



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 348 599**

51 Int. Cl.:  
**H01L 25/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06770385 .0**

96 Fecha de presentación : **16.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1886343**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.02.2008**

54 Título: **Contactos para células solares libres de plomo.**

30 Prioridad: **03.06.2005 US 145538**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.12.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.12.2010**

73 Titular/es: **FERRO CORPORATION**  
**1000 Lakeside Avenue**  
**Cleveland, Ohio 44114, US**

72 Inventor/es: **Kim, Steve, S.;**  
**Sridharan, Srinivasan;**  
**Pham, Tung;**  
**Shaikh, Aziz, S. y**  
**Khadiikar, Chandrashekhar, S.**

74 Agente: **Urizar Anasagasti, Jesús María**

ES 2 348 599 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).

**CONTACTOS PARA CÉLULAS SOLARES LIBRES DE PLOMO****Descripción****CAMPO DE LA INVENCION**

5 Esta invención se refiere a composiciones de pasta libres de cadmio y libres de plomo y a un método de preparación de contactos para células solares así como otros componentes relacionados usados en la fabricación de células fotovoltaicas.

**10 ANTECEDENTES**

Las células solares están compuestas generalmente por materiales semiconductores, tales como silicio (Si), que convierten la luz solar en energía eléctrica útil. En general, las células solares están compuestas por delgadas obleas de Si en las que la unión PN requerida se forma difundiendo fósforo (P) desde una fuente de fósforo adecuada hacia una oblea de Si del tipo P. El lado de la oblea de silicio sobre el que la luz solar es incidente generalmente se recubre con un recubrimiento antirreflectante (ARC) para impedir una pérdida por reflexión de la luz solar, lo que aumenta la eficacia de las células solares. Un patrón de rejilla de electrodos bidimensional conocido como contacto frontal establece una conexión con el lado N del silicio, y un recubrimiento de aluminio (Al) establece conexión con el lado P del silicio (contacto posterior). Además, contactos conocidos como contactos traseros de plata, compuestos por pasta de plata o plata-aluminio se imprimen y cuecen en el lado N de silicio para permitir la soldadura de pestañas que conectan eléctricamente una célula a la siguiente en un módulo de células solares. Estos contactos son las salidas eléctricas desde la unión PN hacia la carga exterior.

35 Las pastas convencionales para contactos para células solares contienen fritas de plomo. La inclusión de PbO en un componente de vidrio de una pasta para células solares tiene los efectos deseables de (a) disminuir la temperatura de

cocido de las composiciones de pasta, (b) facilitar la interacción con el sustrato de silicio y, tras el cocido, ayudar a formar contactos de baja resistencia con silicio. Por estos y otros motivos, el PbO es un componente significativo en muchas composiciones de pasta para células solares convencionales. El documento EP 1 713 092 A dio a conocer una mezcla libre de plomo para contactos para células solares y también lo hizo el documento EP 0 545 166 A. Sin embargo, a la luz de las preocupaciones medioambientales, el uso de PbO (así como CdO), en composiciones de pasta ahora se evita en gran parte siempre que sea posible. Por tanto existe una necesidad en la industria fotovoltaica de composiciones de pasta libres de cadmio y libres de plomo, que proporcionen propiedades deseables usando vidrios libres de cadmio y libres de plomo en pastas para contactos para células solares.

#### **SUMARIO DE LA INVENCION**

La presente invención proporciona composiciones de vidrio libres de cadmio y libres de plomo para su uso en materiales para pastas para contactos para células solares que proporcionen baja resistencia en serie ( $R_s$ ) y alta resistencia en derivación ( $R_{sh}$ ) para dar células solares de alto rendimiento, según se mide mediante la eficacia ( $\eta$ ) y el factor de llenado (FF). De manera general, la presente invención incluye una célula solar que comprende un contacto, preparado a partir de una mezcla en la que, antes del cocido, la mezcla comprende una parte de materiales sólidos y una parte de materiales orgánicos. La parte de materiales sólidos comprende desde aproximadamente el 85 hasta aproximadamente el 99% en peso de un componente de metal conductor y desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 15% en peso de un componente de vidrio libre de plomo. La invención se detalla en la reivindicación 1. Las reivindicaciones 2-12 indican realizaciones ventajosas adicionales.

Las composiciones y los métodos de la presente invención superan los inconvenientes de la técnica anterior optimizando

la interacción, unión y formación de contactos entre los componentes de contactos, normalmente silicio con o bien Ag (contacto frontal) o bien Al (contacto posterior) o bien Ag (contacto trasero de plata), a través del medio de vidrio libre de plomo. Una pasta conductora que contiene vidrio y plata, o vidrio y aluminio, se imprime sobre un sustrato de silicio, y se cuece para fundir el vidrio y sinterizar el metal en el mismo. Para un contacto trasero de plata, el componente de metal puede comprender plata, o una combinación de polvos y/o copos de plata y aluminio. Tras el cocido, para un contacto frontal, se forman islas conductoras de Ag/Si proporcionando puentes conductores entre la pasta en masa y la oblea de silicio. En un contacto frontal, la secuencia y las velocidades de las reacciones entre vidrios, metales y silicio, que se producen en función de la temperatura son factores en la formación del contacto de baja resistencia entre la pasta de plata y la oblea de silicio. La estructura de fase de contacto consiste en múltiples fases: silicio del sustrato, islas de Ag/Si, precipitados de Ag dentro de la capa de vidrio aislante, y plata en masa. El vidrio forma una capa casi continua entre la superficie de contacto de silicio y la plata en masa. Para un contacto posterior, tras el cocido, se forma una capa p+ en el silicio subyacente mediante epitaxia en fase líquida. Esto se produce durante la resolidificación de la masa fundida de aluminio-silicio (Al-Si). Los vidrios libres de cadmio y libres de plomo con alto contenido en bismuto permiten bajas temperaturas de cocido en la preparación de contactos frontales debido a sus excelentes características de flujo relativamente a bajas temperaturas. Los vidrios libres de cadmio y libres de plomo con bajo contenido en bismuto, relativamente alto contenido en silicio, proporcionan propiedades adecuadas para contactos posteriores, sin una interacción excesiva con Si en el lado posterior. De manera similar, los vidrios libres de cadmio y libres de plomo con alto contenido en bismuto permiten la formación de

contactos traseros de plata libres de plomo adecuados en Si de lado posterior con una interacción óptima con tanto Si como con una capa de Al de contacto posterior.

Las anteriores y otras características de la invención se describen más completamente a continuación en el presente documento y se indican particularmente en las reivindicaciones, exponiendo la siguiente descripción en detalle ciertas realizaciones ilustrativas de la invención, siendo éstas indicativas, sin embargo, de tan sólo algunas de las diversas maneras en las que pueden emplearse los principios de la presente invención.

#### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN**

Ampliamente, la invención proporciona un contacto para célula solar preparado a partir de una mezcla en la que, antes del cocido, la mezcla comprende una parte de materiales sólidos y una parte de materiales orgánicos, en la que la parte de materiales sólidos comprende desde aproximadamente el 85 hasta aproximadamente el 99% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 88 a aproximadamente el 96% en peso de un componente de metal conductor, y desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 15% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 9% en peso y más preferiblemente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 8% en peso de un componente de vidrio, en la que el componente de vidrio está libre de plomo y libre de cadmio. También se prevé un panel solar que comprende cualquier célula solar en el presente documento. Cuando el contacto para célula solar es un contacto frontal en un ejemplo que no es parte de esta invención, el componente de metal comprende preferiblemente plata, y el componente de vidrio comprende desde aproximadamente el 5 a aproximadamente el 85% en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 70% en moles de  $\text{SiO}_2$ . Las composiciones usadas en la preparación de contactos frontales también son útiles en la preparación de una barra conductora (contacto trasero de

plata) para un contacto posterior para célula solar. Un contacto trasero de plata (o plata-aluminio) en la parte posterior hace contacto tanto con el Si como con la capa de contacto posterior de Al, aún cuando el Al del contacto posterior también entra en contacto directamente con el Si. El contacto trasero de plata en el contacto posterior ayuda a soldar pestañas de conexión a las células solares que conectan una célula a la siguiente en un módulo de células solares. En un contacto posterior, el componente de metal comprende preferiblemente aluminio, y el componente de vidrio comprende desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 55% en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , desde aproximadamente el 20 hasta aproximadamente el 70% en moles de  $\text{SiO}_2$ , y desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 35% en moles de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Ampliamente, se usan pastas para películas gruesas que contienen plata y vidrio para preparar contactos frontales para células solares a base de silicio para recoger la corriente generada por exposición a la luz. Aunque la pasta se aplica generalmente mediante serigrafía, también pueden usarse métodos tales como extrusión, tampografía e impresión por fusión en caliente. Células solares con contactos frontales serigrafiados se cuecen a temperaturas relativamente bajas (temperatura de la oblea de  $550^\circ\text{C}$  a  $850^\circ\text{C}$ ; temperaturas de funcionamiento del horno de  $650^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ ) para formar un contacto de baja resistencia entre el lado N de una oblea de silicio dopada con fósforo y una pasta a base de plata. También se prevén métodos para preparar células solares en el presente documento.

Se usan contactos posteriores que contienen aluminio y vidrio para formar contactos óhmicos de baja resistencia en el lado posterior de la célula solar debido a la fusión y resolidificación de un gran área de capa de Si obtenida por crecimiento epitaxial dopada (p+) con Al, lo que aumenta el rendimiento de células solares debido al campo superficial

posterior mejorado. Para un rendimiento óptimo, se cree que es ideal una región obtenida por recrecimiento p+ gruesa. También se cree que el rechazo de impurezas metálicas de la capa p+ de crecimiento epitaxial conduce a una alta duración de la portadora. Se cree que estos dos factores aumentan la tensión en circuito abierto, y de manera más importante, la tensión en circuito abierto sólo disminuye ligeramente a medida que aumenta la resistividad volumétrica. Por tanto, el rendimiento de células solares mejora debido a la formación de una capa p+ obtenida por recrecimiento epitaxial sustancial en el contacto posterior de Al. Por tanto, la interacción de vidrio libre de cadmio y libre de plomo en la pasta para contacto posterior, con Si deberá ser mínima, y su interacción con el Al deberá ser suficiente para formar una capa de Al continua sin formación de perlas.

**Vidrios para pastas.** El componente de vidrio de las pastas comprende, antes del cocido, una o más composiciones de vidrio. Cada composición de vidrio comprende fritas de óxidos incluyendo, como mínimo,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . En particular, en diversos ejemplos y la realización de la presente invención, pueden encontrarse composiciones de vidrio para un contacto frontal en la tabla 1. Pueden encontrarse composiciones de vidrio para contactos posteriores en la tabla 2. Puede usarse más de una composición de vidrio, y también se prevén composiciones que comprenden cantidades de diferentes columnas en la misma tabla. Independientemente del número de composiciones de vidrio usadas, el contenido total en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  en el componente de vidrio se encuentra preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 85% en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 70% en moles de  $\text{SiO}_2$ . Si se usa una segunda composición de vidrio, pueden variarse las proporciones de las composiciones de vidrio para controlar el grado de interacción de la pasta con el silicio, y por tanto las propiedades de las células solares resultantes. Por ejemplo, dentro del

componente de vidrio, las composiciones de vidrio primera y segunda pueden estar presentes en una razón en peso de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 20:1, y preferiblemente de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1. El componente de vidrio no contiene plomo ni óxidos de plomo, ni cadmio ni óxidos de cadmio.

Tabla 1. Componentes de fritas de óxidos para vidrios para contacto frontal en porcentaje en moles, sólo el ejemplo III es parte de la invención.

Composición de vidrio	I	II	III
<b>Componente</b>			
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>5-85</b>	<b>15-80</b>	<b>50-80</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>1-70</b>	<b>2-45</b>	<b>15-35</b>
<b>ZnO</b>	<b>0-55</b>	<b>0,1-25</b>	<b>1-15</b>
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>0-30</b>	<b>0,1-25</b>	<b>1-15</b>

Tabla 2. Componentes de fritas de óxidos para vidrios para contacto posterior en porcentaje en moles, que no son parte de esta invención.

Composición de vidrio	IV	V	VI
<b>Componente</b>			
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>5-65</b>	<b>5-55</b>	<b>10-40</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>15-70</b>	<b>20-70</b>	<b>30-65</b>
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0-35</b>	<b>0,1-35</b>	<b>3-20</b>
<b>óxidos alcalinos</b>	<b>0-35</b>	<b>0,1-25</b>	<b>5-25</b>

Además de los óxidos de la tabla 1 y la tabla 2, pueden incluirse óxidos adicionales en el componente de vidrio, por ejemplo de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 20% en moles de un óxido trivalente de uno o más de Al, B, La, Y, Ga, In, Ce y Cr; de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 15% en moles de un óxido tetravalente de uno o más de Ti, Zr y Hf; de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 20% en

moles de un óxido pentavalente de uno o más de P, Ta, Nb y Sb. Puede incluirse  $\text{Ag}_2\text{O}$  en el vidrio para pasta de plata como fuente de plata, desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 12% en moles.

5           **Componente de metal.** En un contacto para célula solar, el metal debe ser conductor. En un contacto frontal, el componente de metal comprende plata. La fuente de la plata puede ser uno o más polvos finos de metal de plata o aleaciones de plata. Puede añadirse una parte de la plata como  
10           óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) o como sales de plata tales como cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ), nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) o acetato de plata ( $\text{AgOOCCH}_3$ ). Las partículas de plata usadas en la pasta pueden ser esféricas, en copos o proporcionarse en una suspensión coloidal, y pueden usarse combinaciones de los anteriores. Por  
15           ejemplo, la parte de materiales sólidos de la pasta puede comprender de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 99% en peso de partículas de plata esféricas o alternativamente de aproximadamente el 75 a aproximadamente el 90% en peso de partículas de plata y de aproximadamente el 1 a  
20           aproximadamente el 10% en peso de copos de plata. Alternativamente, la parte de materiales sólidos puede comprender de aproximadamente el 75 a aproximadamente el 90% en peso de copos de plata y de aproximadamente el 1 a  
25           aproximadamente el 10% en peso de plata coloidal, o de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 95% en peso de polvo de plata o copos de plata y de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 20% en peso de plata coloidal. Ejemplos comerciales adecuados de partículas de plata son polvo de plata esférico Ag3000-1, copos de plata SF-29, y suspensión de  
30           plata coloidal RDAGCOLB, todos disponibles comercialmente de Ferro Corporation, Cleveland, Ohio.

En un contacto posterior, el componente de metal comprende aluminio o aleaciones de aluminio. El componente de metal de aluminio puede presentarse en cualquier forma

adecuada, incluyendo las observadas anteriormente en el presente documento para la plata en el contacto frontal.

Para un contacto trasero de plata, el componente de metal puede comprender plata o una combinación de pastas tanto de plata como de aluminio tal como se dio a conocer anteriormente en el presente documento.

Otros aditivos. Puede incluirse hasta aproximadamente el 30% en peso de otros aditivos (es decir, inorgánicos), preferiblemente hasta aproximadamente el 25% en peso y más preferiblemente hasta aproximadamente el 20% en peso, según se necesite. Puede añadirse fósforo a la pasta de una variedad de maneras para reducir la resistencia de los contactos frontales. Por ejemplo, pueden modificarse ciertos vidrios con  $P_2O_5$  en la forma de un óxido fritado o en polvo, o puede añadirse fósforo a la pasta por medio de ésteres de fosfato u otros compuestos organofosforados. Más sencillamente, puede añadirse fósforo como recubrimiento a partículas de plata antes de preparar una pasta. En tal caso, antes de preparar la pasta, se mezclan las partículas de plata con fósforo líquido y un disolvente. Por ejemplo, se mezcla una combinación de desde aproximadamente el 85 hasta aproximadamente el 95% en peso de partículas de plata, desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 15% en peso de disolvente y desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 10% en peso de fósforo líquido y se evapora el disolvente. Las partículas de plata recubiertas con fósforo ayudan a garantizar un mezclado íntimo del fósforo y la plata en las pastas de plata de la invención.

Pueden añadirse otros aditivos tales como polvo de carbono o silicio fino, o ambos, para controlar la reactividad del componente de metal con el silicio. Por ejemplo, puede añadirse este polvo de carbono o silicio fino a la pasta de plata para contacto frontal para controlar la reacción de reducción y precipitación de la plata. La precipitación de la plata en la superficie de contacto Ag/Si o en el vidrio en

masa, para las pastas de plata tanto en contactos frontales como en contactos traseros de plata, también puede controlarse ajustando la atmósfera de cocido (por ejemplo, cocido en mezclas de  $N_2/H_2/H_2O$  o  $N_2$  fluyente). Pueden añadirse partículas finas de aditivos de metal de bajo punto de fusión (es decir, aditivos de metal elemental a diferencia de óxidos de metales) tales como Pb, Bi, In, Ga, Sn y Zn y aleaciones de cada uno con al menos otro metal para proporcionar un contacto a una temperatura inferior, o para ampliar el intervalo de cocido. El cinc es el aditivo de metal preferido, y se prefiere más una aleación de cinc-plata para el contacto frontal.

Puede usarse una mezcla de (a) vidrios o una mezcla de (b) aditivos cristalinos y vidrios o una mezcla de (c) uno o más aditivos cristalinos para formular un componente de vidrio en el intervalo de composición deseado. El objetivo es reducir la resistencia del contacto y mejorar el rendimiento eléctrico de las células solares. Por ejemplo, pueden añadirse materiales cristalinos de segunda fase tales como  $Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ , SnO, ZnO,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ , diversos alumino-silicatos, boratos de bismuto tales como  $12Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $2Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $3Bi_2O_3 \cdot 5SiO_2$  y  $Bi_2O_3 \cdot 4SiO_2$ , silicatos de bismuto tales como  $6Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ ,  $2Bi_2O_3 \cdot 3SiO_2$ , titanatos de bismuto tales como  $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ ,  $2Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ ,  $2Bi_2O_3 \cdot 4TiO_2$ , y  $6Bi_2O_3 \cdot TiO_2$ , diversos vanadatos tales como  $MgO \cdot V_2O_5$ ,  $SrO \cdot V_2O_5$ ,  $CaO \cdot V_2O_5$ ,  $BaO \cdot V_2O_5$ ,  $ZnO \cdot V_2O_5$ ,  $Na_2O \cdot 17V_2O_5$ ,  $K_2O \cdot 4V_2O_5$ ,  $2Li_2O \cdot 5V_2O_5$ , y vanadatos de bismuto tales como  $6Bi_2O_3 \cdot V_2O_5$ ,  $BiVO_4$ ,  $2Bi_2O_3 \cdot 3V_2O_5$ , y  $BiV_3O_9$ , titanatos de bismuto y vanadio tales como  $6,5Bi_2O_3 \cdot 2,5V_2O_5 \cdot TiO_2$ , titanatos de cinc tales como  $2ZnO \cdot 3TiO_2$ , silicatos de cinc tales como  $ZnO \cdot SiO_2$ , silicatos de circonio tales como  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ , y productos de reacción de los mismos y combinaciones de los mismos al componente de vidrio para ajustar las propiedades del contacto. Sin embargo, las cantidades totales de los óxidos anteriores deben encontrarse dentro de los intervalos especificados para diversas

realizaciones dadas a conocer en otra parte en el presente documento.

**Vehículo orgánico.** Las pastas en el presente documento incluyen un vehículo o portador que normalmente es una disolución de una resina disuelta en un disolvente y, frecuentemente, una disolución de disolvente que contiene tanto resina como un agente tixotrópico. La parte de materiales orgánicos de las pastas comprende (a) al menos aproximadamente el 80% en peso de disolvente orgánico; (b) hasta aproximadamente el 15% en peso de una resina termoplástica; (c) hasta aproximadamente el 4% en peso de un agente tixotrópico; y (d) hasta aproximadamente el 2% en peso de un agente humectante. También se prevé el uso de más de un disolvente, resina, tixotropo y/o agente humectante. Aunque se prevén una variedad de razones en peso de la parte de materiales sólidos con respecto a la parte de materiales orgánicos, una realización incluye una razón en peso de la parte de materiales sólidos con respecto a la parte de materiales orgánicos desde aproximadamente 20:1 hasta aproximadamente 1:20, preferiblemente de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 1:15, y más preferiblemente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10.

La etilcelulosa es una resina usada comúnmente. Sin embargo, también pueden usarse resinas tales como etilhidroxietylcelulosa, colofonia de madera, mezclas de etilcelulosa y resinas fenólicas, polimetacrilatos de alcoholes inferiores y el monobutil éter de monoacetato de etilenglicol. Son adecuados los disolventes que tienen puntos de ebullición (1 atm) de desde aproximadamente 130°C hasta aproximadamente 350°C. Los disolventes usados ampliamente incluyen terpenos tales como alfa o beta-terpineol o alcoholes de punto de ebullición superior tales como Dowanol® (monoetil éter de dietilenglicol), o mezclas de los mismos con otros disolventes tales como butil Carbitol® (monobutil éter de dietilenglicol); dibutil Carbitol® (dibutil éter de

dietilenglicol), acetato de butil Carbitol® (acetato de monobutil éter de dietilenglicol), hexilenglicol, Texanol® (monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol), así como otros ésteres de alcoholes, queroseno y ftalato de dibutilo.

5 El vehículo puede contener compuestos organometálicos, por ejemplo los que se basan en níquel, fósforo o plata, para modificar el contacto. N-DIFFUSOL® es una preparación líquida estabilizada que contiene un difusor del tipo n con un coeficiente de difusión similar al del fósforo elemental.

10 Pueden formularse diversas combinaciones de estos y otros disolventes para obtener los requisitos de viscosidad y volatilidad deseados para cada aplicación. Pueden incluirse otros agentes dispersantes, tensioactivos y modificadores de reología, que se usan comúnmente en formulaciones de pastas

15 para películas gruesas. Ejemplos comerciales de tales productos incluyen los vendidos con cualquiera de las siguientes marcas comerciales: Texanol® (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN); Dowanol® y Carbitol® (Dow Chemical Co., Midland, MI); Triton® (Union Carbide Division of Dow

20 Chemical Co., Midland, MI), Thixatrol® (Elementis Company, Hightstown NJ) y Diffusol® (Transene Co. Inc., Danvers, MA).

Entre los agentes tixotrópicos orgánicos usados comúnmente está el aceite de ricino hidrogenado y derivados del mismo. Un tixotropo no siempre es necesario puesto que el

25 disolvente acoplado con la dilución por cizallamiento inherente en cualquier suspensión puede por sí solo ser adecuado con respecto a esto. Además, pueden emplearse agentes humectantes tales como ésteres de ácidos grasos, por ejemplo, di-oleato de N-sebo-1,3-diaminopropano; diacetato de N-sebo-trimetilen-diamina; N-coco-trimetilen-diamina, beta-diaminas;

30 N-oleil-trimetilen-diamina; N-sebo-trimetilen-diamina; dioleato de N-sebo-trimetilen-diamina, y combinaciones de los mismos.

Debe tenerse en cuenta que se prefieren los intervalos

35 de composición anteriores y no es la intención limitarse a

estos intervalos cuando un experto en la técnica reconocerá que estos intervalos pueden variar dependiendo de las aplicaciones específicas, componentes específicos y condiciones para procesar y formar los productos finales.

5           **Preparación de pastas.** La pasta según la presente invención puede prepararse convenientemente en un molino de tres cilindros. La cantidad y el tipo de portador utilizado se determinan principalmente por la viscosidad de la formulación deseada final, la finura del molido de la pasta y el espesor de impresión en húmedo deseado. En la preparación de composiciones según la presente invención, se mezclan los materiales sólidos inorgánicos particulados con el vehículo y se dispersan con equipo adecuado, tal como un molino de tres cilindros, para formar una suspensión, dando como resultado 10 una composición para la cual la viscosidad estará en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 kcps, preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 400 kcps, a una velocidad de cizallamiento de  $9,6 \text{ s}^{-1}$  según se determina en un viscosímetro HBT de Brookfield, husillo 14, 15 medido a  $25^\circ\text{C}$ . 20

**Impresión y cocido de las pastas.** Pueden usarse las composiciones de pasta mencionadas anteriormente en un procedimiento para preparar un contacto para célula solar u otros componentes de células solares. El método de la invención de preparación de un contacto frontal para célula solar comprende (1) aplicar una pasta que contiene plata al sustrato de silicio, (2) secar la pasta y (3) cocer la pasta para sinterizar el metal y hacer contacto con el silicio. Se cuece el patrón impreso de la pasta a una temperatura adecuada, tal como temperatura de funcionamiento del horno de 25 aproximadamente  $650\text{-}950^\circ\text{C}$ , o temperatura de oblea de aproximadamente  $550\text{-}850^\circ\text{C}$ . Preferiblemente, la temperatura de funcionamiento del horno es de aproximadamente  $750\text{-}930^\circ\text{C}$ , y se cuece la pasta en aire. Durante el cocido, se cree que la capa 30 de  $\text{SiN}_x$  antirreflectante se oxida y se corroe por el vidrio y 35

se forman islas de Ag/Si en reacción con el sustrato de Si, que se unen epitaxialmente al silicio. Se eligen las condiciones de cocido para producir una densidad suficiente de islas de Ag/Si en la oblea de silicio en la superficie de contacto de silicio/pasta, que conduce a un contacto frontal y célula solar de baja resistividad, alta eficacia y alto factor de llenado.

También pueden usarse en el presente documento pastas de plata libres de plomo para formar un contacto trasero de plata de Ag de lado posterior. Un método de preparación de un contacto trasero de plata de Ag de lado posterior comprende: (1) aplicar una pasta de plata al lado P de una oblea de silicio en configuración de barra conductora, (2) secar la pasta, (3) imprimir y secar una pasta para contacto posterior de Al, (4) aplicar y secar la pasta para contacto frontal de plata mencionada anteriormente, y (5) cocer conjuntamente las tres pastas, a una temperatura adecuada, tal como temperatura de funcionamiento del horno de aproximadamente 650-950°C; o temperatura de oblea de aproximadamente 550-850°C.

El método de la invención de preparación de un contacto posterior para célula solar comprende: (1) aplicar una pasta que contiene Al al lado P de una oblea de silicio sobre la que ya se ha aplicado y secado una pasta para contacto trasero de plata posterior, (2) secar la pasta, y (3) aplicar la pasta de plata para contacto frontal, y (4) cocer conjuntamente el contacto frontal, contacto trasero de plata, y contacto posterior de Al. Se cuece la célula solar impresa con pasta de Ag para contacto trasero de plata, pasta para contacto posterior de Al y pasta para contacto frontal de Ag a una temperatura adecuada, tal como temperatura de funcionamiento del horno de aproximadamente 650-950°C; o temperatura de oblea de aproximadamente 550-850°C. Durante el cocido del Al, a medida que la temperatura de oblea aumenta por encima de la temperatura eutéctica de Al-Si de 577°C, el Al del contacto posterior disuelve el Si del sustrato y se forma una capa de

Al-Si líquida. Este líquido de Al-Si continua disolviendo el Si del sustrato en éste durante el calentamiento adicional hasta la temperatura máxima. Durante el periodo de enfriamiento, el Si precipita de nuevo a partir de la masa fundida de Al-Si. Este Si precipitante crece como una capa epitaxial en el sustrato de Si subyacente y forma una capa p+ más pura. Cuando la masa fundida en enfriamiento alcanza la temperatura eutéctica de Al-Si, el líquido restante se congela como capa eutéctica de Al-Si. Se cree que una capa P+ más pura proporciona un campo superficial posterior (BSF), que a su vez aumenta el rendimiento de células solares. Por tanto, el vidrio en el contacto posterior de Al debe interaccionar óptimamente tanto con el Al como con el Si sin afectar excesivamente a la formación de una capa de BSF eficaz.

Un ARC típico está compuesto por un compuesto de silicio tal como nitruro de silicio, genéricamente  $\text{SiN}_x$ , tal como  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , y generalmente está en el lado de contacto frontal del sustrato de silicio. Esta capa de ARC actúa como aislante, que tiende a aumentar la resistencia del contacto. Por tanto, la corrosión de esta capa de ARC por el componente de vidrio es una etapa necesaria en la formación del contacto frontal. Reduciendo la resistencia entre la oblea de silicio y la pasta se mejora la eficacia de las células solares y se ve facilitada mediante la formación de islas conductoras de plata/silicio epitaxiales en la superficie de contacto de Ag/Si del contacto frontal. Es decir, las islas de plata en el silicio adoptan la misma estructura cristalina que se encuentra en el sustrato de silicio. Hasta ahora, las condiciones de procesamiento para alcanzar una superficie de contacto de plata/silicio epitaxial de baja resistencia han implicado el uso de pastas de Ag que contienen vidrios con plomo. Las pasta de Ag libres de plomo y los procedimientos en el presente documento ahora hacen posible producir una superficie de contacto de plata/silicio epitaxial que conduce a un contacto que tiene baja resistencia en amplias

condiciones de procesamiento, una temperatura de cocido de tan sólo aproximadamente 650°C, y de hasta aproximadamente 850°C (temperatura de oblea), para producir contactos frontales libres de plomo. Las pastas libres de plomo en el presente documento pueden cocerse en aire; es decir, en las que no se requiere ninguna condición atmosférica especial.

La formación de un contacto frontal libre de plomo de baja resistencia en una célula solar de silicio es técnicamente difícil. Tanto las interacciones entre los constituyentes de la pasta (metal de plata, vidrio, aditivos, materiales orgánicos) como las interacciones entre los constituyentes de la pasta y el sustrato de silicio son complejas, sin embargo deben controlarse. El rápido procesamiento en el horno hace que todas las reacciones sean altamente dependientes de la cinética. Además, las reacciones de interés deben tener lugar dentro de una región muy estrecha (<0,5 micras) de silicio con el fin de conservar la unión P-N. De manera similar, la formación de contactos posteriores libres de plomo en una célula solar de silicio es técnicamente difícil.

**Método de producción de contactos frontales.** Puede producirse un contacto frontal para célula solar según la presente invención aplicando cualquier pasta de Ag producida mezclando polvos de plata con vidrios libres de cadmio y libres de plomo dados a conocer en la tabla 1 al lado N del sustrato de silicio recubierto previamente con pasta para contacto trasero de plata de Ag posterior y pasta para contacto posterior de Al, por ejemplo mediante serigrafía, hasta un espesor en húmedo deseado, por ejemplo, desde aproximadamente 40 hasta 80 micras.

**Método de producción de contactos traseros de plata.** Puede producirse un contacto trasero de plata para célula solar según la presente invención aplicando cualquier pasta de Ag producida mezclando polvos de plata o aleaciones de plata con vidrios libres de plomo dados a conocer en la tabla 1 al

lado P del sustrato de silicio, por ejemplo mediante serigrafía, hasta un espesor en húmedo deseado, por ejemplo, desde aproximadamente 40 hasta 80 micras.

5           **Método de producción de contactos posteriores.** Puede producirse un contacto posterior para célula solar según la presente invención aplicando cualquier pasta de Al producida mezclando polvos de aluminio con vidrios libres de plomo dados a conocer en la tabla 2 al lado P del sustrato de silicio recubierto previamente con pasta para contacto trasero de plata, por ejemplo mediante serigrafía, hasta un espesor en 10 húmedo deseado, por ejemplo, desde aproximadamente 30 hasta 50 micras.

15           Lo siguientes es común a la producción de contactos frontales, contactos posteriores y contactos traseros de plata. Pueden emplearse técnicas de serigrafía automáticas usando un filtro de 200-325 de malla. Entonces se seca el patrón impreso a 200°C o menos, preferiblemente a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 5-15 minutos antes del cocido. Puede cocerse conjuntamente el patrón 20 impreso seco con pastas para contacto posterior de Al y contacto trasero de plata durante de tan sólo 1 segundo hasta aproximadamente 5 minutos a la temperatura máxima, en un horno con cinta transportadora en aire.

25           Puede usarse nitrógeno (N<sub>2</sub>) u otra atmósfera inerte si se desea, pero no es necesario. El cocido es generalmente según un perfil de temperatura que permitirá el quemado de la materia orgánica a de aproximadamente 300°C a aproximadamente 550°C, un periodo de temperatura de funcionamiento del horno máxima de aproximadamente 650°C a aproximadamente 1000°C, que 30 dura tan sólo aproximadamente 1 segundo, aunque tiempos de cocido más largos de hasta 1, 3 ó 5 minutos son posibles cuando se cuece a temperaturas inferiores. Por ejemplo, puede usarse un perfil de cocido en tres zonas, con una velocidad de cinta de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 metros (40-160 35 pulgadas) por minuto. Naturalmente, la presente invención

prevé disposiciones de cocido que tienen más de 3 zonas, incluyendo 4, 5, 6 ó 7 zonas o más, cada una con longitudes de zona de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 pulgadas y temperaturas de cocido de 650 a 1000°C.

5           **Ejemplos.** Se recubrieron obleas de silicio policristalino, 12,5 cm x 12,5 cm, espesor de 250-300  $\mu\text{m}$ , con un recubrimiento antirreflectante de nitruro de silicio en el lado N del Si. La resistividad de lámina de estas obleas era de aproximadamente 1  $\Omega\text{-cm}$ . Los vidrios libres de cadmio y  
10           libres de plomo a modo de ejemplo de esta invención se indican en la tabla 3.

Tabla 3: Composiciones de vidrio a modo de ejemplo

Vidrio →	G	I	J	L	M
	% en moles				
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	60	60	75	35,8	21,57
$\text{SiO}_2$	35	30	20	35,5	43,9
$\text{ZnO}$	5				9,7
$\text{B}_2\text{O}_3$				7,2	10,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$		10			
$\text{V}_2\text{O}_5$			5		
$\text{Li}_2\text{O}$					10,5
$\text{Na}_2\text{O}$					2,5
$\text{K}_2\text{O}$				21,5	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$					1,86

15           Se prepararon las formulaciones de pasta de Al o Ag a modo de ejemplo de la tabla 4 con copos o polvos de plata de 2~5  $\mu\text{m}$  y polvos de aluminio de 4~10  $\mu\text{m}$  usados comúnmente, y los vehículos orgánicos V131, V132, V148, V205 y V450 disponibles comercialmente de Ferro Corporation, Cleveland,  
20           Ohio. N-Diffusol está disponible comercialmente de Transene Co. Inc., Danvers, MA. Anti-Terra 204 es un agente humectante disponible comercialmente de BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania.

Cabosil® es sílice pirogénica, disponible comercialmente de Cabot Corporation, Billerica MA. Todas las cantidades en la tabla 4 están en porcentaje en peso de la pasta, incluyendo la parte de materiales sólidos y la parte de materiales orgánicos.

5

Tabla 4: Formulaciones de pasta libre de Pb a modo de ejemplo

<b>Pasta →</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Tipo	frontal	frontal	posterior	contacto trasero de plata
<u>Componentes en % en peso</u>				
Componente de vidrio	<b>I</b>	<b>J</b>	<b>L</b>	<b>M</b>
Componente de vidrio en la pasta	4,7	4,5	1,6	5
Plata	80,9	78,0		69,9
Aluminio			78,2	
Cabosil			0,4	
Vehículo V131	1,1	3,5		10,4
Vehículo V132	8,8	13,5		14,7
Vehículo V148	4,1			
Vehículo V205			7,25	
Vehículo V450			3,75	
Texanol			7,8	
Anti-Terra			1,0	
N-diffusol	0,4	0,5		

Se imprimieron las pastas libres de plomo a modo de ejemplo de la tabla 4 o bien como contacto frontal o bien contacto trasero de plata posterior o bien contacto posterior en una célula solar de silicio y se comparan sus propiedades de célula solar con las pastas que contienen plomo de la

10

técnica anterior tal como se muestra en la tabla 5. Por consiguiente, las otras dos pastas eran pastas para contacto frontal (CN33-462) o contacto trasero de plata (3368, 33-451 ó 33-466) o contacto posterior de Al (FX53-038 o CN53-100 o CN53-101) disponibles comercialmente de Ferro Corporation, Cleveland, Ohio. Se imprimió el patrón de contacto frontal usando un filtro de 280 de malla con aberturas de 100  $\mu\text{m}$  para líneas de dedos de retención y con un espaciado de aproximadamente 2,8 mm entre las líneas. Se imprimieron las pastas para contacto trasero de plata y contacto posterior usando un filtro de 200 de malla. Se cocieron conjuntamente las obleas impresas usando un horno con cinta por infrarrojos (IR) de 3 zonas con una velocidad de cinta de aproximadamente 3 metros (120") por minuto, con parámetros de temperatura de 780°C, 810°C y de 930 a 970°C para las tres zonas. Las zonas tenían una longitud de 7", 16" y 7", respectivamente. Para las líneas de Ag del contacto frontal, el ancho del dedo de retención cocido para la mayoría de las muestras era de aproximadamente 120 a 170  $\mu\text{m}$  y el espesor cocido era de aproximadamente 10 a 15  $\mu\text{m}$ .

Se cocieron estas pastas libres de plomo y sus pastas con plomo de la técnica anterior comparativas una al lado de la otra según el perfil de cocido mencionado anteriormente. Se midió el rendimiento eléctrico de estas células solares con un medidor de energía solar, modelo 91193-1000, Oriel Instrument Co., Stratford, CT, en condiciones de sol de AM 1.5, según la norma ASTM G-173-03. Las propiedades eléctricas de las células solares resultantes se exponen en la tabla 5.

Tabla 5: Propiedades de células solares preparadas con pastas libres de Pb de la tabla 4 en comparación con las correspondientes pastas que contienen plomo de la técnica anterior.

<b>Pasta</b> →	<b>1</b>	<b>Téc- nica ante- rior CN33- 462</b>	<b>2</b>	<b>Téc- nica ante- rior CN33- 462</b>	<b>3</b>	<b>Téc- nica ante- rior FX53- 038</b>	<b>4</b>	<b>Téc- nica ante- rior 3398</b>
<b>Tipo de pasta</b> →	Libre de plomo	con plomo		Con plomo		Con plomo		Con plomo
<b>Vidrio</b> →	<b>I</b>		<b>J</b>		<b>L</b>		<b>M</b>	
<b>Tipo de vidrio</b> →	Libre de Pb	Pb	Libre de Pb	Pb	Libre de Pb	Pb	Libre de Pb	Pb
Isc, A	5,653	5,718	5,087	5,177	4,966	5,079	4,942	4,920
Voc, mV	601	609	610	609	600	606	606	603
Efica- cia, %	13,10	15,49	14,91	15,18	13,96	13,39	13,6	13,4
Factor de llenado, %	59,8	69,0	75,0	75,1	73,1	67,7	70,6	70,5
Rs, mΩ	21	10,0	8,8	8,0	11,0	14,0	14,0	13,0
Rsh, Ω	3,47	4,12	12,8	17,3	9,45	5,88	8,0	6,7

Las pastas de la técnica anterior 3398, CN33-462, FX53-038 están disponibles comercialmente de Ferro Corporation, Cleveland, Ohio. Isc significa corriente de cortocircuito, medida a tensión de salida cero; Voc significa tensión de circuito abierto medida a corriente de salida cero;  $R_s$  y  $R_{sh}$  se definieron anteriormente. Los términos eficacia y factor de llenado se conocen en la técnica.

La tabla 5 muestra claramente que las pastas libres de plomo inventadas proporcionan propiedades célula solar

comparables a pastas que contienen plomo de la técnica anterior apropiadas. A los expertos en la técnica se les ocurrirán fácilmente modificaciones y ventajas adicionales. Por tanto, la invención en sus aspectos más amplios no está limitada a los detalles específicos y el ejemplo ilustrativo mostrado y descrito en el presente documento. Por consiguiente, pueden realizarse diversas modificaciones sin apartarse del alcance del concepto general de la invención tal como se define por las reivindicaciones adjuntas.

5

10

15

20

25

30

**REIVINDICACIONES**

1. Célula solar que comprende un contacto preparado a partir de una mezcla en la que, antes del cocido, la mezcla comprende:
  - 5 a. una parte de materiales sólidos y
  - b. una parte de materiales orgánicos,
  - c. en la que la parte de materiales sólidos comprende
    - 10 i. desde aproximadamente el 85 hasta aproximadamente el 99% en peso de un componente de metal conductor que comprende plata, y
    - ii. desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 15% en peso de un componente de vidrio libre de cadmio y libre de plomo, en la que el componente de vidrio comprende una composición de 15 vidrio que comprende desde el 50 hasta el 80% en moles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , desde el 15 hasta el 35% en moles de  $\text{SiO}_2$ , desde el 1 hasta el 15% en moles de  $\text{ZnO}$  y desde el 1 hasta el 15% en moles de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .
2. Contacto para célula solar según la reivindicación 1, en el que el componente de vidrio comprende además de 20 aproximadamente el 1 a aproximadamente el 20% en moles de un óxido trivalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, B, La, Y, Ga, In, Ce y Cr.
3. Contacto para célula solar según la reivindicación 1, en el que el componente de vidrio comprende además de 25 aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 15% en moles de un óxido tetravalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Tl, Zr y Hf.
4. Contacto para célula solar según la reivindicación 1, en el que el componente de vidrio comprende además de 30 aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 20% en moles de un óxido pentavalente de un elemento seleccionado del grupo que consiste en P, Ta, Nb y Sb.
5. Contacto para célula solar según la reivindicación 1, en el que el componente de vidrio comprende además de 35

aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 25% en moles de un óxido alcalino.

- 5 6. Contacto para célula solar según la reivindicación 1, en el que el componente de vidrio comprende además de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 20% en moles de un óxido alcalinotérreo.
- 10 7. Contacto para célula solar según la reivindicación 1, en el que el componente de vidrio comprende además de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 12% en moles de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .
- 15 8. Contacto para célula solar según la reivindicación 1, en el que la parte de materiales sólidos comprende además un aditivo cristalino seleccionado del grupo que consiste en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ,  $b\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{TiO}_2$ ,  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ ,  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 4\text{TiO}_2$ , y  $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ ,  $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BiV}_3\text{O}_9$ ,  $6,5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2,5\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{TiO}_2$ ,  $2\text{ZnO}\cdot 3\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 17\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{V}_2\text{O}_6$ ,  $2\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$  y productos de reacción de los mismos y combinaciones de los mismos.
- 20 9. Contacto para célula solar según la reivindicación 1, en el que la parte de materiales sólidos comprende además de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 25% en peso de un metal seleccionado del grupo que consiste en Pb, Bi, Zn, In, Ga, Sb y aleaciones de los mismos.
- 25 10. Contacto para célula solar según la reivindicación 1, en el que el componente de metal conductor de plata comprende plata en una forma seleccionada del grupo que consiste en copos, polvo o partículas coloidales de plata, en el que la parte de materiales sólidos comprende además fósforo, al menos una parte del cual
- 30

está presente como recubrimiento en al menos parte de los copos, polvo o partículas coloidales de plata.

11. Célula solar según la reivindicación 1, que comprende además un contacto trasero de plata preparado a partir de una mezcla en la que, antes del cocido, la mezcla comprende:

a. una parte de materiales sólidos y

b. una parte de materiales orgánicos,

c. en la que la parte de materiales sólidos comprende

i. desde aproximadamente el 85 hasta aproximadamente el 99% en peso de un componente de metal conductor, y

ii. desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 15% en peso de un componente de vidrio, en la que el componente de vidrio está libre de plomo.

12. Panel solar que comprende la célula solar según la reivindicación 1.