



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102056973 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 12

(21) 申请号 200980122171. 9

(22) 申请日 2009. 07. 22

(30) 优先权数据

61/082, 524 2008. 07. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/051357 2009. 07. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/011719 EN 2010. 01. 28

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 J·R·多尔夫曼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

C08K 3/08 (2006. 01)

H01L 31/0224 (2006. 01)

C08L 71/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1788323 A, 2006. 06. 14, 第 10 页第 13 行 - 第 11 页第 8 行, 权利要求 15.

US 5470643 A, 1995. 11. 28, 第 1 栏第 50 行 - 第 3 栏第 65 行.

审查员 黄军生

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

用于薄膜光伏电池的聚合物厚膜银电极组合
物

(57) 摘要

本发明涉及聚合物厚膜银组合物, 所述组合物包含:(a) 导电银薄片, (b) 包含以下组分的有机介质:(1) 苯氧基有机聚合物粘合剂, 和 (2) 有机溶剂。可在足以移除所有溶剂的时间和能量条件下加工所述组合物。本发明还涉及一种或多种在薄膜光伏电池顶部形成格栅的方法。

1. 一种组合物,所述组合物包含:
 - (a) 包含银薄片的导电组合物,其中所述银薄片占所述总组合物的 76.0-92.0 重量%;其分散于
 - (b) 有机介质,所述有机介质是由:(i) 苯氧基树脂,其中所述苯氧基树脂占所述总组合物的 2.0-6.5 重量%,其溶解于(ii) 有机溶剂中组成的;
其中银与苯氧基树脂的比率介于 13:1 和 35:1 之间。
2. 权利要求 1 的组合物,其中所述有机介质占所述总组合物的 8.0-24.0 重量%。
3. 权利要求 1 的组合物,其中所述苯氧基树脂占所述总组合物的 2.2-5.9 重量%。
4. 权利要求 1 的组合物,其中所述有机溶剂包含选自下列的一种或多种组分:二乙二醇乙醚乙酸酯(卡必醇乙酸酯)、二元酯和 C-11 酮。
5. 一种在薄膜光伏电池上形成银格栅的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 将权利要求 1 所述的组合物施用到基底上,其中所述基底为喷镀的聚酯;
 - (b) 干燥所述基底上的组合物。
6. 权利要求 5 的方法,其中所述聚酯上喷镀有氧化铟锡。
7. 权利要求 5 的方法,其中所述聚酯上喷镀有氧化锌。
8. 一种具有银格栅线的薄膜光伏电池,所述银格栅线包含权利要求 1 的组合物。
9. 一种用权利要求 5 的方法形成的薄膜光伏电池。

用于薄膜光伏电池的聚合物厚膜银电极组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及用于薄膜光伏电池的聚合物厚膜 (PTF) 银导体组合物。在一个实施方案中, PTF 银组合物用作透明导电氧化物 (TCO) (如氧化铟锡) 顶部的丝网印刷栅。

[0002] 发明概述

[0003] 本发明涉及聚合物厚膜组合物, 所述组合物包含: (a) 银薄片; (b) 有机介质, 所述有机介质包含 (1) 有机聚合物粘合剂; (2) 溶剂; 和 (3) 印刷助剂。可在移除所有溶剂所必需的时间和温度条件下加工组合物。银薄片可占总组合物的 76.0 至 92.0 重量%, 苯氧基树脂可占总组合物的 2.0 至 6.5 重量%, 有机介质可占总组合物的 8.0 至 24.0 重量%。

[0004] 本发明还涉及用此类组合物在薄膜光伏电池上形成电极栅的一种或多种方法以及用此类方法和 / 或组合物形成的制品。

[0005] 发明详述

[0006] 本发明描述了用于薄膜光伏 (PV) 电池的聚合物厚膜银组合物。它通常用于提高电池的电效率。在透明导电氧化物 (TCO) 顶部印刷银格栅状图案。薄膜 PV 电池通常以吸光半导体为特征, 如非晶硅、铜铟镓二硒化物 (CIGS)、或碲化镉。这使它们不同于传统的基于晶体硅的 PV 电池。薄膜是指薄膜电池的半导体厚度通常为 2 微米左右, 而晶体硅的厚度为 30 至 50 微米。薄膜与晶体硅 PV 电池之间的另一个不同之处是涉及的温度限制。薄膜电池必须在小于 200°C 下加工, 因为薄膜电池中使用的半导体和 / 或基板不能承受高温。传统的晶体硅 PV 电池可以在最高 800°C 下加工。因此, 需要用 PTF 银组合物作为顶部电极栅, 因为 PTF 组合物本身只有在最高大约 200°C 下才稳定。

[0007] 一般来讲, 厚膜组合物包含赋予组合物适当电功能性质的功能相。功能相包含分散在有机介质中的电功能粉, 所述有机介质充当用于功能相的载体。一般通过焙烧组合物以烧尽有机物并赋予电功能性质。然而, 在使用聚合物厚膜的情况下, 干燥后, 有机物仍然为组合物的整体部分。焙烧之前, 加工要求可以包括任选的热处理, 如干燥、固化、回流以及厚膜技术领域技术人员已知的其他处理。“有机物”包含厚膜组合物的聚合物或树脂组分。

[0008] 厚膜导体组合物的主要组分为分散在有机介质中的导电粉末, 其中有机介质包含聚合物树脂和溶剂。本文下面开始讨论各个组分。

[0009] A. 导电粉末

[0010] 在一个实施方案中, 本发明厚膜组合物中的导电粉末为银导体粉末, 其可以包括银金属粉末、银合金金属粉末或它们的混合物。可以设想金属粉末的多种粒径和形状。在一个实施方案中, 导电粉末可以包括任何形状的银粉, 包括球形颗粒、薄片 (条、锥体、板)、以及它们的混合物。在一个实施方案中, 导电粉末可以包括银薄片。

[0011] 在一个实施方案中, 导电粉末的粒度分布可为 1 至 100 微米; 在另一个实施方案中为 2 至 10 微米。

[0012] 在一个实施方案中, 银颗粒的表面积 / 重量比可在 0.1 至 2.0 m²/g 范围内。在另一个实施方案中, 银颗粒的表面积 / 重量比可在 0.3 至 1.0 m²/g 范围内。在另一个实施方

[0024] 优选地通过丝网印刷进行聚合物厚膜银组合物的沉积,但也可使用其他沉积技术,如孔版印刷、注射式滴涂或涂覆技术。在使用丝网印刷的情况下,筛网的目尺寸可控制沉积的厚膜的厚度。

[0025] 通常通过在 140℃ 下加热 10 至 15 分钟来干燥沉积的厚膜,从而形成薄膜太阳能电池。

[0026] 将通过给出实际实施例,对本发明进行更详细的讨论。然而,本发明的范围并不以任何方式受到这些实际实施例的限制。

[0027] 实施例 1

[0028] 通过将平均粒度为 7 μm (范围为 2 至 15 微米) 的银薄片与由得自 Phenoxyl Associates, Inc. 的聚羟基醚树脂 (也称为苯氧基树脂) 构成的有机介质混合来制备 PTF 银电极浆料。树脂的分子量为大约 20,000。在添加银薄片之前用溶剂将苯氧基树脂完全溶解。溶剂为卡必醇乙酸酯 (Eastman Chemical)。

[0029] 银导体 C 的组成如下:

[0030] 81.55 重量% 薄片状银

[0031] 15.53 重量% 有机介质 (23.0 重量% 的苯氧基树脂 / 77.0 重量% 的溶剂)

[0032] 2.92 重量% 卡必醇乙酸酯溶剂

[0033] 将该组合物放入行星式搅拌器中混合 30 分钟。然后将该组合物转移到三辊磨上,以 100 和 200 磅 / 平方英寸的压力研磨两次。这时,在喷镀氧化铟锡 (80 Ω / 平方的电阻率) 的聚酯顶部用该组合物丝网印刷银格栅图案。用 280 目的不锈钢筛网印刷一系列的线条,然后在强制风箱炉中将银浆在 150℃ 下干燥 15 分钟。然后测得接触电阻率为 $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ 。对比之下,无法测量标准组合物 (如银导体 A) 的接触电阻率,因为它与 ITO 的粘附性较差。另一个标准产品 (如银导体 B) 的接触电阻率为 $3 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}^2$ 。银导体 C 在接触电阻率 (薄膜 PV 银组合物的关键性能) 方面的出乎意料的大幅提高使其能够用于大部分应用并提高 PV 电池效率。汇总表如下所示:

[0034] 表 1

[0035]

银组合物	与 ITO 的粘附性	接触电阻率
银导体 A	1	$3 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}^2$
银导体 B	1	无法测得
银导体 C	5	$2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$

[0036] 比较实施例 2

[0037] 按照实施例 1 通过将平均粒度为 7 μm 的银薄片与由聚羟基醚 (苯氧基树脂) 构成的有机介质混合来制备 PTF 银电极浆料 D。使用的溶剂与实施例 1 相同 (卡必醇乙酸酯)。D 的组成如下:

[0038] 70.0 重量% 的薄片状银

[0039] 29.0 重量% 的有机介质 (19.0 重量% 的苯氧基树脂 / 81 重量% 的溶剂)

[0040] 1.0 重量% 的卡必醇乙酸酯溶剂

[0041] 按照实施例 1 所述混合和辊磨组合物。然后如实施例 1 所述的完全相同的方法丝网印刷浆料并干燥。测得的接触电阻率为 $8 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}^2$, 低于银导体 C 差不多两个数量级。

测得的与 ITO 的粘附性明显弱于银导体 C。

[0042] 表 2 中示出了如本文所述制备和测试的其他组合物。

[0043] 表 2

[0044]	重量%银	重量%树脂	银/树脂	接触电阻率 ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$)	粘附性 (粘附于 ITO)
	70.0	5.51	12.70	8×10^{-1}	1
	73.0	6.75	10.81	2×10^{-1}	3
	77.5	5.12	15.14	2×10^{-3}	5
	81.5	3.57	22.83	1×10^{-3}	5
	87.0	2.99	29.10	1×10^{-3}	5

[0045] 在本文的实施例中,用 ASTM 胶带法测量与 ITO 的粘附性。将等级为 600 的胶带粘附到印刷 / 干燥的银墨图案上。以连续的方式移除胶带,对移除的银墨材料的量进行估计,用 1 至 5 的任意标度表示,其中 5 代表没有材料移除 (即,优异的粘附性)。

[0046] 在本文的实施例中,通过在透明导电氧化物 (氧化铟锡) 上印刷不同间距的一系列银线测量接触电阻率。在标准条件下干燥银墨。用输电线法通过绘制线的电阻与间距关系曲线计算接触电阻率。于是, y- 截距表示 2x 接触电阻率。