



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0033937
 (43) 공개일자 2011년04월01일

(51) Int. Cl.

C08K 3/08 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01) *H01L 31/0224* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7003929

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월22일

심사청구일자 2011년02월21일

(85) 번역문제출일자 2011년02월21일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/051357

(87) 국제공개번호 WO 2010/011719

국제공개일자 2010년01월28일

(30) 우선권주장

61/082,524 2008년07월22일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 테라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시
 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자

도르프만, 제이, 로버트

미국 27713 노쓰 캐롤라이나주 더럼 스틸하스트
 드라이브 507

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 박막 광전지에 사용하기 위한 중합체 후막 은 전극 조성물

(57) 요 약

본 발명은 (a) 전도성 은 플레이크와, (b) (1) 폐녹시 유기 중합체성 결합제 및 (2) 유기 용매를 포함하는 유기 매질을 포함하는 중합체 후막 은 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 모든 용매를 제거하기에 충분한 시간 및 에너지에서 처리될 수 있다. 본 발명은 추가로 박막 광전지(Thin-Film photovoltaic cell)의 상부에 그리드를 형성하는 방법(들)에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 전체 조성물의 76.0 내지 92.0 중량%인 은 플레이크를 포함하는 전도성 조성물을 포함하고, 여기서 상기 전도성 조성물은, (b) (i) 전체 조성물의 2.0 내지 6.5 중량%인 페녹시 수지가 (ii) 유기 용매 중에 용해되어 포함되어 있는 유기 매질 중에 분산된 것인, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기 매질은 전체 조성물의 8.0 내지 24.0 중량%인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 페녹시 수지는 전체 조성물의 2.2 내지 5.9 중량%인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 유기 용매는 다이에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트 (카르비톨 아세테이트), 2염기성 에스테르 및 C-11 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하는 조성물.

청구항 5

- (a) 은 플레이크를 포함하는 전도성 조성물, 및
 - (b) (i) 페녹시 수지와, (ii) 유기 용매를 포함하는 유기 매질을 포함하며;
- 은 대 페녹시 수지의 비가 13:1 내지 35:1인 조성물.

청구항 6

- (a) 제1항의 조성물을 스퍼터링된 폴리에스테르인 기재에 적용하는 단계와;
- (b) 기재 상의 조성물을 건조시키는 단계를 포함하는, 박막 광전지(photovoltaic cell) 상에 은 그리드(grid)를 형성하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 폴리에스테르는 인듐 주석 산화물로 스퍼터링되는 방법.

청구항 8

제1항의 조성물을 포함하는 은 그리드 라인(line)을 포함하는 박막 광전지.

청구항 9

제6항의 방법에 의해 형성되는 박막 광전지.

청구항 10

제6항에 있어서, 폴리에스테르는 산화아연으로 스퍼터링되는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 박막 광전지(thin-film photovoltaic cell)에 사용하기 위한 중합체 후막(polymer thick film, PTF)은 전도체 조성물에 관한 것이다. 일 실시 형태에서, PTF은 조성물은 인듐 주석 산화물과 같은 투명 전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide, TCO)의 상부에 스크린 인쇄된 그리드(grid)로서 사용된다.

발명의 내용

[0002] 본 발명은 중합체 후막 조성물에 관한 것으로, 이 조성물은 (a) 은 플레이크(flake)와, (b) (1) 유기 중합체성

결합제; (2) 용매; 및 (3) 인쇄 보조제(printing aid)를 포함하는 유기 매질을 포함한다. 본 조성물은 모든 용매를 제거하는 데 필요한 시간 및 온도에서 처리될 수 있다. 은 플레이크는 전체 조성물의 76.0 내지 92.0 중량%일 수 있으며, 페녹시 수지는 전체 조성물의 2.0 내지 6.5 중량%일 수 있으며, 유기 매질은 전체 조성물의 8.0 내지 24.0 중량%일 수 있다.

[0003] 본 발명은 또한 그러한 조성물을 사용하여 박막 광전지 상에 전극 그리드를 형성하는 방법(들) 및 그러한 방법 및/또는 조성물로부터 형성되는 물품에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0004] 본 발명은 박막 광전지(PV cell)에 사용하기 위한 중합체 후막 은 조성물을 개시하고 있다. 이는 전형적으로 전지의 전기 효율을 개선하기 위해서 사용된다. Ag의 그리드-유사 패턴이 투명한 전도성 산화물(TCO)의 상부에 인쇄된다. 박막 PV 전지는 통상 비정질 규소, 구리 인듐 갈륨 다이셀레나이드(Copper Indium Gallium Diselenide; CIGS), 또는 카드뮴 텔루라이드(Cadmium Telluride)와 같은 광흡수 반도체에 의해 특징지워진다. 이에 의해 PV 전지들은 전통적인 결정질 규소계 PV 전지와 구별된다. 박막은, 결정질 규소의 경우 30 내지 50 마이크로미터인 것과는 대조적으로 박막 전지의 경우 전형적으로 2 마이크로미터 정도인 반도체의 두께를 말한다. 박막 PV 전지와 c-규소 PV 전지 사이의 다른 차이점은 관련 온도 제한이다. 박막 전지는 박막에 사용되는 반도체 및/또는 기재(substrate)가 고온을 견딜 수 없기 때문에 200°C 미만에서 처리되어야 한다. 전통적인 c-규소 PV 전지는 최대 800°C의 온도에서 처리될 수 있다. 따라서, PTF 조성물 그 자체는 단지 최대 약 200°C까지만 안정하기 때문에 상부 전극 그리드로서의 PTF Ag 조성물의 사용을 필요로 한다.

[0005] 일반적으로, 후막 조성물은 당해 조성물에 적절한 전기 기능적 특성(electrically functional property)을 부여하는 기능성 상(functional phase)을 포함한다. 이 기능성 상은 당해 기능성 상을 위한 캐리어(carrier)로서 작용하는 유기 매질 중에 분산된 전기적 기능성 분말을 포함한다. 일반적으로, 조성물은 소성되어 유기 물질을 벤아웃(burn out)시키고 전기 기능적 특성을 부여한다. 그러나, 중합체 후막의 경우, 유기 물질은 건조 후 조성물의 필수 구성 부분(integral part)으로서 남게 된다. 소성 전, 처리 요건에는 선택적 열처리, 예를 들어 건조(drying), 경화(curing), 리플로우(reflow), 및 후막 기술 분야의 숙련자에게 공지된 기타 방법이 포함될 수 있다. "유기 물질"은 후막 조성물의 중합체 또는 수지 성분들을 포함한다.

[0006] 후막 전도체 조성물의 주 성분은 중합체 수지 및 용매를 포함하는 유기 매질 중에 분산된 전도성 분말이다. 성분들은 이하 본 명세서에 설명되어 있다.

A. 전도성 분말

[0008] 일 실시 형태에서, 본 후막 조성물 내의 전도성 분말은 Ag 전도체 분말이며, Ag 금속 분말, Ag 금속 분말의 합금 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 금속 분말의 다양한 입자 직경 및 형상이 고려된다. 일 실시 형태에서, 전도성 분말은 구형 입자, 플레이크 (막대, 원추, 판) 및 이들의 혼합 형상을 비롯한 임의의 형상의 은 분말을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 전도성 분말은 은 플레이크를 포함할 수 있다.

[0009] 일 실시 형태에서, 전도성 분말의 입자 크기 분포는 1 내지 100 마이크로미터일 수 있으며; 추가의 실시 형태에서는 2 내지 10 마이크로미터일 수 있다.

[0010] 일 실시 형태에서, 은 입자의 표면적/중량 비는 0.1 내지 2.0 m²/g의 범위일 수 있다. 추가의 실시 형태에서, 은 입자의 표면적/중량 비는 0.3 내지 1.0 m²/g의 범위일 수 있다. 추가의 실시 형태에서, 은 입자의 표면적/중량 비는 0.4 내지 0.7 m²/g의 범위일 수 있다.

[0011] 더욱이, 전도체의 특성을 개선하기 위하여 소량의 다른 금속이 은 전도체 조성물에 첨가될 수 있음이 알려져 있다. 그러한 금속의 몇 가지 예에는 금, 은, 구리, 니켈, 알루미늄, 백금, 팔라듐, 몰리브덴, 텉스텐, 탄탈, 주석, 인듐, 란탄, 가돌리늄, 봉소, 루테늄, 코발트, 티타늄, 이트륨, 유로퓸, 갈륨, 황, 아연, 규소, 마그네슘, 바륨, 세륨, 스트론튬, 납, 안티몬, 전도성 카본, 및 이들의 조합 및 후막 조성물의 기술 분야에서 일반적인 기타 물질이 포함된다. 이 추가의 금속(들)은 전체 조성물의 최대 약 1.0 중량%로 포함될 수 있다.

[0012] 일 실시 형태에서, 은 플레이크는 조성물의 총 중량의 76 내지 92 중량%, 77 내지 88 중량% 또는 78 내지 83 중량%로 존재할 수 있다.

B. 유기 매질

[0014] 전형적으로 분말은 기계적 혼합에 의해 유기 매질 (비히클)과 혼합되어 인쇄에 적합한 주도(consistency) 및 리

율로지(rheology)를 갖는 페이스트 유사 조성물(paste like composition) - "페이스트"라 함 - 을 형성한다. 매우 다양한 불활성 액체가 유기 매질로서 사용될 수 있다. 유기 매질은 고체가 충분한 안정화도를 가지고 분산 가능한 것이어야 한다. 매질의 리올로지 특성은 조성물에 양호한 적용 특성을 부여하는 것이어야 한다. 이러한 특성에는, 충분한 안정화도를 갖는 고체의 분산, 조성물의 양호한 적용, 적절한 점도, 요변성(thixotropy), 기재 및 고체의 적절한 습윤성, 양호한 건조 속도, 및 거친 취급을 견디기에 충분한 건조된 막 강도가 포함된다.

[0015] 중합체 수지에는 폐녹시 수지가 포함될 수 있는데, 이 폐녹시 수지는 은 플레이크의 고중량 로딩/loading)을 가능하게 하여 박막 광전지에서 은 전극에 대한 2가지 중요한 특성인 인듐 주석 산화물 기재에 대한 양호한 점착성 및 낮은 접촉 저항률(contact resistivity) 둘 모두의 달성을 돋는다. 일 실시 형태에서, 폐녹시 수지는 조성물의 총 중량의 2.0 내지 6.5 중량%, 2.2 내지 5.9 중량% 또는 2.5 내지 5.7 중량%일 수 있다. 일 실시 형태에서, 폐녹시 수지는 전체 조성물의 1.5 내지 6 중량%일 수 있다.

[0016] 중합체 박막 조성물에 사용하기에 적합한 용매는 당업자에 의해 인식되어 있으며, 아세테이트 및 테르펜, 예를 들어 알파- 또는 베타-테르피네올, 또는 이들과 다른 용매, 예를 들어 등유, 다이부틸프탈레이트, 부틸 카르비톨, 부틸 카르비톨 아세테이트, 헥실렌 글리콜 및 고비점 알코올 및 알코올 에스테르와의 혼합물을 포함한다. 일 실시 형태에서, 용매는 다이에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트(카르비톨 아세테이트), 2염기성 에스테르 및 C-11 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함할 수 있다. 또한, 기재 상으로의 적용 후 급속 경질화(rapid hardening)를 촉진시키기 위한 휘발성 액체가 비히를 내에 포함될 수 있다. 본 발명의 많은 실시 형태에서, 글리콜 에테르, 케톤, 에스테르와 같은 용매 및 비점이 유사한 (180°C 내지 250°C의 범위의) 기타 용매, 및 그 혼합물을 사용될 수 있다. 바람직한 매질은 글리콜 에테르 및 베타-테르피네올을 기재로 한다. 원하는 점도 및 휘발성 요건을 얻기 위해 이를 용매 및 기타 용매의 다양한 조합이 조제된다.

[0017] 스크린 인쇄가 중합체 후막 은의 침착을 위한 일반적인 방법인 것으로 예상되지만, 스텐실 인쇄, 시린지 디스펜싱(syringe dispensing) 또는 기타 침착 또는 코팅 기법을 비롯한 임의의 다른 종래의 방법이 이용될 수 있다.

[0018] 일 실시 형태에서, 유기 매질은 조성물의 총 중량의 8.0 내지 24.0 중량%, 10.0 내지 22.0 중량%, 또는 12.0 내지 21.0 중량%로 존재할 수 있다.

[0019] 일 실시 형태에서, Ag 대 폐녹시 수지의 비는 13:1 내지 35:1일 수 있다. 추가의 실시 형태에서, Ag 대 폐녹시 수지의 비는 15:1 내지 30:1일 수 있다.

후막의 적용

[0021] "페이스트"로도 알려진 중합체 후막 은 조성물은 전형적으로 가스 및 수분 불투과성인 기재, 예를 들어 스퍼터링된 폴리에스테르 상에 침착된다. 기재는 또한 폴리에스테르 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 불투과성 플라스틱과 같은 가요성 재료의 시트이거나 또는 플라스틱 시트와 그 위에 침착된 선택적인 금속 층 또는 유전체 층의 조합으로 구성된 복합재일 수 있다. 일 실시 형태에서, 기재는 (스테인리스 강으로) 금속화된 폴리에스테르, 이어서 반도체 층(예를 들어, CIGS), 이어서 얇은 CdS 층, 이어서 스퍼터링된 인듐 주석 산화물을 갖는 층들의 구조(build-up)일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 박막 태양 전지의 투명 전도성 산화물(TCO)로서 인듐 주석 산화물 대신에 산화아연이 사용될 수 있다.

[0022] 중합체 박막 은 조성물의 침착은 바람직하게는 스크린 인쇄에 의해 수행되지만, 스텐실 인쇄, 시린지 디스펜싱 또는 코팅 기법과 같은 다른 침착 기법이 이용될 수 있다. 스크린 인쇄의 경우, 스크린 메시 크기는 침착된 후 막의 두께를 조절한다.

[0023] 침착된 후막은 전형적으로 140°C에서 10 내지 15분 동안 열에 노출시킴으로써 건조되고, 이로써 박막 태양 전지가 형성된다.

[0024] 본 발명은 실제 실시예를 들어 더욱 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명의 범주는 이를 실제 실시예에 의해 어떠한 식으로든 한정되지 않는다.

실시예 1

[0026] 평균 입자 크기가 7 μm (범위로는 2 내지 15 마이크로미터임)인 은 플레이크를 폐녹시 어소시에이츠, 인크.(Phenoxy Associates, Inc.)로부터 입수 가능한 폴리하이드록시에테르 수지(폐녹시 수지로도 알려짐)로 구성된 유기 매질과 혼합함으로써 PTF 은 전극 페이스트를 제조하였다. 이 수지의 분자량은 대략 20,000이었다. 은 플레이크를 첨가하기 전에 용매를 사용하여 폐녹시 수지를 완전히 용해시켰다. 그 용매는 카르비톨 아세테

이트 (이스트맨 케미칼(Eastman Chemical))였다.

[0027] 은 전도체 C의 조성이 하기에 주어져 있다:

81.55 중량% 플레이크형 은

15.53 중량% 유기 매질 (23.0 중량%의 폐녹시 수지/77.0 중량%의 용매)

2.92 중량% 카르비톨 아세테이트 용매

[0031] 이 조성물을 플래너터리 믹서(planetary mixer) 상에서 30분 동안 혼합하였다. 이어서, 이 조성물을 3롤 밀(mill)로 이송하였으며, 3롤 밀에서 이 조성물을 100 및 200 psi의 2개 패스(pass)를 거치게 하였다. 이때, 조성물을 사용하여 인듐 주석 산화물이 (80 ohm/sq 저항률로) 스퍼터링된 폴리에스테르의 상부에 은 그리드 패턴을 스크린 인쇄하였다. 280 메시 스테인리스 강 스크린을 사용하여, 일련의 라인(line)을 인쇄하였고 은 페이스트를 강제 대류식 박스 오븐(forced air box oven) 내에서 15분 동안 150°C에서 건조시켰다. 그때, 접촉 저항률은 2×10^{-3} ohm cm²로 측정되었다. 일 비교로서, 표준 조성물, 예를 들어 은 전도체 A는 ITO에 대하여 불량한 접착성을 갖기 때문에 측정할 수 없었다. 다른 표준 생성물, 예를 들어 은 전도체 B는 3×10^{-1} ohm cm²를 나타냈다. 은 전도체 C에 대한 접촉 저항률 - 박막 PV 은 조성물에 대한 핵심 특성임 - 에 있어서의 이러한 예기치 않은 큰 개선은 은 전도체 C가 대부분의 응용에 사용될 수 있게 하고 PV 전지 효율을 개선시킨다. 요약된 표가 하기에 나타나 있다:

[표 1]

은 조성물	ITO에 대한 접착성	접촉 저항률
은 전도체 A	1	3×10^{-1} ohm cm ²
은 전도체 B	1	측정할 수 없음
은 전도체 C	5	2×10^{-3} ohm cm ²

[0033]

비교예 2

[0035] 평균 입자 크기가 7 μm인 은 플레이크를 실시예 1에 따라 폴리하이드록시에테르 (폐녹시 수지)로 구성된 유기 매질과 혼합함으로써 PTF 은 전극 페이스트 D를 제조하였다. 사용된 용매는 실시예 1에서의 것 (카르비톨 아세테이트)과 동일하였다. D의 조성이 하기에 주어져 있다:

[0036] 70.0 중량%의 플레이크형 은

[0037] 29.0 중량%의 유기 매질 (19.0 중량%의 폐녹시 수지/81 중량%의 용매)

[0038] 1.0 중량%의 카르비톨 아세테이트 용매

[0039] 이 조성물을 실시예 1에 따라 혼합하고 롤 밀링하였다. 이 페이스트를 실시예 1에 나타낸 것과 정확히 동일하게 스크린 인쇄하고 건조시켰다. 측정된 접촉 저항률은 거의 두 자리수(order of magnitude)만큼 은 전도체 C보다 더 나쁜 8×10^{-1} ohm cm²였다. ITO에 대한 접착성은 은 전도체 C보다 명백히 더 열등한 것으로 측정되었다.

[0040] 본 명세서에 기재된 바와 같이 제조하여 시험한 추가의 조성물들이 표 2에 나타나 있다.

[표 2]

중량% Ag 중량% 수지 Ag/수지 접촉 저항률 접착성

(mohm cm²) (ITO에 대한)

-	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

[0042]

[0043] 본 명세서의 실시예에서, ITO에 대한 접착성은 ASTM 테이프 방법을 사용하여 측정하였다. 600 등급 테이프를

은 잉크 의 인쇄/건조된 패턴에 붙였다. 이 테이프를 연속적으로 제거하였으며, 제거된 은 잉크 재료의 양을 1 내지 5의 임의의 척도에 기초하여 평가하였는데 이때 5는 재료 제거 없음 (즉, 탁월한 점착성)을 나타낸다.

[0044] 본 명세서의 실시예에서, 접촉 저항률은 투명 전도성 산화물 (인듐 주석 산화물) 상에 다양한 간격(spacing)으로 일련의 은 라인들을 인쇄함으로써 측정하였다. 은 잉크를 표준 조건 하에서 건조시켰다. 전송선 방법 (Transmission Line Method)을 사용하여 라인들의 저항 대 간격을 플로팅함으로써 접촉 저항률을 계산하였다. 그러면, y-절편은 $2 \times$ 접촉 저항률을 나타낸다.