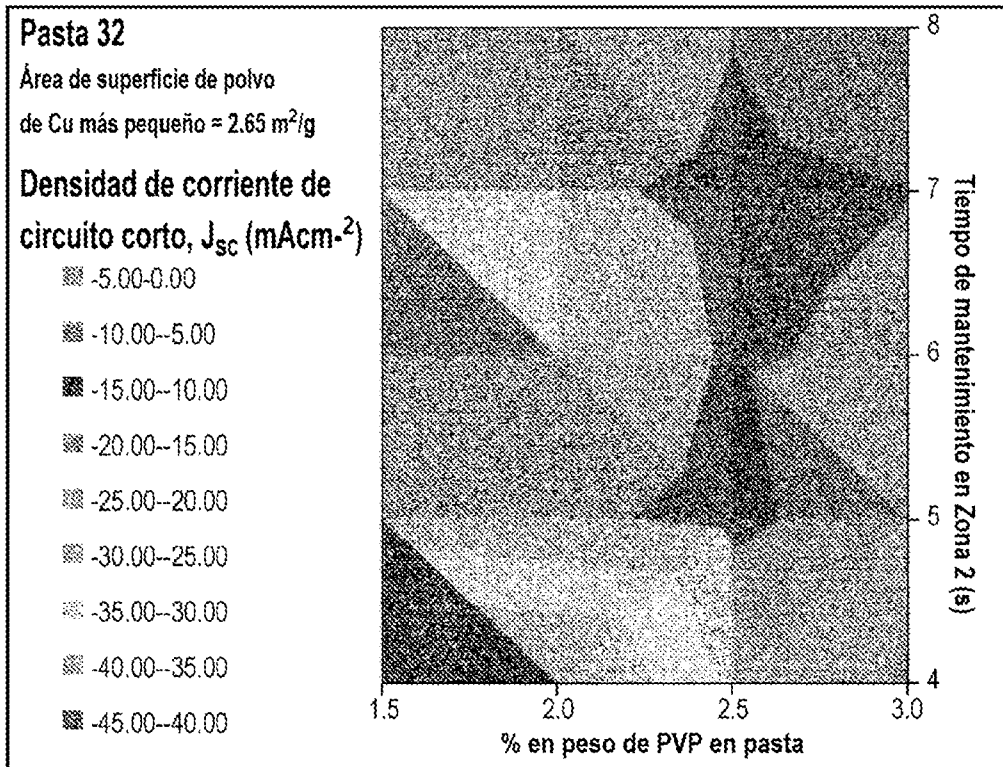
**FIG. 31C**



**FIG. 31D**



**FIG. 31E**



**FIG. 31F**

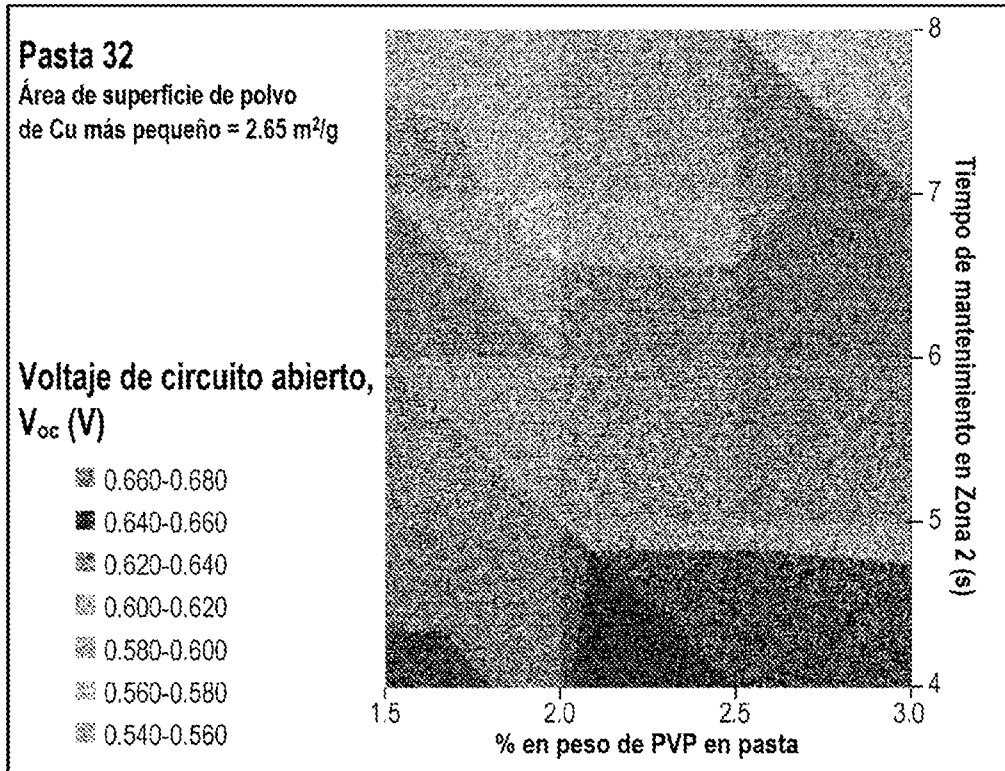


FIG. 31G

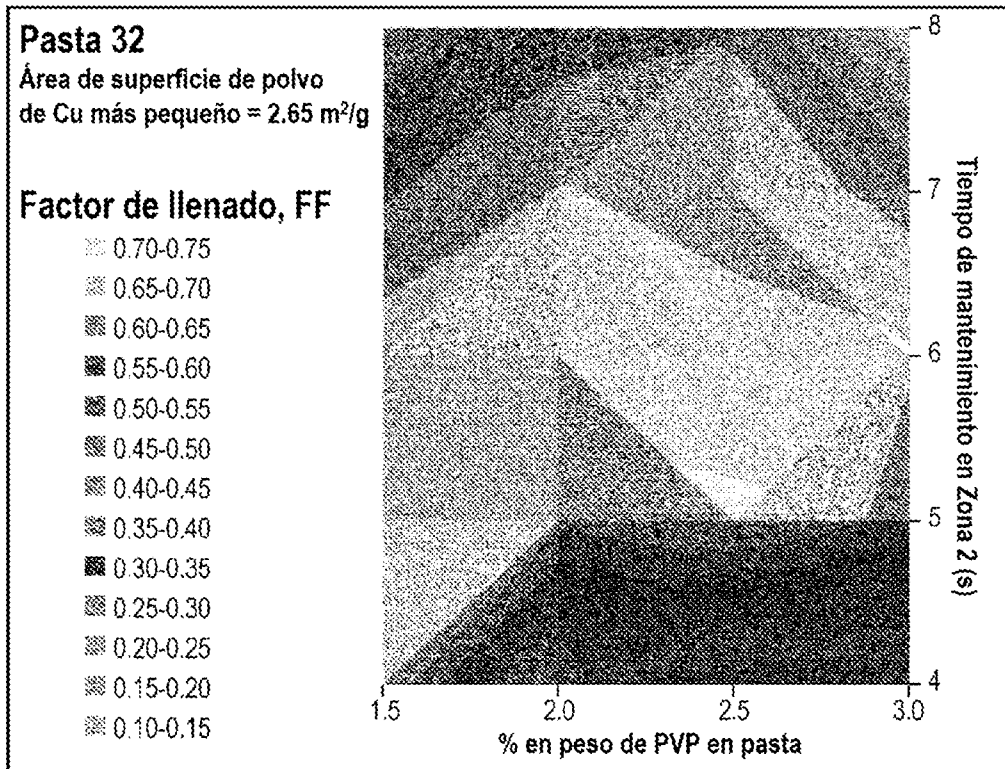
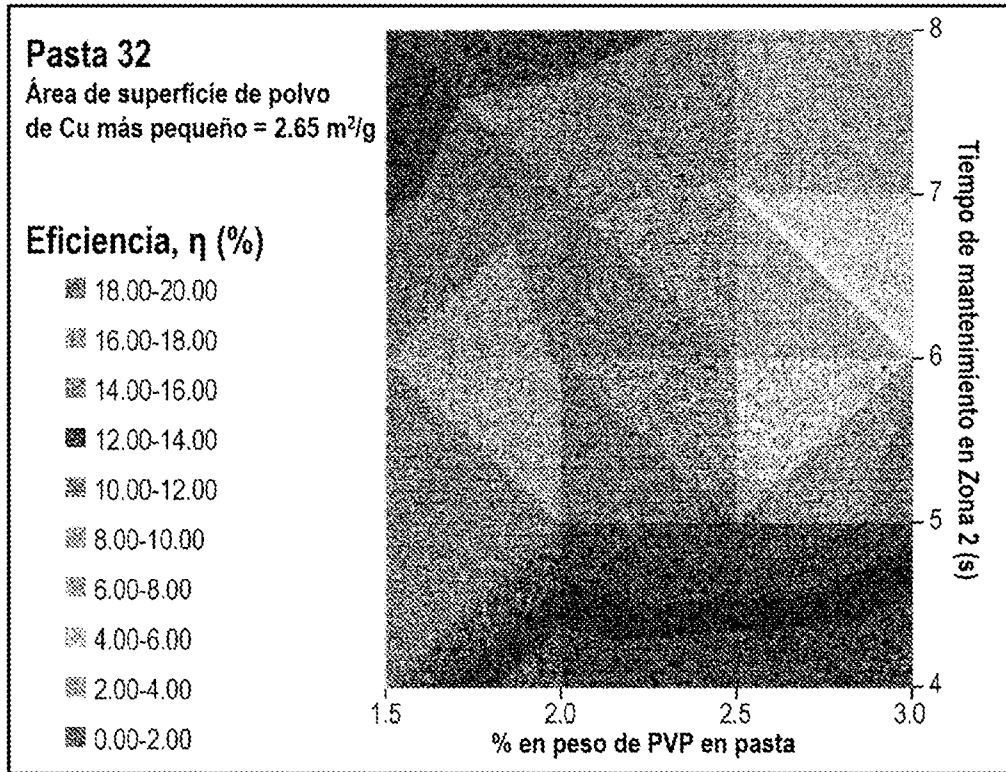
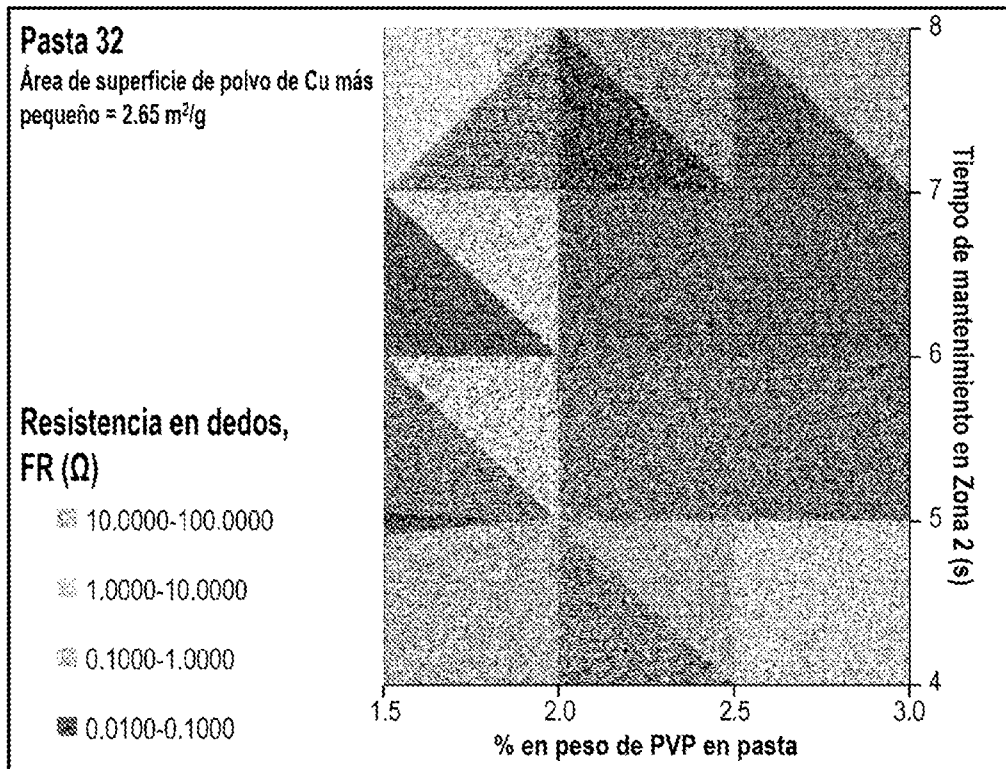


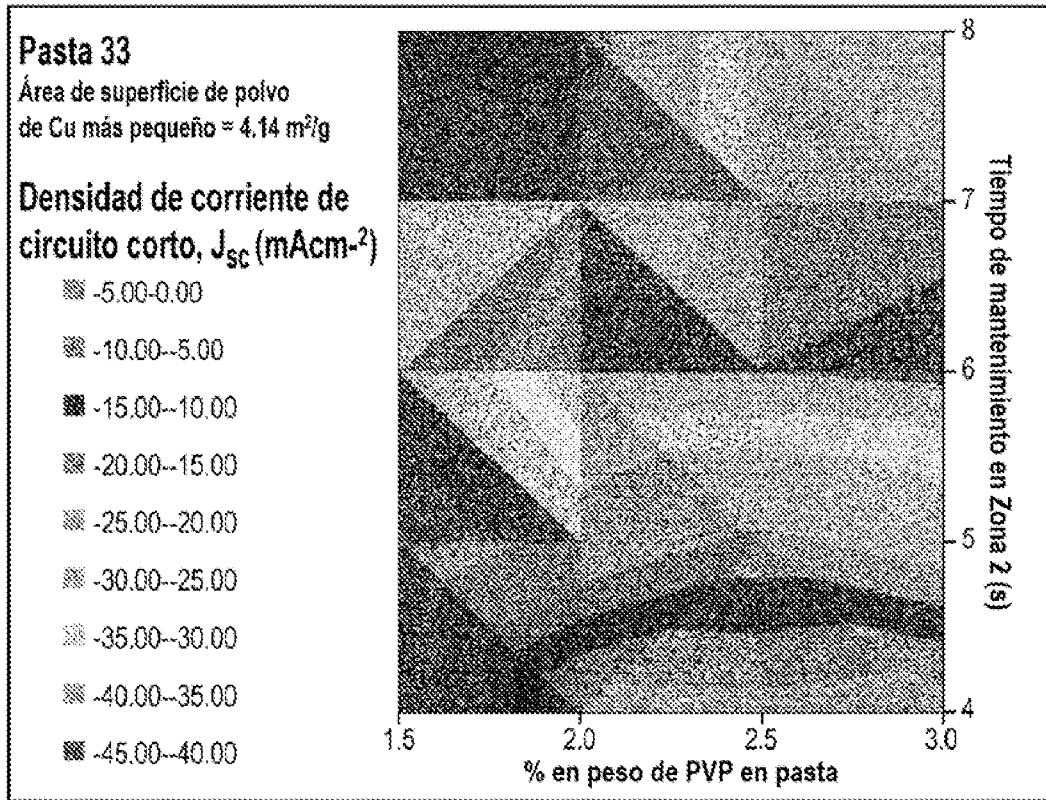
FIG. 31H



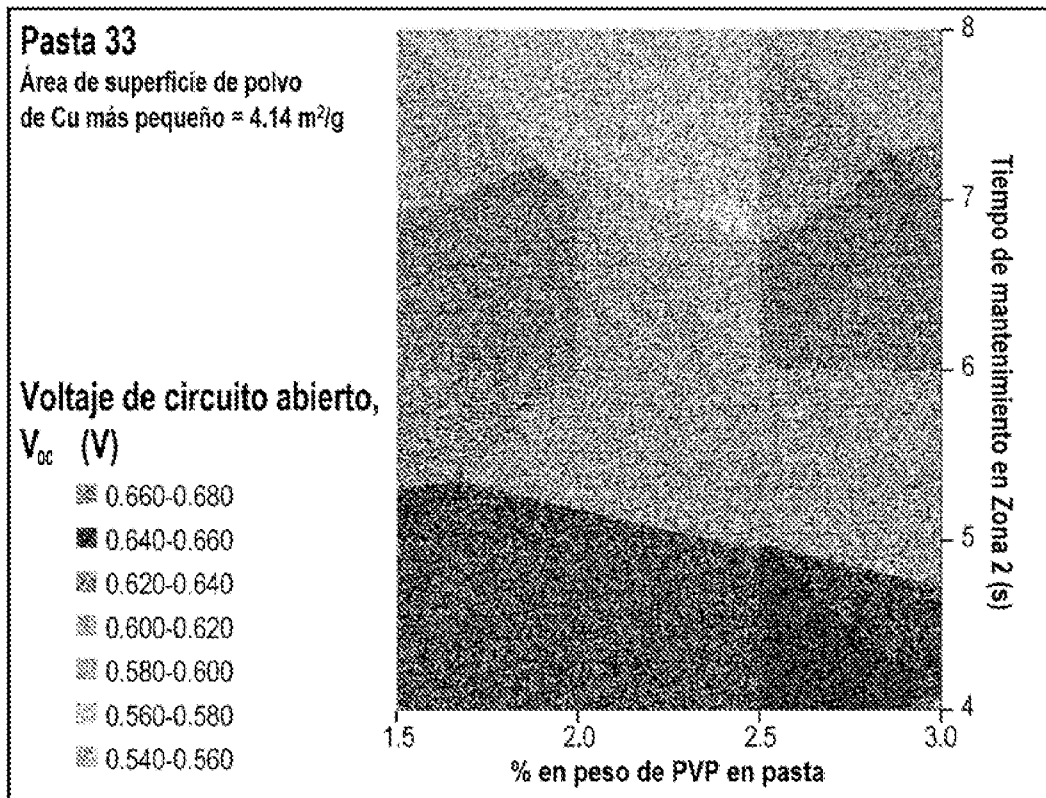
**FIG. 31I**



**FIG. 31J**



**FIG. 31K**



**FIG. 31L**

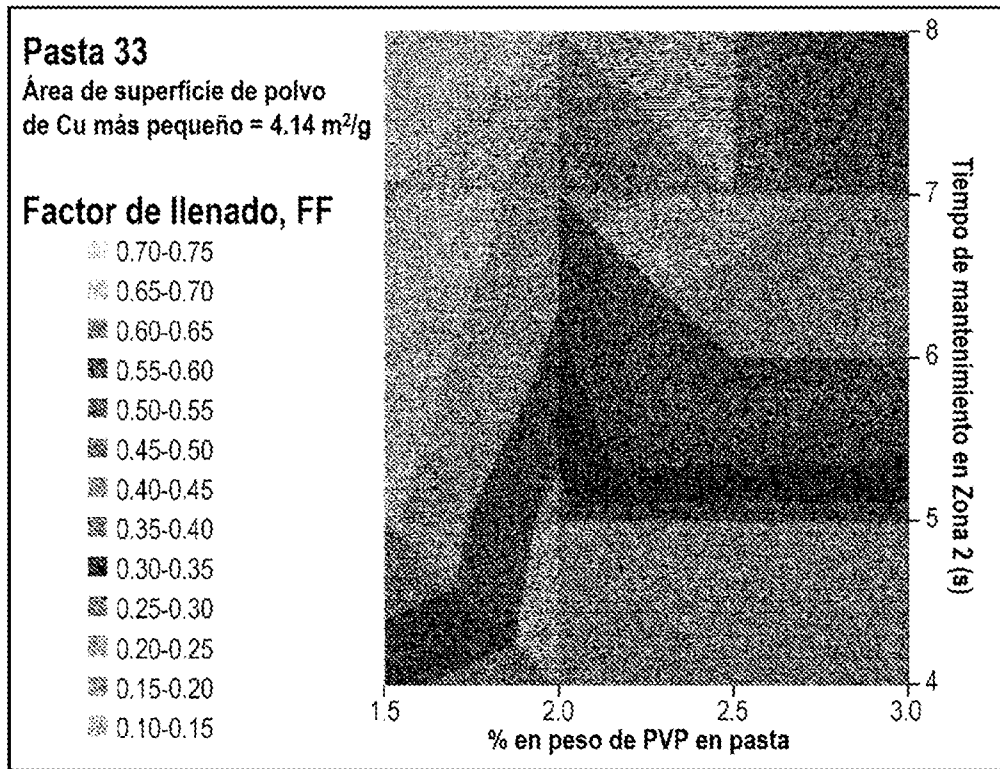


FIG. 31M

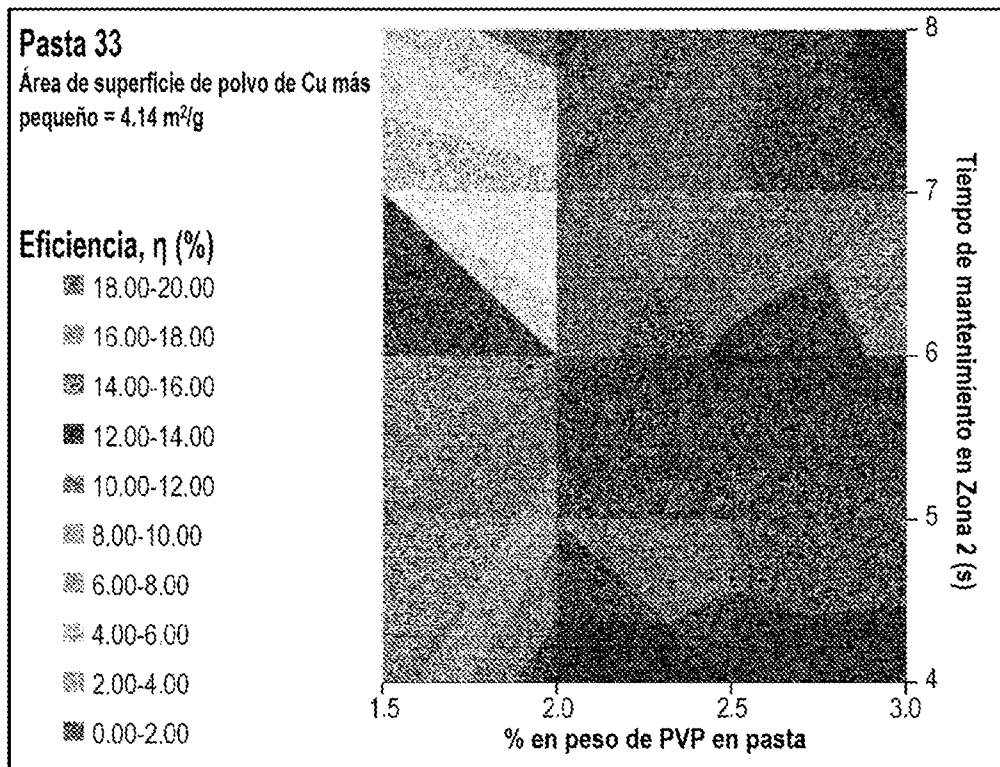


FIG. 31N

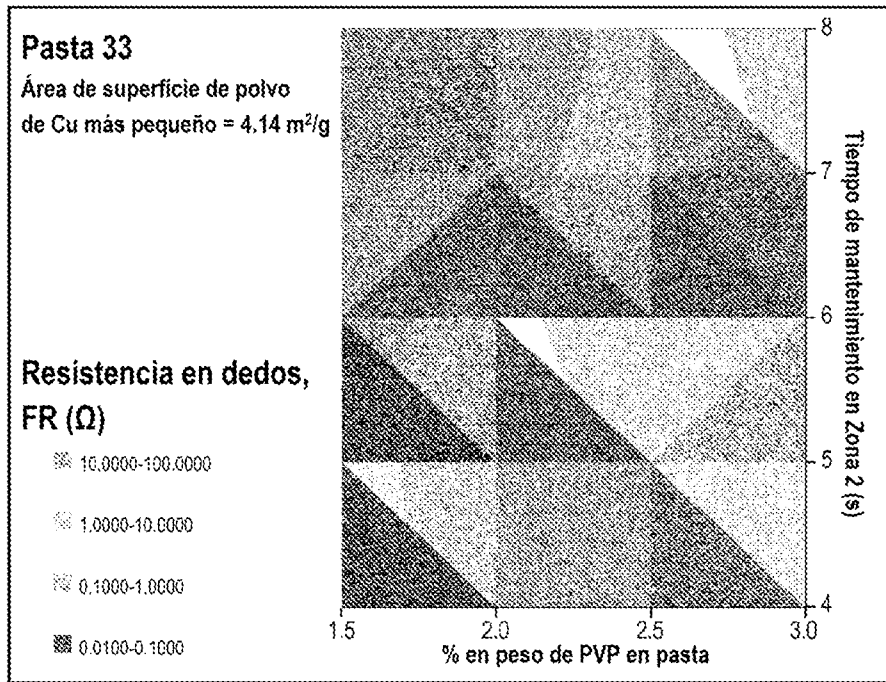


FIG. 310

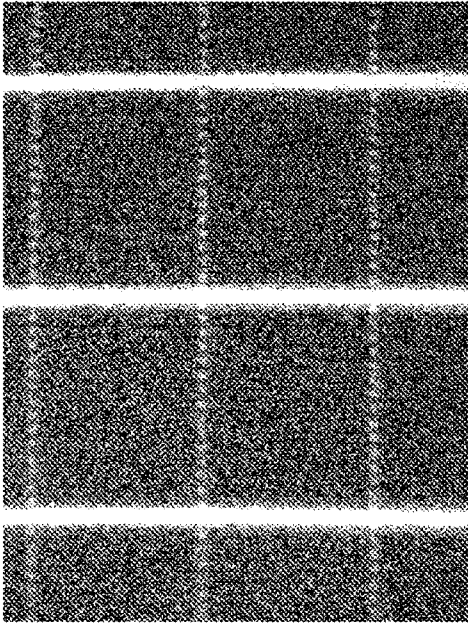


FIG. 32B

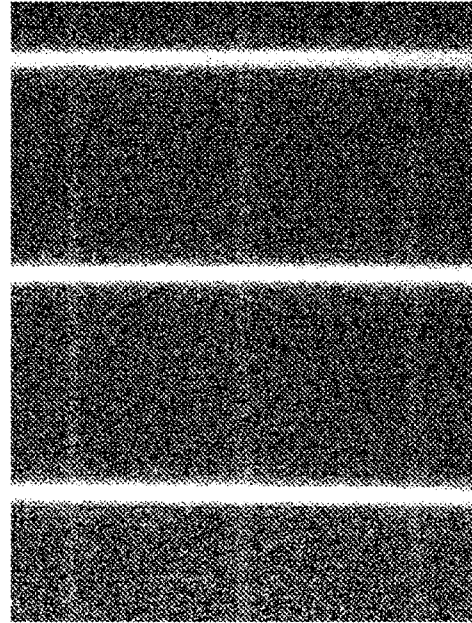


FIG. 32D

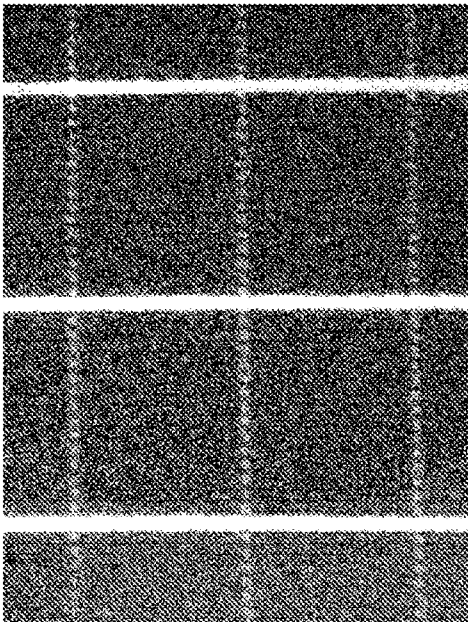


FIG. 32A

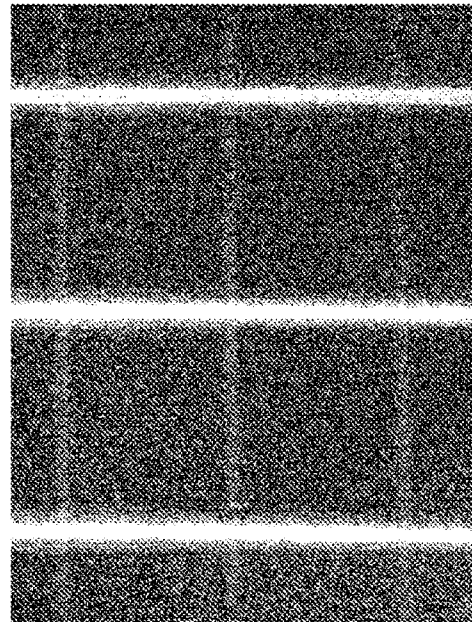


FIG. 32C

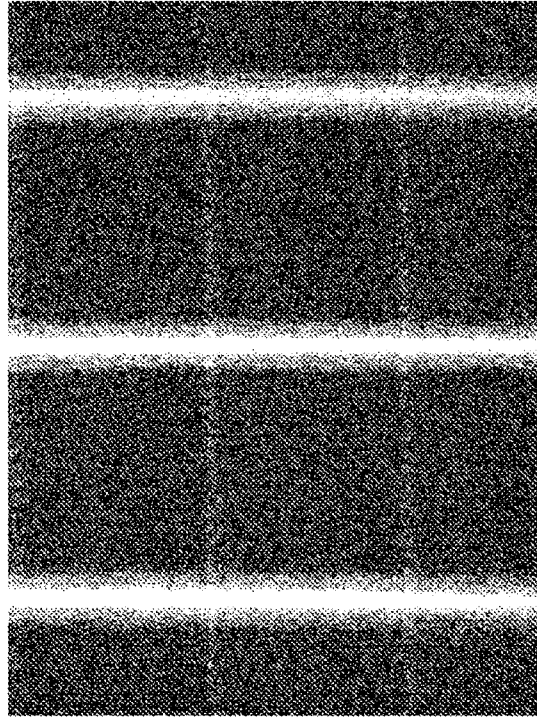


FIG. 32F

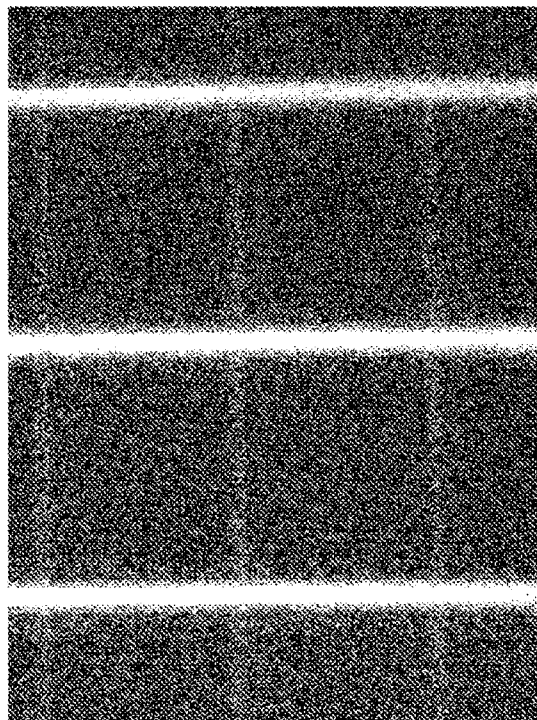


FIG. 32E

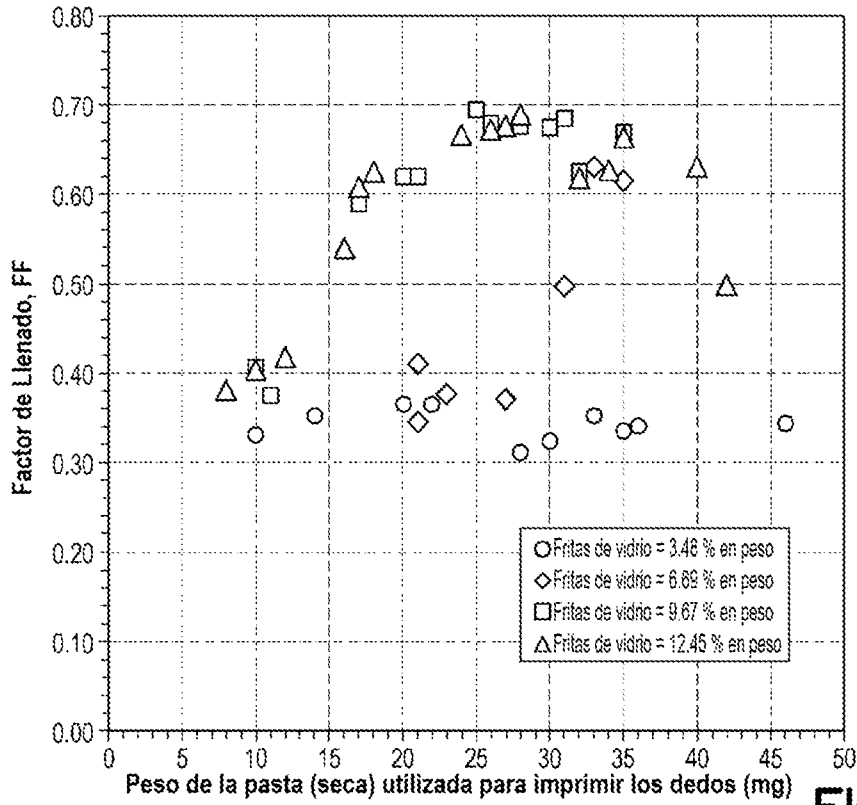


FIG. 33A

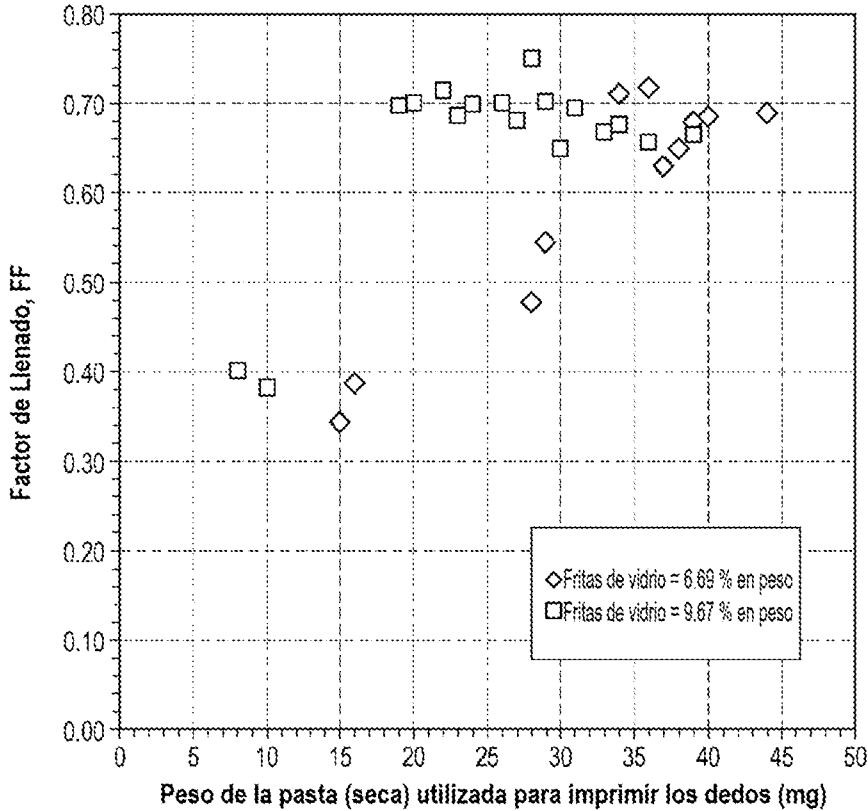


FIG. 33B

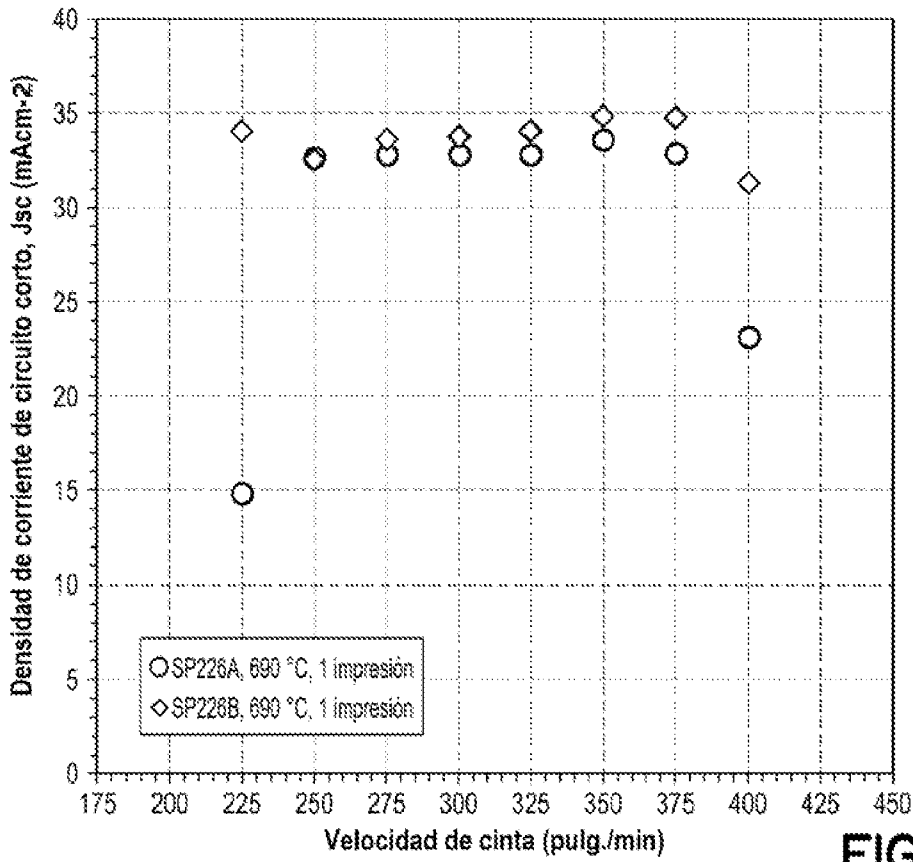


FIG. 34A

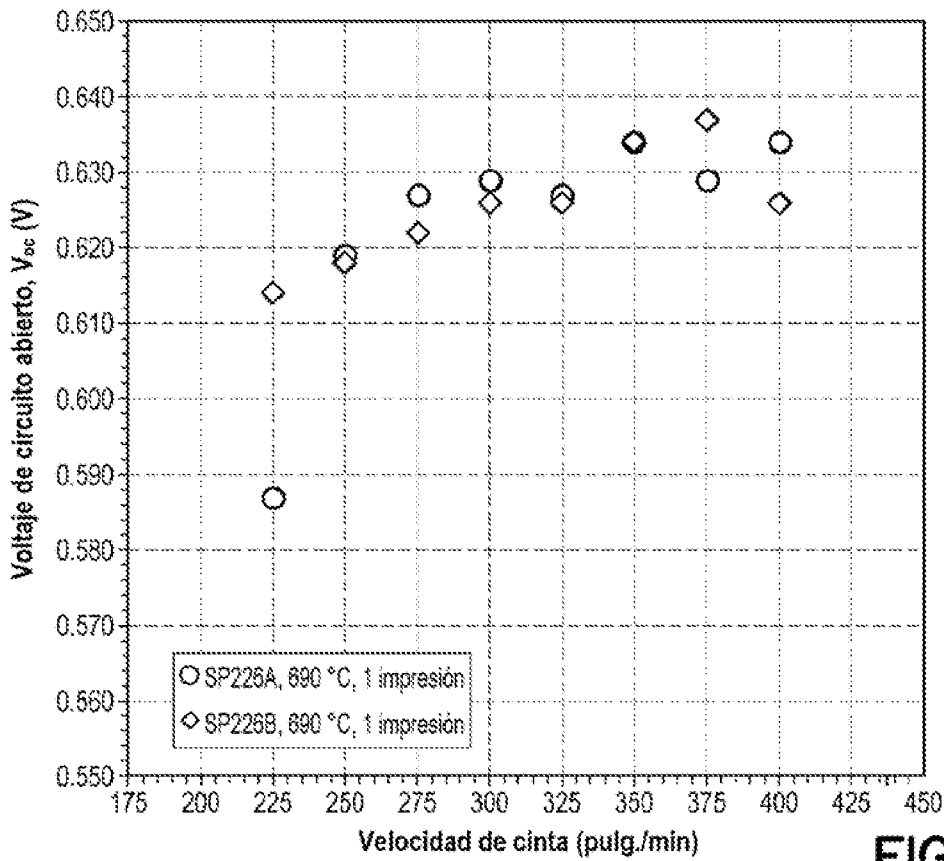


FIG. 34B

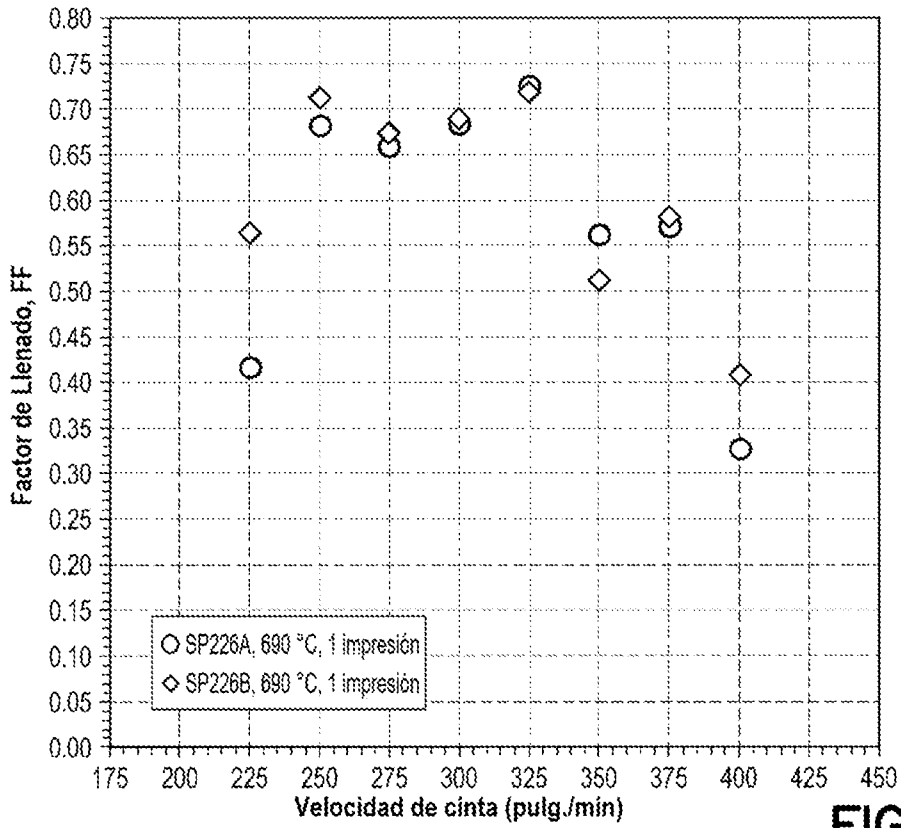


FIG. 34C

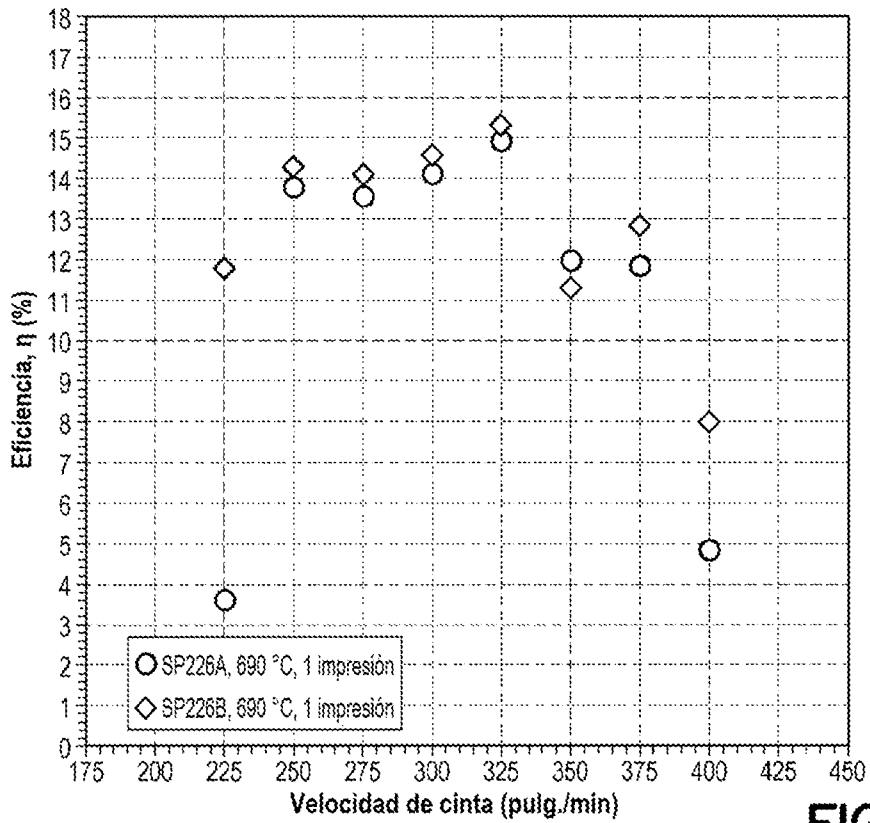


FIG. 34D



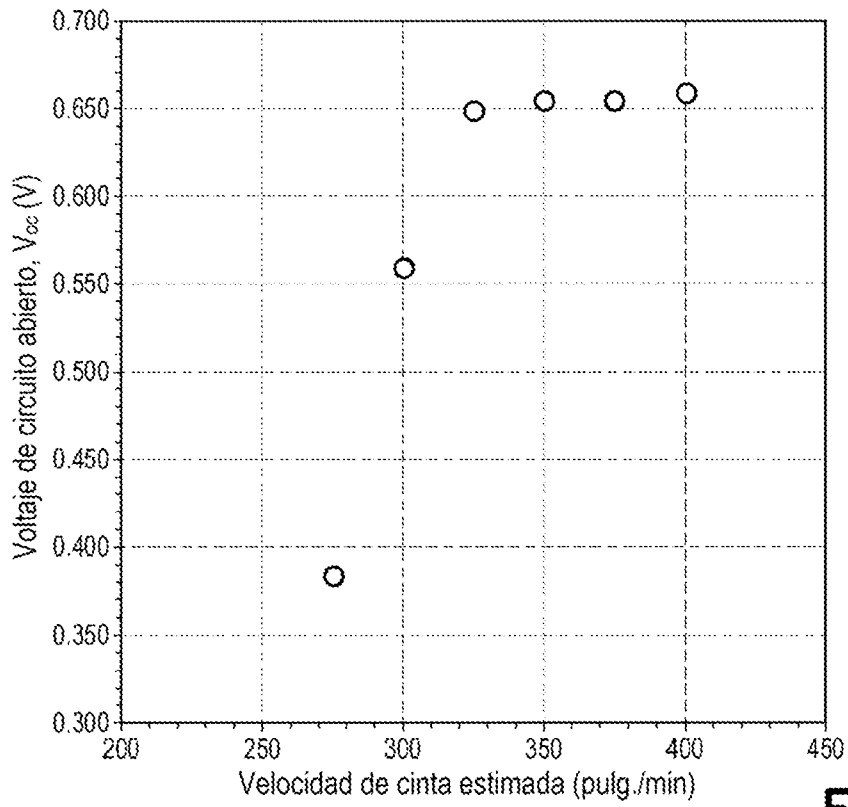


FIG. 36A

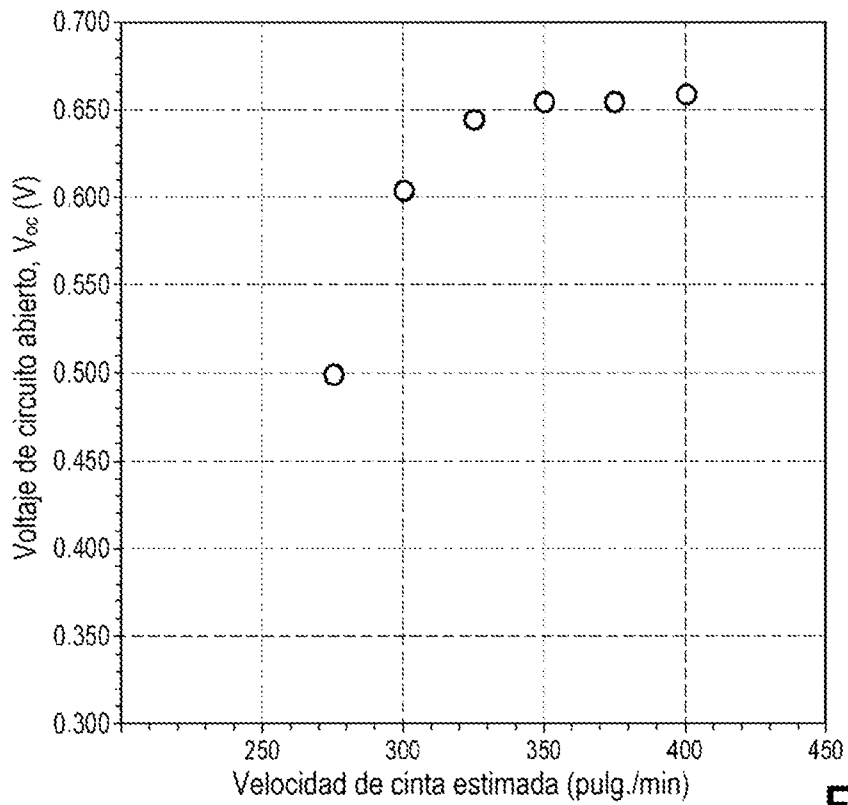
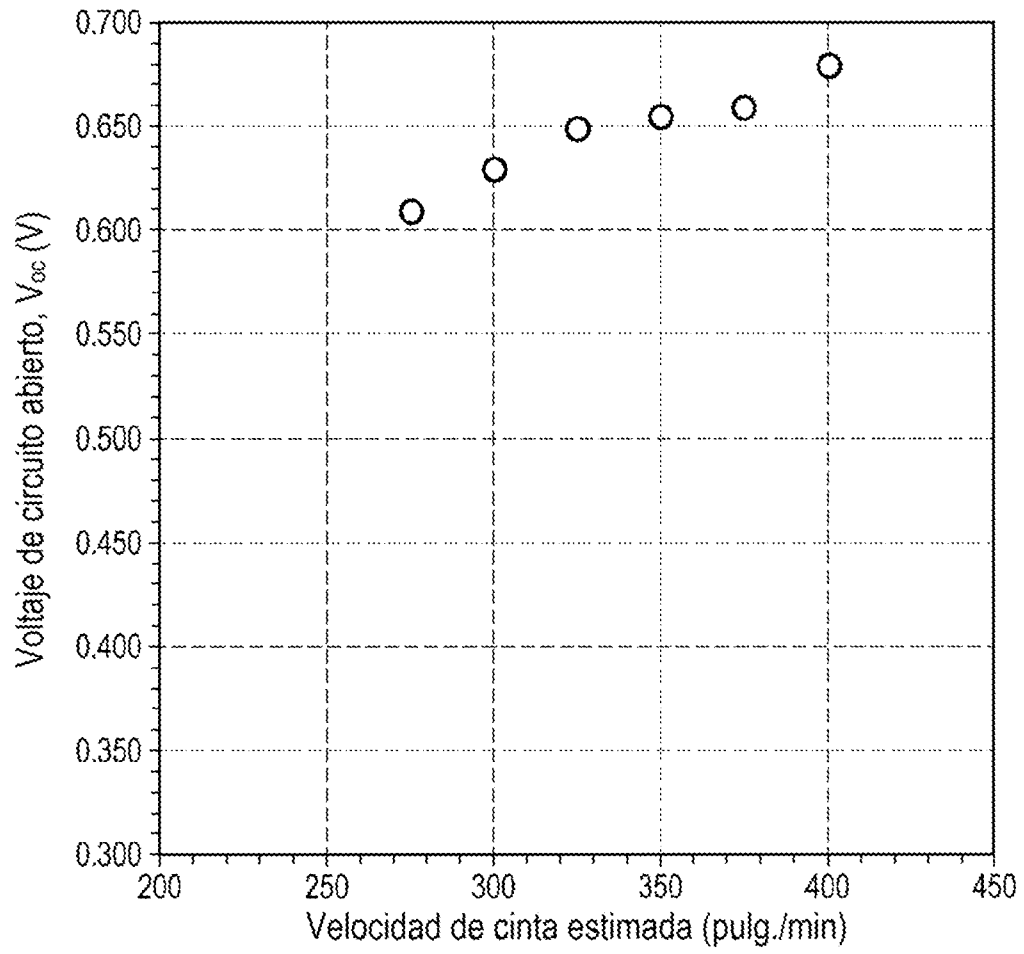


FIG. 36B



**FIG. 36C**

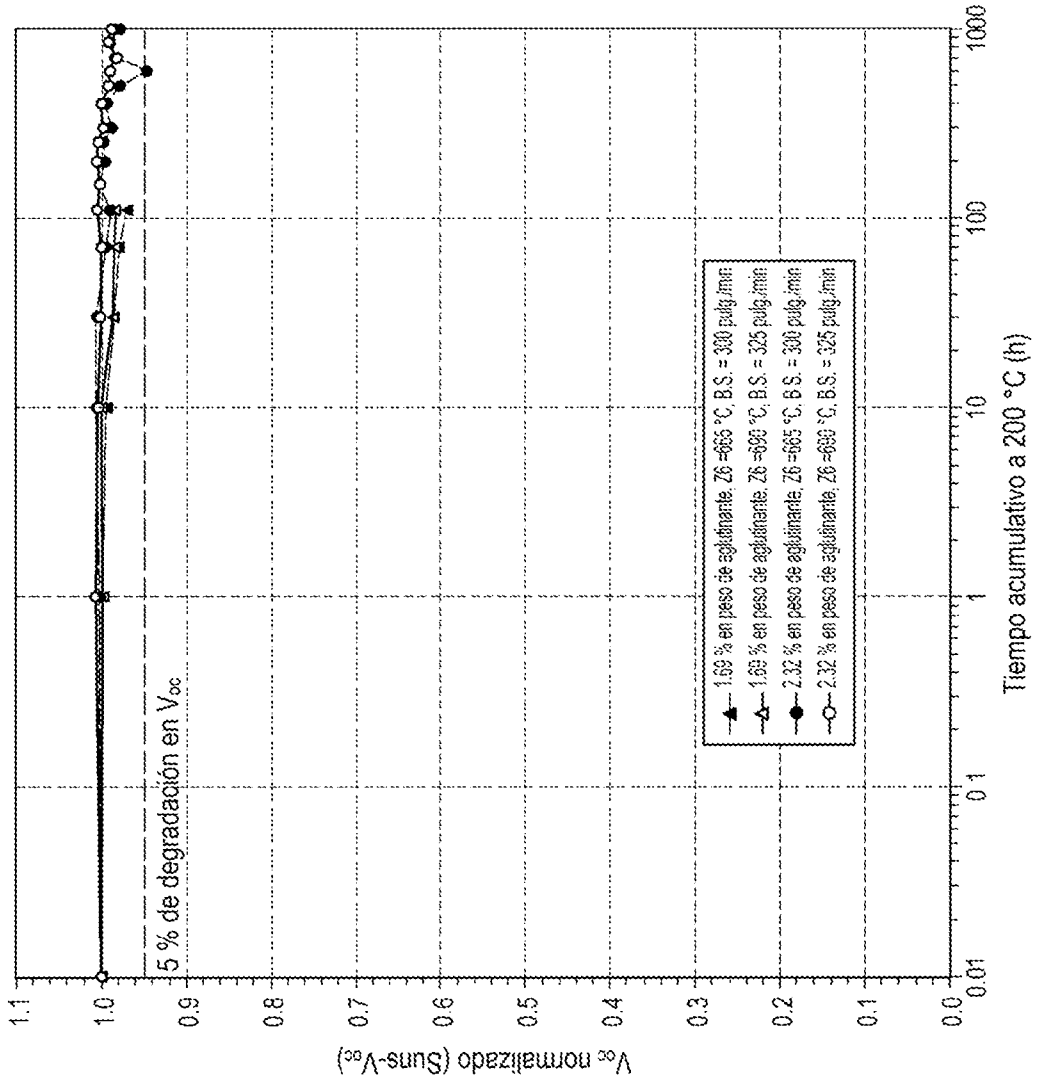


FIG. 37A

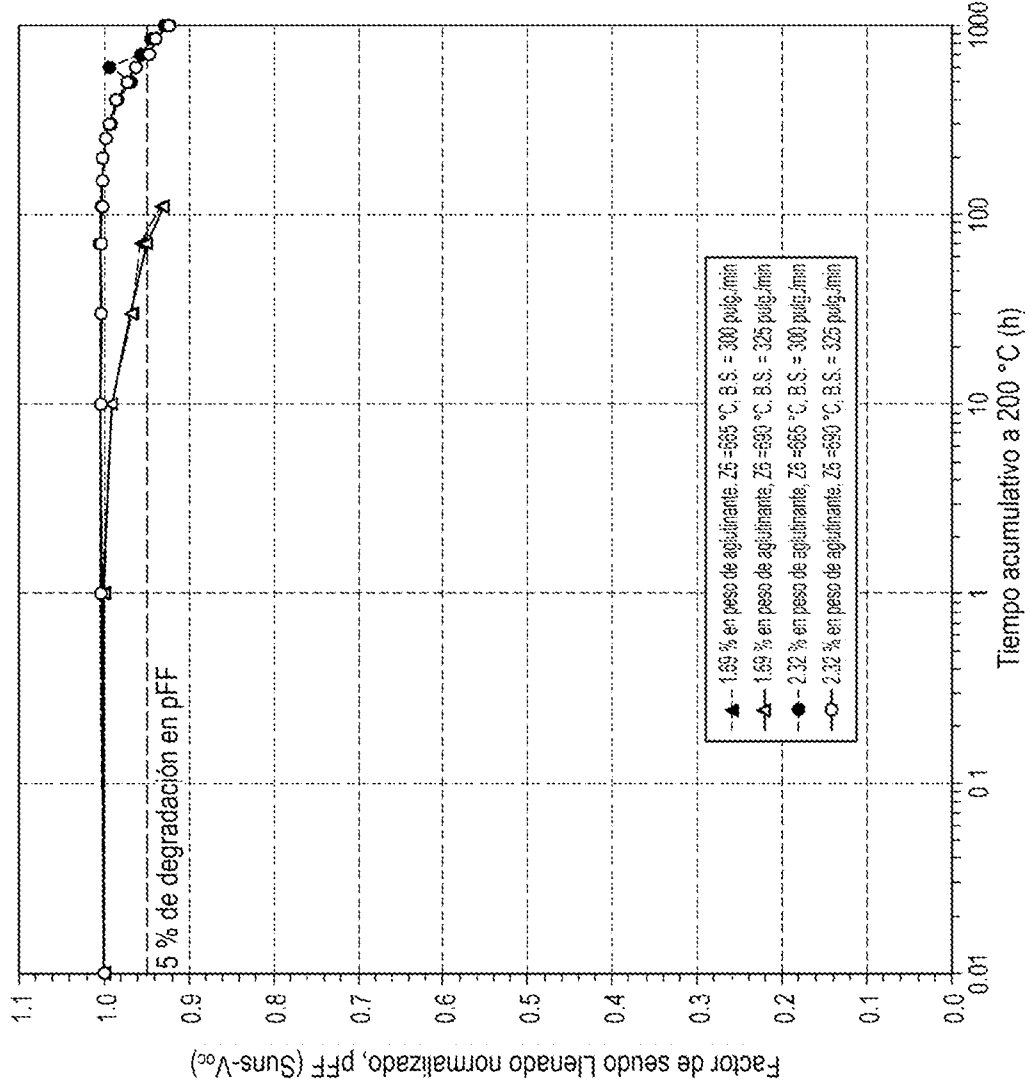


FIG. 37B

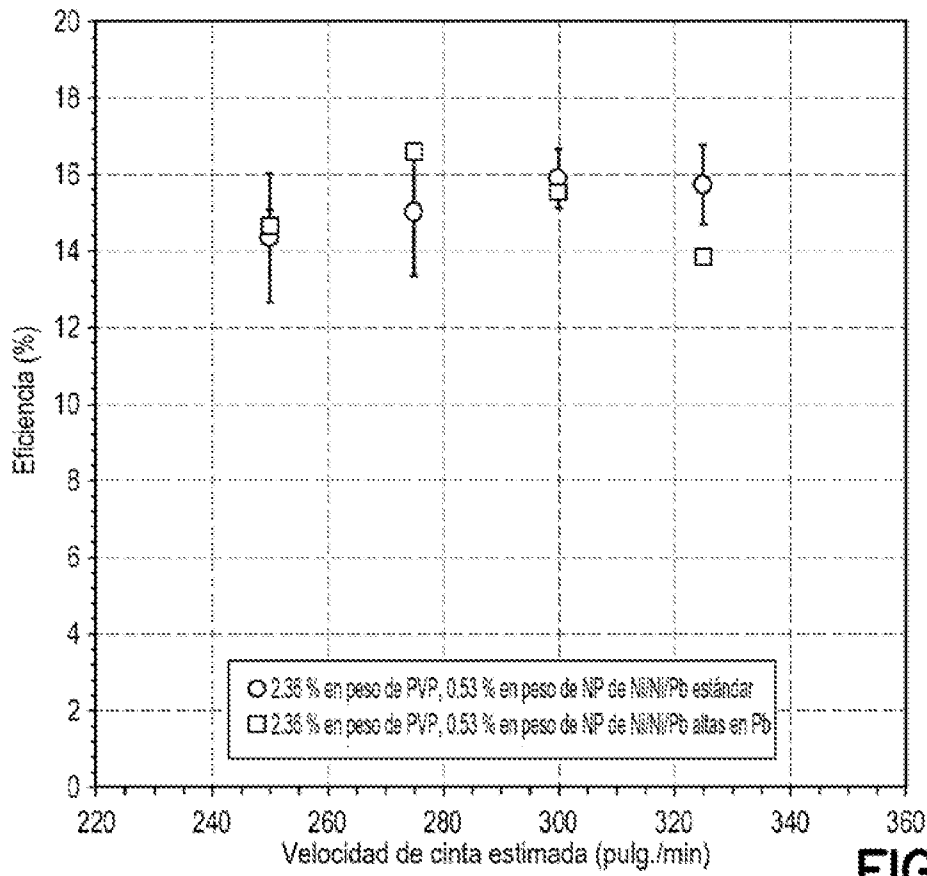


FIG. 38A

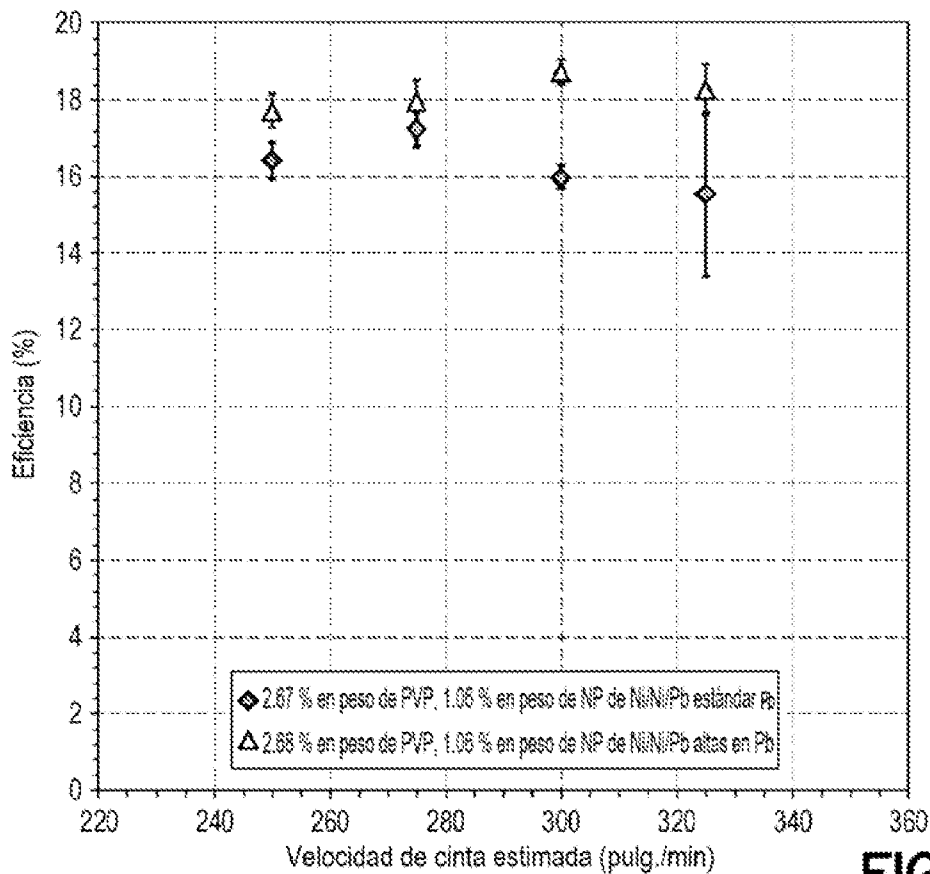


FIG. 38B

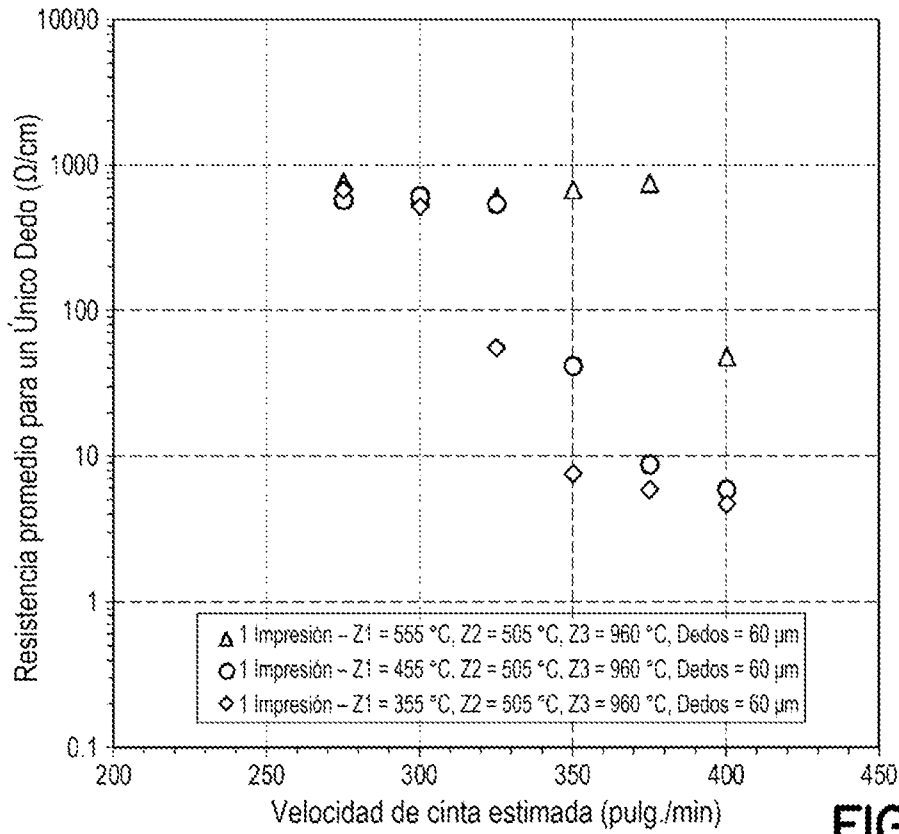


FIG. 39A

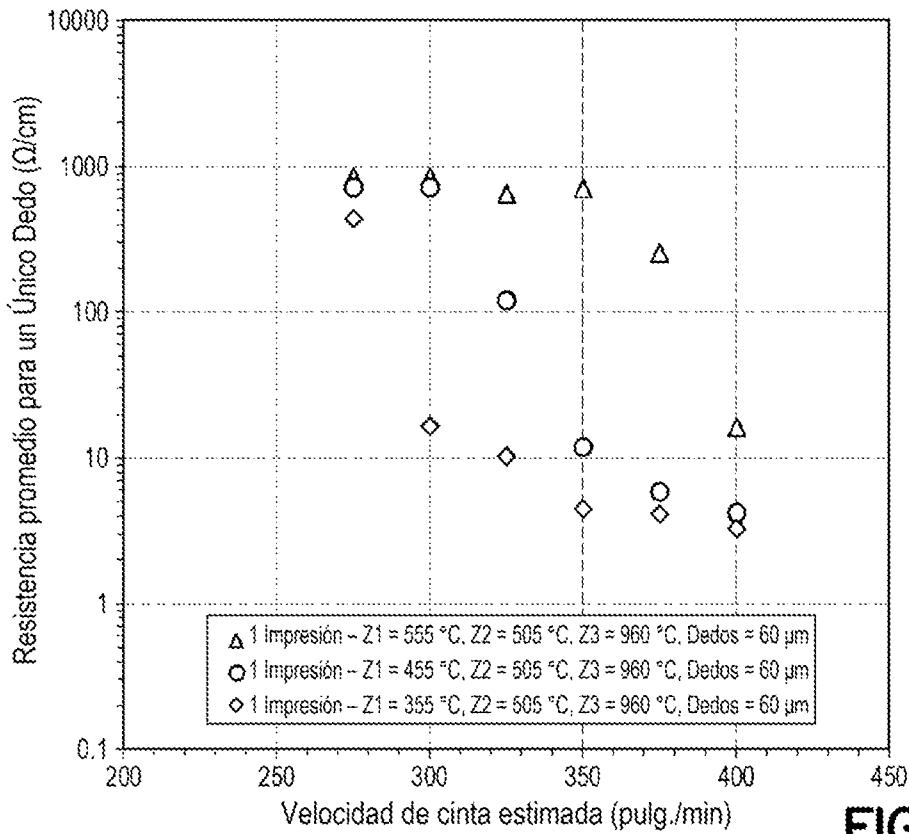


FIG. 39B

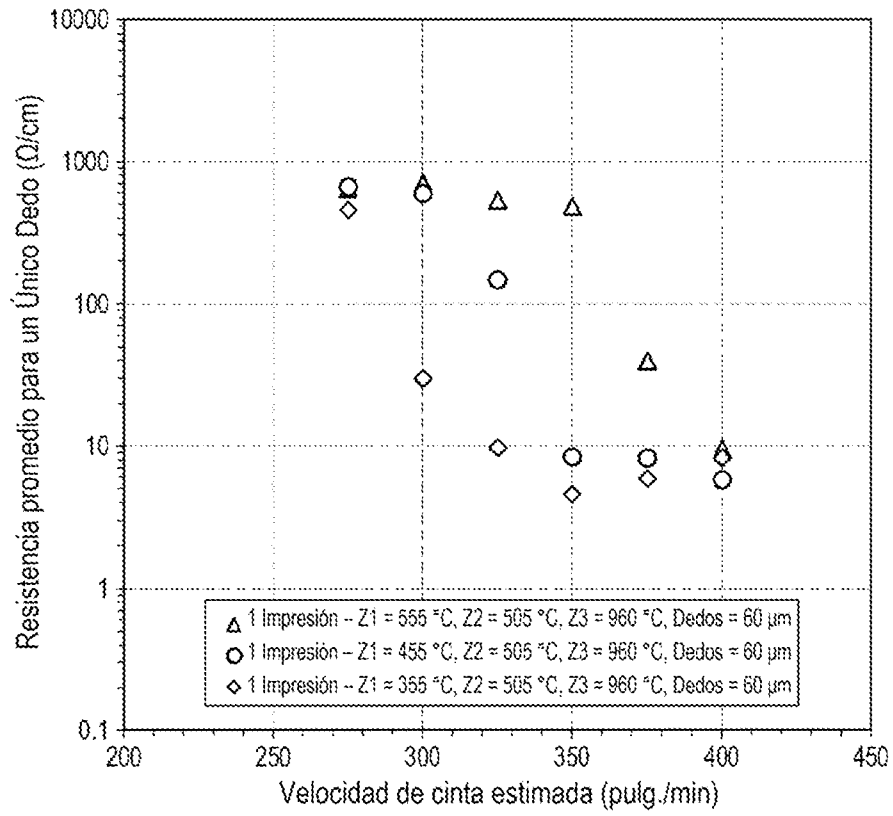


FIG. 39C

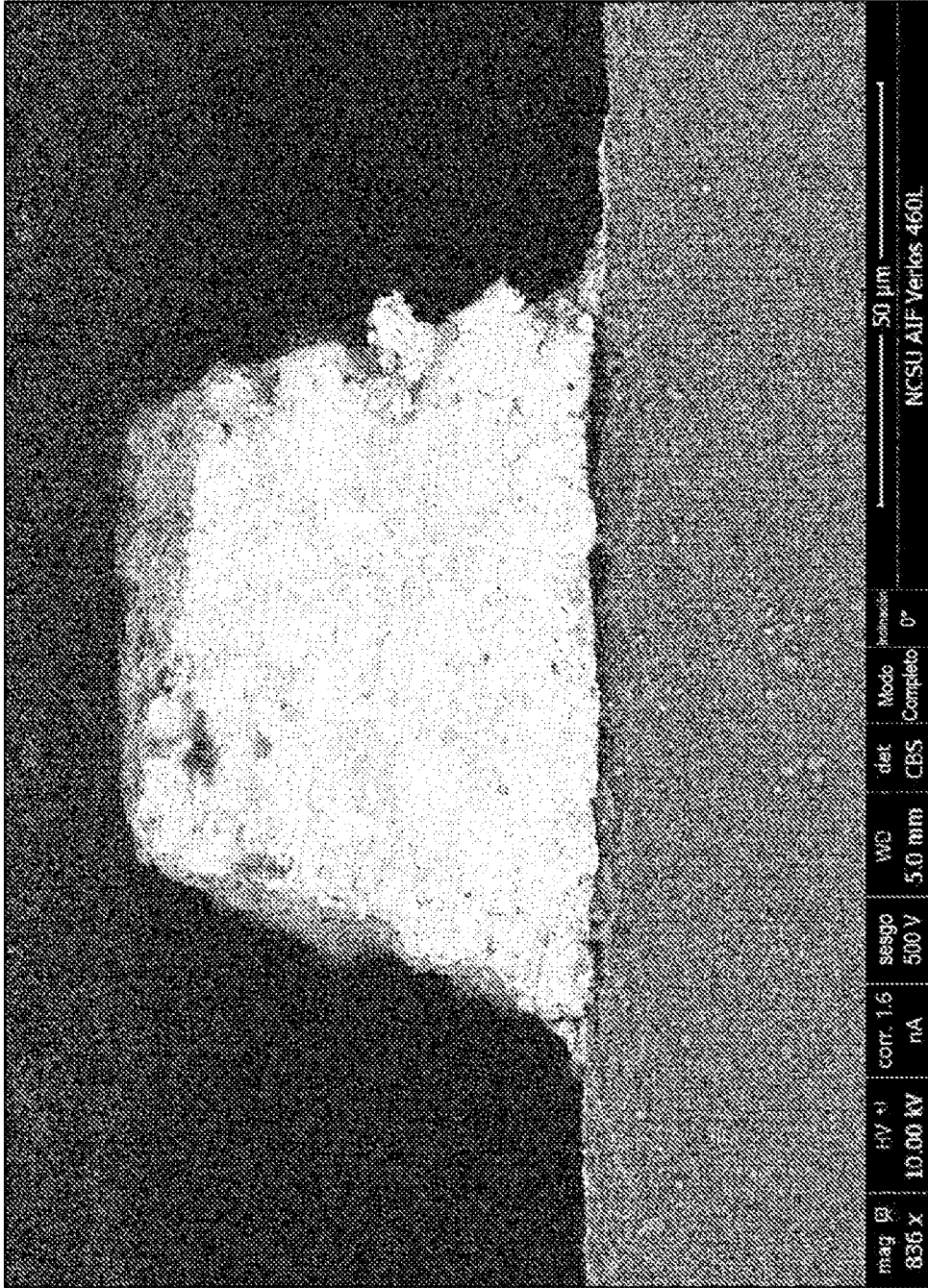


FIG. 40

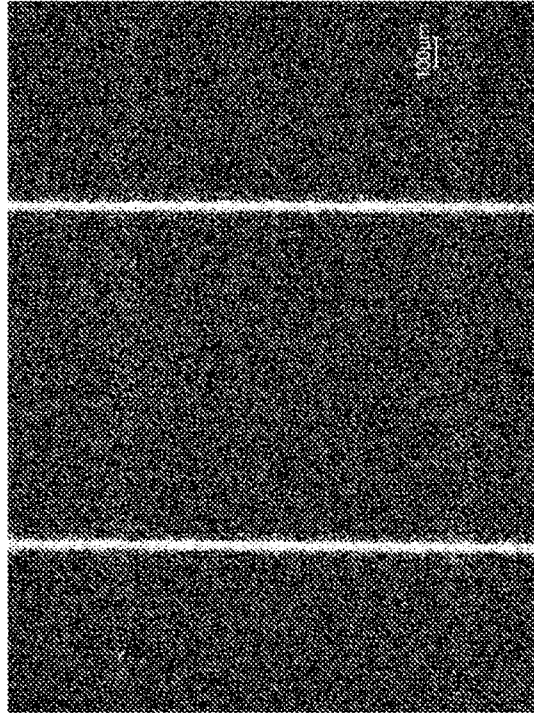


FIG. 41B

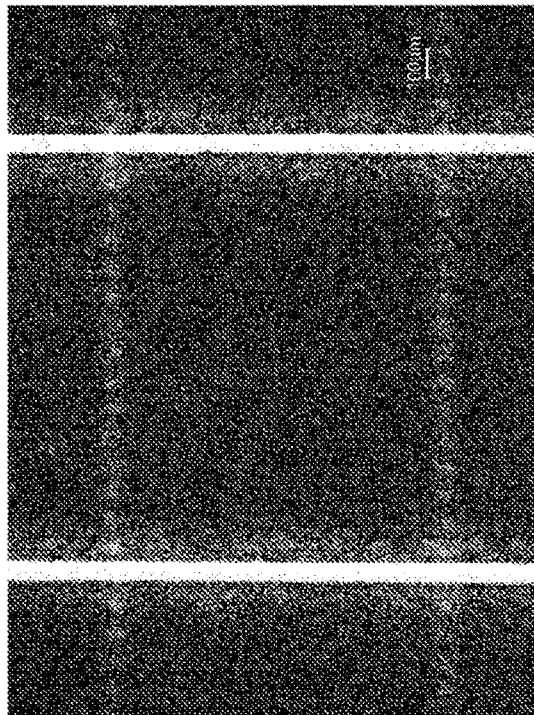


FIG. 41A