



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107250075 A

(43)申请公布日 2017. 10. 13

(21)申请号 201680008427.3

B·D·马瑟 H·H·李 E·金

(22)申请日 2016.02.03

M·H·卡蒂沃 陶月飞

(30)优先权数据

62/112,030 2015.02.04 US

62/175,060 2015.06.12 US

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 江磊 朱黎明

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.08.02

(51)Int.Cl.

G03C 8/16(2006.01)

G03C 8/18(2006.01)

G03C 17/04(2006.01)

G03C 17/34(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/016338 2016.02.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/126801 EN 2016.08.11

(71)申请人 E.I.内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 M·S·沃尔夫 J·D·萨默斯

B·B·索尔 H·V·特兰

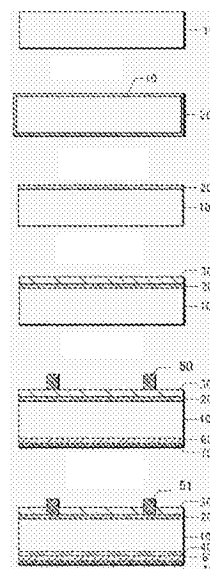
权利要求书1页 说明书25页 附图3页

(54)发明名称

导电糊料组合物和用其制成的半导体装置

(57)摘要

一种导电糊料组合物,包含(i)至少包含导电粉末的无机粉末、(ii)至少一种微凝胶聚合物和(iii)溶剂。该糊料组合物可以用于制造电气装置的方法中,该方法包括:制备基底;以预选图案将该导电糊料施用到该基底上;并且加热所施用的导电糊料以形成提供用于连接该装置的电极的导电结构。该糊料组合物有益地允许在该导电结构中形成窄的、高的纵横比特征。



1. 一种糊料组合物, 包含:
 - (a) 导电金属源;
 - (b) 玻璃料; 以及
 - (c) 有机载体, 该导电金属源和该玻璃料分散在该有机载体中, 该有机载体包含微凝胶颗粒和溶剂。
2. 如权利要求1所述的糊料组合物, 其中这些微凝胶颗粒包含由一种或多种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体或其混合物聚合的聚合物单元。
3. 如权利要求2所述的糊料组合物, 其中该一种或多种单体包含丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸苄酯、苯乙烯、或2-(2-氧代-1-咪唑烷基) 乙基甲基丙烯酸酯中的一种或多种, 或其任意比例的混合物。
4. 如权利要求3所述的糊料组合物, 其中该一种或多种单体包含甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸正丁酯中的一种或多种, 或其任意比例的混合物。
5. 如权利要求3所述的糊料组合物, 其中这些单体包含甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、或2-(2-氧代-1-咪唑烷基) 乙基甲基丙烯酸酯中的一种或多种, 或其任意比例的混合物。
6. 如权利要求3所述的糊料组合物, 其中这些单体包含甲基丙烯酸苄酯。
7. 如权利要求1所述的糊料组合物, 其中该有机载体包含多种类型的微凝胶颗粒, 这些微凝胶颗粒在组成或中值粒径中的至少一个方面不同。
8. 如权利要求7所述的糊料组合物, 其中该有机载体包含两种类型的微凝胶颗粒。
9. 如权利要求7所述的糊料组合物, 其中这些类型分别包含由不同的单体或不同的单体组合聚合的聚合物单元。
10. 一种用于在基底上形成导电结构的方法, 该方法包括:
 - (a) 提供具有第一主表面的基底;
 - (b) 将如权利要求1所述的糊料组合物施用到该第一主表面的预选部分上;
 - (c) 烧制该基底和在其上的糊料组合物, 由此在该基底上形成该导电结构。
11. 如权利要求10所述的方法, 其中该基底包括至少存在于该第一主表面上的绝缘层, 并且将该糊料组合物施用到该第一主表面的该绝缘层上, 并且其中该绝缘层是至少一个由氧化铝、氧化钛、氮化硅、 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 、氧化硅或氧化硅/二氧化钛构成的层。
12. 如权利要求11所述的方法, 其中在该烧制期间该绝缘层被穿透并且该导电金属被烧结, 由此在该导电金属与该基底之间形成电接触。
13. 一种包括基底和在其上的导电结构的制品, 该制品通过如权利要求10所述的方法形成。
14. 一种在半导体晶片上形成的光伏电池, 该半导体晶片具有相反的第一和第二主表面并且包括第一和第二电极, 该第一电极位于该第一主表面上并通过烧制操作形成, 并且其中, 在该烧制操作之前, 该第一电极由如权利要求1所述的糊料组合物构成。
15. 一种半导体基底, 该半导体基底具有相反的第一和第二主表面并且包括:
 - a. 在该第一主表面上的减反射涂层;
 - b. 如权利要求1所述的糊料组合物, 该糊料组合物被沉积到该第一主表面的预选部分上并且被配置为通过烧制操作形成为与该半导体基底电接触的导电结构。

导电糊料组合物和用其制成的半导体装置

[0001] 本申请要求根据35U.S.C§120于2015年2月4日提交的美国序列号62/112,030以及2015年6月12日提交的美国序列号62/175,060的优先权,这些申请的内容通过引用以其全文结合在此。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种导电糊料组合物,该导电糊料组合物在多种电气和电子装置的构造中是有用的,并且更具体地涉及一种在产生导电结构(包括用于光伏装置的正面电极)中有用的糊料组合物、以及用于其构造的方法。

背景技术

[0003] 电气装置诸如太阳能电池需要具有电极,该装置通过这些电极可以连接到电负载,该装置向该电负载提供电能。通常用于太阳能电池的一些结构具有设置在电池的光接收表面上的电极之一,使得电极理想地尽可能地小,以避免由入射光的遮蔽而导致的效率损失。然而,电极理想地也具有高导电性,以最小化来自电池内的欧姆加热的效率损失。通常,这些要求需要包括多根细导线的结构。

[0004] US 2013011959披露了一种制造太阳能电池电极的方法,该方法包括以下步骤:在半导体基底上施用导电糊料,该导电糊料包含(i)导电粉末,(ii)玻璃料,(iii)作为有机聚合物的乙基纤维素和(iv)基于溶剂的重量包含30-85重量百分比(wt%)的1-苯氧基-2-丙醇的溶剂;并且烧制该导电糊料。

发明内容

[0005] 本披露的一个方面提供一种糊料组合物,该糊料组合物包含:

[0006] (a) 导电金属源;

[0007] (b) 玻璃料;以及

[0008] (c) 有机载体,该导电金属源和该玻璃料分散在该有机载体中,该有机载体包含微凝胶颗粒和溶剂。

[0009] 在不同的实施例中,这些微凝胶颗粒可以是单一类型或多种类型。

[0010] 另一个方面提供了一种用于在基底上形成导电结构的方法,该方法包括:

[0011] (a) 提供具有第一主表面的基底;

[0012] (b) 将糊料组合物施用到该第一主表面的预选部分上,其中该糊料组合物包含:

[0013] i) 导电金属源,

[0014] ii) 玻璃料,以及

[0015] iii) 有机载体,该导电金属源和该玻璃料分散在该有机载体中,该有机载体包含微凝胶颗粒和溶剂,并且

[0016] (c) 烧制该基底和在其上的糊料组合物,由此在该基底上形成该导电结构。

[0017] 还另一方面提供了一种包括基底和在其上的导电结构的制品,该制品通过前述方

法形成。例如,该基底可以是硅晶片,并且该制品可以包括半导体装置或光伏电池。

[0018] 又另一方面提供了一种半导体基底,该半导体基底具有相反的第一和第二主表面并且包括:

[0019] a.在该第一主表面上的减反射涂层;

[0020] b.糊料组合物,该糊料组合物被沉积到该第一主表面的预选部分上并且被配置为通过烧制操作形成为与该半导体基底电接触的导电结构,其中该糊料组合物包含:

[0021] i) 导电金属源,

[0022] ii) 玻璃料,以及

[0023] iii) 有机载体,该导电金属源和该玻璃料分散在该有机载体中,该有机载体包含微凝胶颗粒和溶剂。

附图说明

[0024] 当参考优选实施例的以下详细描述和附图时,将更充分地理解本发明并且其他优点将变得显而易见,其中贯穿若干试图相似的参考号表示相似的元件并且其中:

[0025] 图1A至1F是用于说明太阳能电池电极制造方法的截面视图;以及

[0026] 图2是使用本发明的糊料组合物印刷的细导体线的光学显微照片。

具体实施方式

[0027] (制造电气装置的方法)

[0028] 本披露的一个方面提供了一种用于制造电气装置的方法,该方法包括:制备基底,将导电糊料以预选图案施用到该基底上,并且加热所施用的导电糊料以形成电极。

[0029] 下面讨论用于制造作为电气装置的p基材型太阳能电池的方法的一个可能的实施例。然而,本文中的这种和其他制造方法不限于制造所述类型的太阳能电池。例如,技术人员将认识到,这些制造方法可应用于制造n型太阳能电池、其他结构的太阳能电池以及其他电气装置诸如印刷电路板、光学装置和显示面板。

[0030] 图1A示出了p型硅基底10。在图1B中,反向导电类型的n-层20通过磷(P)等的热扩散而形成。磷酰氯(POCl_3)通常用作磷扩散源。在一种可能的实现方式中,n-层20在硅基底10的整个表面上方形成。硅晶片由p型基底10组成,并且n-层20通常具有大约几十欧姆每平方(欧姆/□)的薄层电阻率。

[0031] 任何类型的基底可以选择用于实施本披露。其他有用的基底包括但不限于陶瓷基底、玻璃基底、聚合物膜基底、或其他半导体基底。

[0032] 在用抗蚀剂等保护n-层的一个表面之后,通过蚀刻将n-层20从大多数表面上除去,使得其仅保留在第一主表面上,如图1C所示。然后使用溶剂等将抗蚀剂移除。

[0033] 接下来,图1D示出了通过诸如等离子体化学气相沉积(CVD)的工艺在n-层20上形成钝化层30。 SiN_x 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_x 或ITO可以用作钝化层的材料。最常用的是 Si_3N_4 。钝化层有时被称为减反射层,特别是当其在被指定为太阳能电池的半导体基底的光接收侧的正侧面上形成时。

[0034] 如图1E所示,将用于前电极的导电糊料组合物50施用在硅基底上的钝化层30上并且然后干燥。在一个实施例中,前电极通过将导电糊料通过丝网掩模进行丝网印刷来施用,

该丝网掩模限定用于沉积的预选图案。将铝糊料60和银糊料70丝网印刷到基底10的背面上。

[0035] 沉积后,将这些糊料任选地通过加热干燥,该加热在一个实施例中可以达到60℃至300℃的温度。然后,在通常称为烧制的操作中,通过加热印刷的导电糊料来形成电极。在不同的实施例中,该烧制在可以是在约300℃与约1000℃、或约300℃与约525℃、或约300℃与约650℃、或约650℃与约1000℃之间的范围内的温度下进行。烧制可使用任何合适的热源进行,并且可以在由空气、氮气、惰性气体、或含氧混合物例如氧气和氮气的混合气体构成的气氛中进行。在一个实施例中,烧制通过如下方式来实现:将承载印刷的糊料组合图案的基底以高输送速率(例如在约100至约500cm/分钟之间)通过带式炉,其中产生的保持时间在约0.05至约5分钟之间。例如,加热曲线可以提供在超过400℃下10至60秒和在超过600℃下2至10秒。使用这样的加热条件,能够最小化对半导体基底的损坏。可使用多个温度区来控制炉中的所期望的热分布,并且所述区的数目可变化,例如,在3至11个区之间。使用带式炉进行的烧制操作的温度常规上由该炉的最热区中的炉设定点指定,但已知的是在这样的方法中由经过的基底所取得的峰值温度略微低于最高设定点。还可以考虑本领域技术人员已知的其他批次和连续快速烧制炉设计。

[0036] 由此形成的导电结构可以具有任何期望的构型。经常用于太阳能电池的平面正面电极的一种构型包括一个或多个相对宽的母线和可以以梳状安排从该一个或多个母线垂直延伸的多个指状线段或突出部。本发明的糊料组合物可以包括呈梳状电极结构的细线的构型印刷。如本文所用,术语“细线”是指基底上的具有大大超过其宽度或其高度的长度的导电材料的迹线。在某些实现方式中,使用本发明的糊料组合物形成的细线具有在从10μm、15μm、20μm、25μm或30μm之一的下限线宽度到35μm、40μm、45μm或50μm之一的上限线宽度的范围内的宽度。

[0037] 理想地,用于正面太阳能电池电极的细线导体具有高纵横比,这是指导体高度与宽度的比率,使得相对窄的导体在垂直于传导方向的平面中仍然可以具有高的横截面积。高的横截面积进而使导体每单位长度的电阻最小化。在一个实施例中,本发明的导电结构包括一条或多条线,该一条或多条线具有0.20、0.25或0.30的最小纵横比,以及与最终电极的稳定性一致的尽可能高的最大纵横比。纵横比可以通过能够确定线宽度和高度的任何合适技术来测量。例如,可以通过共焦激光扫描显微镜(例如来自Lasertec Corporation的型号OPTELICS C130)来对线进行成像以确定高度。宽度可以通过光学显微镜如显微图像检查器型号A200(松下公司(Panasonic))来确定。通常,通过对在多个代表点处进行的测量值取平均值以提高准确度来获得高度和宽度。在相关实施例中,导电结构包括一个或多个细线,该一个或多个细线具有前述宽度和纵横比中的任一个的组合。

[0038] 图1F描绘了烧制操作的结果,其中包括前电极51的导电结构由导电糊料50形成。在烧穿之后,电极51与n-型层20建立电接触。在一些实施例中,烧制操作也被认为通过有机材料的挥发和/或热解实现来自沉积的糊料的有机载体的基本上完全烧尽。

[0039] 还如图1F所示,在烧制过程中在背面上,铝可以作为杂质从铝糊料扩散到硅基底10中,从而形成含有高铝掺杂浓度的p⁺层40。烧制将干燥的铝糊料60转变为铝背面电极61。同时烧制背面银糊料70,使其成为银背面电极71。在烧制期间,在背面铝与背面银之间的边界呈现合金状态,从而实现电连接。在大多数实施例中,背表面基本上被铝电极完全覆盖,

至少部分地促进了 p^+ 层40的形成。同时,因为焊接到铝电极上是不容易的,银糊料70用于在背面的选定区域上形成背面电极71,在一个实施例中,作为用于通过铜带等互连太阳能电池和负载电路的电极。

[0040] 虽然作为实例示出了 p 基材型太阳能电池,但是本发明适用于构造 n 基材型太阳能电池或任何其他类型的太阳能电池或其他电气或电子装置,其中使用导电糊料,例如通过加热或烧制形成导电结构。

[0041] 导电糊料

[0042] 在一个方面,本披露提供了一种糊料组合物,该糊料组合物包含:功能性导电组分,诸如导电金属源;玻璃料或类似的氧化物材料;任选的离散的玻璃料添加剂;以及包含微凝胶的有机载体。某些实施例涉及一种光伏电池,该光伏电池包括用本发明的糊料组合物制成的导电结构。这样的电池可以提供高光伏转化效率、高填充因数和低串联电阻中的一项或多项的任何组合。

[0043] I. 无机组分

[0044] A. 导电金属

[0045] 本发明糊料组合物包含导电金属源。示例性的金属包括但不限于银、金、铜、镍、钯、铂、铝、以及它们的合金和混合物。银有益地提供了良好的可加工性和高的导电性。在理想的太阳能电池中,需要高电导率电极以允许在电池中产生的电能被有效地供应给外部电路负载。然而,包含至少一些非贵金属的组合物也可用于降低成本。

[0046] 该导电金属可作为金属粉末直接结合在本发明糊料组合物中。在另一个实施例中,直接结合两种或更多种此类金属的混合物。可替代地,金属由金属氧化物或盐提供,该金属氧化物或盐在暴露于烧制热时分解以形成金属。如在此所用,术语“银”应当理解为是指元素银金属、银的合金、以及它们的混合物,并且可进一步包括来源于氧化银(Ag_2O 或 AgO)或银盐诸如 $AgCl$ 、 $AgNO_3$ 、 $AgOOCCH_3$ (乙酸银)、 $AgOOCF_3$ (三氟乙酸银)、 Ag_3PO_4 (正磷酸银)、或它们的混合物的银。也可以使用与糊料组合物的其他组分相容的任何其他形式的导电金属。

[0047] 在本发明糊料组合物中使用的导电金属粉末可被提供为具有以下形态中的任何一种或多种的精细分散的颗粒:粉末形式、薄片形式、球状形式、棒形式、粒状形式、结节形式、结晶形式、其他不规则形式、或它们的混合物。导电金属或导电金属源也可被提供为胶态悬浮液,在这种情况下,胶态载体将不被包括在对固体(胶态材料为它们的一部分)的重量百分比的任何计算中。

[0048] 金属的粒度不受任何特定限制。如在此所用,“粒度”旨在是指“中值粒度”或 d_{50} ,通过中值粒度是指50%体积分布尺寸。分布还可以通过其他分布参数,例如 d_{90} 来表征,这意味着按体积计90%的颗粒小于 d_{90} 。体积分布粒度可通过本领域的技术人员所理解的许多方法来确定,包括但不限于Microtrac粒度分析仪(蒙哥马利维尔,宾夕法尼亚州(Montgomeryville,PA))所利用的激光衍射方法和分散方法。也可使用激光散射,例如,使用从堀场仪器公司(Horiba Instruments Inc.)(尔湾,加利福尼亚州(Irvine,CA))可商购的型号LA-910粒度分析仪。在不同的实施例中,中值粒度的范围是在 $0.01\mu m$ 与 $10\mu m$ 、或 $0.3\mu m$ 与 $5\mu m$ 、或 $0.8\mu m$ 与 $3\mu m$ 之间。具有这样的粒径,导电粉末可以良好地烧结。例如,大颗粒可以比小颗粒更慢地烧结。此外,还可能必要的是粒径可适合于用于将导电糊料施用到半导体

基底上的方法,例如丝网印刷。在一个实施例中,有可能混合两种或更多种类型的具有不同直径和/或形态的导电粉末。

[0049] 在一个实施例中,该导电粉末具有普通的高纯度(99%)。然而,根据电极图案的电气要求,也可以使用较不纯的导电粉末。

[0050] 导电金属可以占该糊料组合物的组成的任何多种百分比。为了在最终导电结构中获得高导电率,通常优选使导电金属的浓度尽可能地高,同时保持糊料组合物的与加工或最终用途有关的其他所需特征。在一个实施例中,该导电粉末占导电糊料的总重量的50重量百分比(wt%)或更多。在其他实施例中,该导电粉末占导电糊料的60、70、75、80、85或90wt%或更多。在其他实施例中,银或其他导电金属可以占糊料组合物的无机固体组分的按重量计约75%至约99%、或按重量计约85%至约99%、或按重量计约95%至约99%。在另一个实施例中,该糊料组合物的固体部分可包括约80wt.%至约90wt.%的银颗粒以及约1wt.%至约9wt.%的银薄片。在一个实施例中,该糊料组合物的固体部分可包括约70wt.%至约90wt.%的银颗粒以及约1wt.%至约9wt.%的银薄片。在另一个实施例中,该糊料组合物的固体部分可包括约70wt.%至约90wt.%的银薄片以及约1wt.%至约9wt.%的胶体银。在另一个实施例中,该糊料组合物的固体部分可包括约60wt.%至约90wt.%的银颗粒或银薄片以及约0.1wt.%至约20wt.%的胶体银。

[0051] 在此所用的导电金属,尤其是当呈粉末形式时,可为涂覆的或未涂覆的;例如,其可至少部分地涂覆有表面活性剂以促进加工。合适的涂层表面活性剂包括例如硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸盐、棕榈酸盐、以及它们的混合物。也可利用的其他表面活性剂包括月桂酸、油酸、癸酸、肉豆蔻酸、亚油酸、以及它们的混合物。也可利用的其他表面活性剂包括聚环氧乙烷、聚乙二醇、苯并三唑、聚(乙二醇)乙酸和其他类似的有机分子。在涂层表面活性剂中使用的合适的抗衡-离子包括但不限于氢、铵、钠、钾、以及它们的混合物。当导电金属为银时,其可以,例如,涂覆有含磷化合物。

[0052] 在一个实施例中,除了被包括作为在本发明的糊料组合物中使用的导电金属粉末的涂层的任何表面活性剂外,一种或多种表面活性剂可以被包括在有机载体中。

[0053] 如下文进一步描述的,导电金属可分散在有机载体中,该有机载体用作用于存在于配制品中的金属相和其他成分的载体。

[0054] B. 玻璃料

[0055] 本发明的糊料组合物包含易熔的氧化物材料。术语“易熔”,如在此使用的,是指材料在加热(诸如在烧制操作中使用的加热)时变成流体的能力。在一些实施例中,该易熔材料由一种或多种易熔亚组分构成。例如,该易熔材料可以包含玻璃材料或两种或更多种玻璃材料的混合物。呈精细粉末形式的玻璃材料,例如,作为粉碎操作的结果,通常被称为“玻璃料”并且有益地用作本发明糊料组合物的一些实施例的氧化物材料。

[0056] 虽然本发明不受任何具体操作理论限制,据信在一些实施例中,玻璃料(或其他类似的氧化物材料)和玻璃料添加剂(如果存在)在烧制期间一致地起作用以有效穿透通常存在于晶片上的绝缘层,例如天然存在的或有意形成的钝化层和/或减反射涂层。这样的结果经常称为“烧穿”。在一些实施例中,玻璃料和玻璃料添加剂也被认为促进形成电极的导电金属粉末(例如银)的烧结。

[0057] 如在此所用,术语“玻璃”是指微粒固体形式,如氧化物或氟氧化物,其至少主要是

无定形的,这意味着短程原子有序紧邻任何选定原子即在第一配位壳层中被保留,但在较大原子能级距离处耗散(即,不存在长程周期性有序)。因此,完全无定形材料的X-射线衍射图呈现出结晶材料的宽的、扩散峰,并且不是轮廓分明的窄峰。在后者中,特征晶面的规则间距产生窄峰,这些窄峰在倒易空间中的位置是根据布拉格定律。玻璃材料在接近或高于其玻璃化转变温度或软化点 T_g (其被定义为在差热分析(DTA)扫描中看到的第二转变点)加热时也不会显示明显的结晶放热。在一个实施例中,在本发明糊料组合物中使用的玻璃材料的软化点在300℃至800℃的范围内。在其他实施例中,软化点是在250℃至650℃、或300℃至500℃、或300℃至400℃、或390℃至600℃、或400℃至550℃、或410℃至460℃的范围内。具有这样的软化点的玻璃料可以适当地熔融以得到如上所述的效果。可替代地,“软化点”可以通过ASTM C338-93的纤维伸长方法获得。

[0058] 还考虑了,易熔氧化物材料中的一些或全部可以由表现出一定结晶度的材料构成。例如,在一些实施例中,多种氧化物熔融在一起,产生部分无定形的和部分结晶的材料。如技术人员将认识到的,这种材料将产生具有叠加在具有宽的扩散峰的图案上的窄的结晶峰的X射线衍射图案。可替代地,易熔材料的一种或多种成分、或甚至基本上全部可以主要或甚至基本上完全是结晶的。在某些实施例中,可用于本发明糊料组合物的易熔材料的结晶材料可以具有至多700℃、750℃或800℃的熔点。

[0059] 该无机粉末任选地进一步包含玻璃料。特别是当通过烧制导电糊料形成电极时,玻璃料熔融以促进烧结导电粉末,并将电极粘附到基底上。

[0060] 玻璃料的粒径可以在一个实施例中为0.1至7 μm ,在另一个实施例中为0.3至5 μm ,在另一个实施例中为0.4至3 μm ,在另一个实施例中为0.5至1 μm 。具有这样的粒径,可以将玻璃料均匀地分散在糊料中。粒径(d_{50})可以以与以上对于导电粉末所述相同的方式获得。

[0061] 这里的玻璃料的化学组成不受限制。任何适合用于电子材料的导电糊料的玻璃料都是可接受的。可以使用例如但不限于硼硅酸铅、硅酸铅和铅碲玻璃料。例如,可用于本发明糊料组合物中的含铅碲氧化物的玻璃料包括但不限于由美国专利8,497,420、8,895,843和8,889,979提供的玻璃料,所有这些专利在此出于所有目的通过引用结合在此。此外,也可以使用硼硅酸锌或无铅玻璃。

[0062] 尽管在一些实施例中,本发明组合物(包括其中所含的玻璃料或类似材料)可含有大量的铅、氧化铅或其他铅化合物,但其他实施例是无铅的。如本文所用,术语“无铅糊料组合物”是指这样的糊料组合物,其中没有特别添加铅(作为元素铅或含铅合金、化合物或其他类似物质),并且其中作为痕量组分或杂质存在的铅的量为百万分之1000(ppm)或更少。在一些实施例中,作为痕量组分或杂质存在的铅的量是小于500ppm、或小于300ppm、或小于100ppm。

[0063] 类似地,本发明的糊料组合物的实施例可以包括镉,例如以高达5阳离子%的量,而其他实施例是不含镉的,再次意味着没有特别添加Cd金属或化合物,并且作为痕量杂质存在的量是小于1000ppm、500ppm、300ppm或100ppm。

[0064] 玻璃料的量可以基于导电粉末和/或其他糊料成分的量来确定。导电粉末与玻璃料的重量比(导电粉末:玻璃料)可以在一个实施例中为10:1至100:1,在另一个实施例中为25:1至80:1,在另一个实施例中为30:1至68:1,在另一个实施例中为42:1至53:1。利用这种量的玻璃料,可以适当地实现烧结导电粉末和电极与基底之间的粘附性。

[0065] 在不同的实施例中,基于导电糊料的总重量,玻璃料可以为0.25至8wt%、0.5至6wt%、0.5至4wt%、或1.0至3wt%。

[0066] 本文所述的玻璃料或类似材料的实施例不是限制性的。预期玻璃化学领域的普通技术人员可对附加成分进行微量替换,并且基本上不会改变给定组合物的所希望特性,包括其与基底和其上的任何绝缘层的相互作用。

[0067] C. 任选的氧化物添加剂

[0068] 本发明糊料组合物中的无机氧化物材料可任选地包含多种单独的易熔物质,例如一种或多种玻璃料,或具有另一种结晶玻璃料添加剂材料的玻璃料。在非限制性实施例中,已经发现钽酸锂(LiRuO₃)是合适的玻璃料添加剂。在不同的实施例中,基于导电糊料的总重量,玻璃料添加剂可以占0.01%-2%、0.05%-1.5%或0.1%-1%。

[0069] II. 有机载体

[0070] 本发明的组合物的无机组分通常分散在有机载体中以形成被称为“糊料”或“油墨”的相对粘性的材料,该材料具有的稠度和流变性使其适用于印刷方法,包括但不限于丝网印刷。混合通常用机械系统进行,并且成分可以以任何顺序组合,只要它们均匀地分散并且最终配制品具有特性使得它可以在最终用途期间成功地施用。

[0071] 各种各样的惰性材料可以混合在本发明组合物中的有机介质中,包括但不限于,可以或可以不包含增稠剂、粘合剂、或稳定剂的惰性非水性液体。“惰性”意指一种材料,该材料可通过烧制操作除去而不留下任何实质残余物并且没有有害于糊料或最终导体线特性的其他影响。

[0072] 本发明糊料组合物中的有机载体和无机组分的比例可以根据施用糊料的方法和所用的有机载体的种类变化。在一个实施例中,本发明糊料组合物典型地包含约50wt.%至95wt.%、76wt.%至95wt.%、或85wt.%至95wt.%的无机组分和约5wt.%至50wt.%、5wt.%至24wt.%、或5wt.%至15wt.%的有机载体。

[0073] 有机载体通常提供介质,无机组分以良好的稳定度分散在该介质中。具体地,该组合物优选地具有如下稳定性,所述稳定性不仅与必需的制造、装运、和储存相容,而且也与在沉积(例如通过丝网印刷方法)过程中所遇到的条件相容。理想的是,载体的流变性使得其赋予该组合物良好的施用特性,包括稳定且均匀的固体分散、用于印刷的适当的粘度和触变性、糊料固体和基底(印刷将在其上发生)的适当的可润湿性、沉积之后的快速干燥速率、和稳定的烧制特性。

[0074] A. 微凝胶

[0075] 本发明的导电糊料组合物包含一种或多种微凝胶的颗粒。如本文所用,表述“微凝胶的颗粒”是指在其未溶胀状态下具有20nm至2μm的中值或平均粒度的交联聚合物的颗粒。在不同的实施例中,微凝胶颗粒可以具有从20、50、75或100nm的下限至0.8、1、1.5或2μm的上限的范围内的中值粒度。这种微凝胶颗粒的全体可以被称作“微凝胶聚合物”。

[0076] 微凝胶组合物的颗粒可以通过可以聚合合适的单体或单体的组合的任何方法来制备。在一些实施例中,微凝胶通过乳液聚合方法生产,其中将一种或多种合适的单体、有效量的交联剂和合适的有机溶剂引入到水性溶液中。

[0077] 合适的单体包括但不限于含乙烯基的单体,例如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,或任何这样的单体的组合。如本文所用,命名“(甲基)丙烯酸酯”共同地指丙烯酸酯和甲基丙烯

酸酯二者。类似地,形容词“(甲基)丙烯酸”应理解为是指“丙烯酸的”或“甲基丙烯酸的”。

[0078] 在待结合在本发明的糊料组合物中的作为微凝胶颗粒有用地制备的(甲基)丙烯酸酯中(并且没有限制地)的是丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、甲基丙烯酸异丁酯(iBMA)、甲基丙烯酸苄酯(BzMA)、苯乙烯和2-(2-氧代-1-咪唑烷基)乙基甲基丙烯酸酯(UMA)、以及其任意比例的混合物。在不同的实施例中,本发明的微凝胶颗粒可以使用任意比例的BMA和MMA的混合物或任意比例的BMA、MMA和UMA的混合物生产。

[0079] 可以使用提供至少双官能度的任何可操作的交联剂。合适的双官能交联剂是乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)。其他有用的交联剂包括但不限于1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、甘油三甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、或其任何混合物。在不同的实施例中,基于总单体的重量,交联剂以从0.1%、0.25%或0.5%的下限至1%、2%、4%、6%或8%的上限的范围内的量存在。通常发现较低的交联剂含量导致当交联剂被引入到溶剂中时微凝胶颗粒的较高的溶胀以及在给定浓度下较高的粘度。

[0080] 具有三官能度或更高官能度的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯物种也可用于提供所需的交联。可能的三丙烯酸酯交联剂包括但不限于:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、异氰脲酸酯三丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯、乙氧基化的甘油三丙烯酸酯、丙氧基化的甘油三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、芳基氨基甲酸乙酯三丙烯酸酯、脂族氨基甲酸乙酯三丙烯酸酯、三聚氰胺三丙烯酸酯、环氧酚醛三丙烯酸酯、脂族环氧三丙烯酸酯、聚酯三丙烯酸酯、以及其混合物、以及任何它们的甲基丙烯酸酯类似物。

[0081] 可能的四丙烯酸酯交联剂包括但不限于:季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯、丙氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化的二季戊四醇四丙烯酸酯、丙氧基化的二季戊四醇四丙烯酸酯、芳基氨基甲酸乙酯四丙烯酸酯、脂族氨基甲酸乙酯四丙烯酸酯、三聚氰胺四丙烯酸酯、环氧酚醛四丙烯酸酯、聚酯四丙烯酸酯以及其混合物、以及任何它们的甲基丙烯酸酯类似物。

[0082] 本发明的糊料组合物的一些实施例包含单一组成的微凝胶颗粒。其他实施例包括两种或更多种组成的微凝胶。例如,可以包括由相同单体(或单体的混合物)形成但具有不同类型和/或量的交联剂的两种微凝胶。可替代地,相应的微凝胶可以由不同的单体形成,并且可以具有相同或不同类型和/或量的交联剂。在另外的替代方案中,可以使用具有不同中值粒度的微凝胶。

[0083] 该溶液任选地包括有机溶剂、引发剂或表面活性剂中的一种或多种。然后通过加热和/或真空从分散体中除去颗粒。通常,如在水性分散体中测量的,所得颗粒的中值尺寸在从20nm至2 μ m的范围内。在一个实施例中,这些颗粒(在由溶剂结合的任何溶胀之前)的中值尺寸在从20nm、50nm、70nm或100nm之一的下限微凝胶尺寸至300nm、500nm、1 μ m、1.5 μ m、或2 μ m之一的上限微凝胶尺寸的范围内。粒度测量可以使用激光散射技术,例如使用Microtrac粒度分析仪(蒙哥马利维尔,宾夕法尼亚州(Montgomeryville,PA))进行。

[0084] 也可以使用适合于生产微凝胶颗粒的其他聚合技术,包括但不限于溶液聚合、分散聚合、细乳液聚合、沉淀聚合。如果需要,通过这些技术生产的颗粒可以例如通过机械研

磨、球磨、喷射碾磨等粉碎,以产生易于分散到合适的液体分散剂中的粉末。

[0085] 在一个实施例中,微凝胶颗粒包括具有在从 10^7 至 10^{12} 、或从 10^7 至 10^{10} 、或从 10^8 至 10^9 范围内的分子量的聚合物。有用的微凝胶颗粒包括但不限于在暴露于溶剂时可溶胀的微凝胶颗粒。

[0086] 除了微凝胶之外,本发明的糊料组合物可以包括一种或多种其他聚合物材料,包括但不限于:**Ethocel®** Std 4基于乙基纤维素的聚合物(密歇根州米德兰陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, MI)),据制造商所述具有58.0%至49.5%的乙氧基含量并且充当流变改性剂和粘合剂;乙烯、甲基丙烯酸酯和固化位点单体弹性体的**Vamac®**G二胺固化的三聚物(特拉华州威尔明顿杜邦公司(E.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington DE));和氢化松香的**Foralyn™** 110季戊四醇酯(田纳西州金斯波特伊士曼化工公司(Eastman Chemical, Kingsport, TN))。

[0087] 在可能的实施例中,当无机粉末为100重量份时,有机聚合物(不包括溶剂)可以为0.01至5.0重量份、0.02至3.0重量份、或0.03至2.0重量份。该导电糊料在这样量的有机聚合物的情况下可以具有适当的粘度以促进通过丝网印刷等的沉积。

[0088] 基于导电糊料的总重量,该有机聚合物可以为0.01至5wt%、在另一个实施例中为0.03至2.5wt%、在另一个实施例中为0.05至1wt%。

[0089] C. 溶剂

[0090] 一种或多种溶剂结合在本发明的有机载体中。该一种或多种溶剂的有益效果包括以下中的任何一项或多项:溶胀和/或分散微凝胶颗粒;溶解糊料中所含的任何有机树脂;并且稳定存在的无机固体的浓缩悬浮液。理想地,在烧制操作期间可以完全除去溶剂和其他有机物。

[0091] 在一个实施例中,该溶剂可以包含酯醇如Texanol™溶剂(TEX, 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)(田纳西州金斯波特伊士曼化工公司);丁基卡必醇乙酸酯(BCA, 二乙二醇正丁醚乙酸酯,密歇根州米德兰陶氏化学公司);二苄醚;苄醇或其他高级醇;乙酸酯;苯甲酸苄酯;2-吡咯烷酮;二元酯(DBE);松油醇;或其任何混合物。DBE可以从特拉华州威明顿英威达公司(INVISTA Inc., Wilmington, DE)获得,在不同的配制品中表示为DBE-2、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-6、DBE-9或DBE-1B。还考虑了促进一种或多种有益糊料特性的其他溶剂。

[0092] 当无机粉末包含100重量份,该溶剂可以在一个实施例中为1至100重量份、在另一个实施例中为2至50重量份、在另一个实施例中为3至30重量份、在另一个实施例中为5至20重量份。

[0093] 基于导电糊料的重量,该溶剂可以在一个实施例中为3.0至40.0wt%、在另一个实施例中为4.0至30.0wt%、在另一个实施例中为5.0至20.0wt%、在另一个实施例中为5.0至10.0wt%。使用这种量的溶剂,导电糊料可以获得对于可印刷性的足够的粘度。

[0094] D. 其他有机物

[0095] 该有机载体可进一步包含其他有机物质,包括但不限于表面活性剂、分散剂、增稠剂、触变剂、其他流变学调节剂或粘度调节剂、以及粘合剂。

[0096] 发现在本发明糊料组合物中有用的表面活性剂包括但不限于:**Duomeen®** TD0表面活性剂(伊利诺斯州芝加哥阿克苏诺贝尔表面化学公司(Akzo Nobel Surface Chemistry, LLC, Chicago, IL));**Tween®** 20表面活性剂(奥德里奇公司(Aldrich)),聚氧乙

烯山梨糖醇酯,由制造商表示为具有1,225道尔顿的计算分子量,假定20个环氧乙烷单元、1个山梨糖醇和1个月桂酸作为主要脂肪酸;和十二烷基硫酸钠(SDS)。

[0097] 各种各样的触变剂是有用的,包括凝胶、有机物和衍生自天然来源如蓖麻油或其衍生物的试剂。在一些实施例中,此类物质促进剪切稀化行为。**Thixatrol[®] MAX**和**Thixatrol[®] PLUS**酰胺(新泽西州海茨敦海名斯特殊化学品公司(Elementis Specialties, Inc., Hightstown, NJ))是示例性触变流变改性剂。其他低分子量酰胺或酰胺-烯烃低聚物也可以是合适的。

[0098] 该有机载体的各种组分与无机固体相互作用以影响糊料组合物的流变性,并因此影响其在沉积(例如通过丝网印刷)期间的行为。

[0099] 该导电糊料组合物可以具有与期望的沉积工艺相容的任何粘度。通常,该糊料组合物通过加入少量保留(hold-back)的合适溶剂在沉积之前进行调整。在一些实现方式中,已经发现在25℃下约 $300 \pm 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 或更大的最终粘度对于丝网印刷细电极线是方便的。在其他实施例中,在25℃下的粘度为330至550 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、或350至520 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、或420至500 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。该导电糊料的粘度可以用带有多用杯(utility cup)、使用14号转子的布鲁克菲尔德(Brookfield)HBT粘度计(在10rpm下3分钟后取值)或其他类似装置测量。

[0100] 在一些实施例中,该有机载体的一种或多种组分促进触变性或剪切稀化。剪切稀化度的指示可以通过在不同的时间和不同的转速下进行粘度测量获得,例如通过比较在0.5rpm(3分钟)、10rpm(3分钟)和/或50rpm(6分钟)下获得的值。

[0101] 实例

[0102] 从下面所述的一系列实例(实例1-51),可更全面地理解本发明的某些实施例的操作和效应。这些实例所基于的实施例仅是代表性的,并且选择那些实施例来示例本发明的各方面并不表示未在这些实例中描述的材料、组分、反应物、条件、技术和/或构型不适合于在此使用,或不表示未在这些实例中描述的主题被排除在所附权利要求及其等效物的范围之外。

[0103] 所使用的成分

[0104] 可用于制备本发明糊料组合物的成分包括以下项。除非另有说明,这些成分用于制备下面的实例。

[0105] 银金属粉末:

[0106] 具有近似球形形状且从不同批次取得的银粉, d_{50} 和有机表面活性剂涂层如所示:

[0107] Ag-A:(涂覆的, d_{50} 约1.8-2.0 μm)。

[0108] Ag-B:(未涂覆的, d_{50} 约1.2 μm)。

[0109] Ag-C:(涂覆的, d_{50} 约1.8-2.0 μm)。

[0110] Ag-D:(涂覆的, d_{50} 约1.8-2.0 μm)。

[0111] 玻璃料:

[0112] 含有Pb-Te-O的玻璃,具有0.5-0.7 μm 的 d_{50} 值

[0113] 玻璃料添加剂:

[0114] 钪酸锂(LiRuO_3)(在实验室中合成)

[0115] (甲基)丙烯酸酯单体:

[0116] MMA:甲基丙烯酸甲酯(奥德里奇公司)

- [0117] BMA: 甲基丙烯酸正丁酯 (奥德里奇公司)
- [0118] BzMA: 甲基丙烯酸苄酯 (奥德里奇公司)
- [0119] UMA: 在MMA中的25wt% 2-(2-氧代-1-咪唑烷基) 乙基甲基丙烯酸酯 (奥德里奇公司)
- [0120] i-BMA: 甲基丙烯酸异丁酯 (奥德里奇公司)
- [0121] 其他聚合物:
- [0122] Ethocel® Std 4 基于乙基纤维素的聚合物 (密歇根州米德兰陶氏化学公司), 据制造商所述, 具有58.0%至49.5%的乙氧基含量并且充当流变改性剂和粘合剂。
- [0123] 乙烯、甲基丙烯酸酯和固化位点单体弹性体的 Vamac®G 二胺固化的三聚物 (特拉华州威尔明顿杜邦公司)
- [0124] 氢化松香的 Foralyn™ 110 季戊四醇酯 (田纳西州金斯波特伊士曼化工公司)
- [0125] 交联剂:
- [0126] EGDMA: 乙二醇二甲基丙烯酸酯
- [0127] 溶剂:
- [0128] TEX: Texanol™ 酯醇溶剂 (2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯) (田纳西州金斯波特伊士曼化工公司)
- [0129] BCA: 丁基 CARBITOL™ 溶剂 (二乙二醇正丁醚乙酸酯) (密歇根州米德兰陶氏化学公司)
- [0130] 二元酯-3 (DBE-3) (特拉华州威尔明顿杜邦公司)
- [0131] 苯甲酸苄酯
- [0132] 二苄醚
- [0133] 其他有机物:
- [0134] Thixatrol® MAX 酰胺触变胶流变改性剂 (新泽西州海茨敦海名斯特殊化学品公司)
- [0135] Thixatrol® PLUS 酰胺触变胶流变改性剂 (新泽西州海茨敦海名斯特殊化学品公司)
- [0136] Duomeen® TDO 表面活性剂 (伊利诺斯州芝加哥阿克苏诺贝尔表面化学公司)
- [0137] Tween® 20 表面活性剂: 聚氧乙烯山梨糖醇酯, 由制造商表示为具有1,225道尔顿的计算分子量, 假定20个环氧乙烷单元、1个山梨糖醇和1个月桂酸作为主要脂肪酸。(奥德里奇公司)
- [0138] 十二烷基硫酸钠 (SDS) (奥德里奇公司)
- [0139] 其他:
- [0140] 过硫酸铵 (APS) (奥德里奇公司)
- [0141] 实例1
- [0142] BMA/MMA 微凝胶乳液聚合物的合成
- [0143] 如下合成了被指定为结合在可丝网印刷的导电糊料组合物中的微凝胶乳液聚合物。
- [0144] 500mL 圆底烧瓶装备有冷凝器、加料漏斗和带有起泡器的氮气入口。烧瓶置于恒温控制的油浴中并配备有 PTFE/玻璃机械搅拌棒。加入去离子水 (150g) 并加热至 85°C。然后加入 134mg 十二烷基硫酸钠 (SDS) 和 0.44g 7% KH₂PO₄ 溶液 (使用 KOH 中和至 pH 约 7)。在烧杯中分

别制备18.5g甲基丙烯酸正丁酯(BMA)和18.5g甲基丙烯酸甲酯(MMA)连同98mg乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)交联剂(对应于0.264wt%)的单体混合物。(并未在本文所述的任何制备中尝试除去制造商在原样提供的单体中包括的任何抑制剂。)将约10mL的单体混合物加入到烧瓶中,并以314rpm开始搅拌。然后加入0.40g的过硫酸铵(APS)引发剂在水中的5wt%溶液。在继续搅拌和顶部氮气的情况下,在1小时时间内分多个部分加入剩余的单体混合物。加热和搅拌持续总共5.5小时。注意到,存在残留单体和由仅轻微的不透明度指示的低转化率。因此,加入另一等份的0.40g 5wt%APS的,并将温度升至90℃持续另外1.5小时的搅拌混合。此后,停止搅拌,所得到的乳液显现为非常乳状并且具有低的单体气味。乳液通过在干冰中冷冻而凝结,然后在最少的冲洗下过滤,并且最后在保持在约50℃-60℃的烘箱中用部分真空和连续的氮气流干燥,从而形成微凝胶颗粒。

[0145] 实例2

[0146] BMA/MMA/UMA微凝胶乳液聚合物的合成

[0147] 使用与实例1中使用的相同的装置,如下合成了被指定为在可丝网印刷的导电糊料组合物中结合的另一种微凝胶乳液聚合物。

[0148] 加入去离子水(225g)并加热至85℃。然后加入208mg十二烷基硫酸钠(SDS)和0.660g 7%KH₂PO₄溶液(使用KOH中和至pH约7)。在烧杯中分别制备23.75g甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、16.5g甲基丙烯酸甲酯(MMA)和在MMA中的9.94g 25wt%2-(2-氧代-1-咪唑烷基)乙基甲基丙烯酸乙酯(UMA)连同125mg EGDMA交联剂(对应于0.249wt%)的单体混合物。将约40mL的单体混合物加入到烧瓶中。以300rpm开始搅拌。然后加入0.53g的过硫酸铵(APS)引发剂在水中的5wt%溶液。在继续搅拌和在氮气头的情况下,在40min时间内以连续滴落加入剩余的单体混合物。由于反应缓慢进行,在2小时和3.5小时加入另外等份的0.53g 5wt%APS的。在继续搅拌的情况下,加热持续总共5.5小时。保留约10mL,其余部分在铝锅中在环境实验室空气中干燥,并且然后机械破碎,从而形成微凝胶颗粒。

[0149] 实例3

[0150] BzMA微凝胶乳液聚合物的合成

[0151] 如下合成了被指定为结合在可丝网印刷的导电糊料组合物中的微凝胶乳液聚合物。

[0152] 1L圆底烧瓶装备有冷凝器、加料漏斗和带有起泡器的氮气入口。烧瓶置于恒温控制的油浴中并配备有PTFE/玻璃机械搅拌棒。加入去离子水(450g)并加热至85℃。然后加入409mg十二烷基硫酸钠(SDS)和1.32g 7%KH₂PO₄溶液(使用KOH中和至pH约7)。在烧杯中分别制备109.0g甲基丙烯酸苄酯(BzMA)与278mg乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)交联剂(对应于0.255wt%)的单体混合物。将约30mL的单体混合物加入到烧瓶中。搅拌以301rpm开始,然后加入1.20g的过硫酸铵(APS)引发剂在水中的5wt%溶液。将成分在氮气头下以310rpm搅拌,剩余的单体混合物在1.5小时时间内以连续滴落加入。在继续搅拌的情况下,加热持续总共6小时。乳液通过在干冰中冷冻而凝结,然后在最少的冲洗下过滤,并且最后在保持在约37℃的烘箱中在部分真空下用连续的氮气流干燥,从而形成微凝胶颗粒。

[0153] 实例4

[0154] 具有4%交联剂的BMA/MMA/UMA微凝胶乳液聚合物的合成

[0155] 如下合成了被指定为结合在可丝网印刷的导电糊料组合物中的微凝胶乳液聚合

物。

[0156] 3000mL圆底烧瓶装备有冷凝器、热电偶和带有起泡器的氮气入口。烧瓶置于恒温控制的油浴中并配备有PTFE/玻璃机械搅拌器。将去离子水(900g)加入到烧瓶中。然后加入1.10g十二烷基硫酸钠(SDS)和3.51g 7%KH₂PO₄溶液(使用KOH中和至pH约7)。将烧瓶在搅拌下以300rpm加热至85℃。在单独的烧杯中制备126g甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、88g甲基丙烯酸甲酯(MMA)和在MMA中的53g 25wt%2-(2-氧代-1-咪唑烷基)乙基甲基丙烯酸乙酯(UMA)连同11g乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)交联剂(对应于3.96wt%)的单体混合物。(如前所述,并未尝试去除制造商在原样提供的单体中包括的任何抑制剂。)将约80mL的单体混合物加入到圆底烧瓶中并使其平衡10分钟。然后加入溶解在9g水中的0.48g过硫酸铵(APS)引发剂。在继续搅拌和氮气头的情况下,使用注射泵在80分钟时间内递送剩余的单体混合物。将反应物在85℃下再搅拌5小时,之后所得乳液显现为非常乳状并且具有低的单体气味。用牛奶纸过滤乳液以除去凝结剂,然后倒入铝锅中,并在通风橱中风干2天。将所得的片状微凝胶固体通过研钵和研杵或球磨机械粉碎,以提供可以稍后在糊料配制期间容易分散的细粉末。

[0157] 实例5

[0158] 聚合物溶液/分散体的制备

[0159] 为了促进可靠地结合并混合到本文的糊料组合中,各种聚合物或微凝胶通常在合适的溶液或分散体中制备。以下提供了用于生产这些溶液/分散体的代表性方法。

[0160] 500mL容器装备有空气驱动的顶置式搅拌器、氮气吹扫和热电偶。将容器的下半部分置于循环硅油浴中以控制制剂的温度。将适当的溶剂加入到容器中。然后在温和搅拌下将所需量的聚合物树脂或微凝胶(通常呈细粉末的形式)缓慢加入到容器中。加入后,将油浴的温度升高至80℃。允许混合物在80℃下在氮气吹扫下搅拌1至6小时,在此期间,材料溶解以产生聚合物溶液或变得分散。微凝胶通常溶胀并在这些条件下分散但不溶解。最后一个小时在90℃下在增加的搅拌下有益地用于微凝胶制剂,确保颗粒完全溶胀并且良好分散。技术人员将认识到,可以稍微调整在该处理中使用的温度和时间,例如可以使用高达110℃-120℃的温度。

[0161] 表I中列出的溶液或分散体使用上述类型的方法制备,量如所示。制剂P7使用在具有与用于BzMA(实例3)的那些相似的条件和量的方法中生产的i-BMA聚合物制备。制剂P8如实例2中通常所述的进行配制,但使用2wt%的EGDMA交联剂代替0.25wt%。制剂P10的微凝胶用按总单体的重量计约0.06%的APS引发剂水平配制,而其他微凝胶用按重量计约0.18%配制。制剂P11-P14如实例3中通常描述的进行配制,但使用所列出的量的EGDMA。

[0162] 表I

[0163] 聚合物溶液和溶胀的微凝胶悬浮液

[0164]

制剂	聚合物/微凝胶	交联剂 水平 (%)	量 (g)	溶剂	量 (g)
P1	Ethocel® Std 4	--	20	TEX	180
P2	Vamac® G	--	50	BCA	150
P3	Foralyn® 110	--	100	TEX	100
P4	BMA/MMA/UMA (实例 2)	0.25	30	TEX/BCA 1 : 1	170
P5	BzMA (实例 3)	0.25	20	二苄醚	180

[0165]

P6	BMA/MMA (实例 1)	0.25	20	苯甲酸苄酯	180
P7	i-BMA	0.25	20	二苄醚	180
P8	BMA/MMA/UMA	2	50	TEX/BCA 1 : 1	150
P9	BMA/MMA/UMA	4	60	TEX/BCA 1 : 1	140
P10	BMA/MMA/UMA (实例 4)	4	66	TEX/BCA 1 : 1	134
P11	BzMA	0.5	40	二苄醚	270
P12	BzMA	1	50	二苄醚	270
P13	BzMA	2	60	二苄醚	270
P14	BzMA	4	90	二苄醚	270

[0166] 实例6-16

[0167] 对比实例CE1

[0168] 含有聚合物和微凝胶的导电糊料组合物的制备

[0169] 除非另外指明,实例6-16的导电糊料组合物可以使用表II中列出的配方按下列一般方式制备。称量对于每个实例指示的所需量 (g) 的聚合物溶液/分散体(如实例5中制备的并在表I中列出的)、溶剂、触变胶和表面活性剂,然后在合适的混合器中混合以形成有机载体。在大多数情况下,如实例5所述,通过在搅拌下加热至稍微升高的温度并且然后冷却至室温,预先将树脂以指示的浓度预先分散在溶剂中。加入指示量的无机固体,即玻璃料、银粉和玻璃料添加剂,并在混合器中进一步混合以形成糊料组合物。所使用的玻璃料是基于Pb-Te-O的玻璃料,但也可以使用其他加铅的和无铅的玻璃料。由于银粉是糊料组合物的固体的主要部分,因此通常增量地添加,在每次添加后混合以确保更好的润湿。例如,行星式离心Thinky®混合器(从加利福尼亚州拉古纳山Thinky®美国公司(Thinky®USA, Inc., Laguna Hills, CA)可获得)将是合适的。上述混合步骤中的每一个可以在Thinky®混合器中以2000rpm进行30秒。

[0170] 在充分混合之后,在从0至400psi (约2.76MPa) 逐渐增加的压力下将糊料组合物反复地通过具有25μm间隙的三辊研磨机。合适的研磨机是从纽约哈帕克 (Hauppauge, New York) 的Charles Ross and Son公司可获得的。

[0171] 如果在配方中使用多于一种类型的银粉,则优选首先结合具有较小 d_{50} 的银。然后将该样品在结合具有较大 d_{50} 的银粉之前进行辊磨。在添加第二银粉后,用相同的研磨机参数再次研磨最终的糊料组合物。

[0172] 每种糊料组合物的分散度可以根据ASTM标准测试方法D 1210-05 (其由ASTM International[美国材料与试验协会],West Conshohocken[西康舍霍肯],PA[宾夕法尼亚州]公布并通过引用结合在此)使用商业研磨细度(FOG)量具(例如,从精密量具和工具,代顿,俄亥俄州(Precision Gage and Tool,Dayton,Ohio)可获得的量具)来测量。所得数据通常表示为FOG值(表示为X/Y),这意味着所检测到的最大颗粒的尺寸是 $X\mu\text{m}$,并且中值尺寸是 $Y\mu\text{m}$ 。在一个实施例中,本发明的糊料组合物的FOG值通常为20/10或更低,已经发现这些值通常对于良好的可印刷性是足够的。

[0173] 通常,通过根据需要加入少量溶剂在印刷之前调整加工的糊料组合物,以得到适合丝网印刷细线的粘度。使用具有14号转子和6号杯的布氏粘度计(布鲁克菲尔德公司,米德尔伯勒,马萨诸塞州(Brookfield Inc.,Middleboro,MA))可以获得粘度值。典型地,发现约 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ (以10rpm/3分钟测量)的最终粘度产生良好的丝网印刷结果,但是取决于精确的印刷设备和参数,某些变化(例如 $\pm 50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或更高)将是可接受的。

[0174] 表II还列出了配制固体的值,该值可以由包含的银粉、玻璃料和任何玻璃料添加剂的聚集体计算,或通过灰化配制的糊料组合物来测量。

[0175]

表 II
导电糊料组合物

成分	CE-1	实例 6	实例 7	实例 8	实例 9	实例 10	实例 11	实例 12	实例 13	实例 14	实例 15	实例 16
P1	0.2	0.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
P2	0.08	0.08	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
P3	0.765	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
P4	--	0.765	2.855	3.045	2.855	3.045	3.045	--	--	--	--	--
P5	--	--	--	--	--	--	--	3.51	3.425	3.425	--	--
P13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3.38	--
P14	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2.77
表面活性剂	0.25	0.25	0.05	0.05	0.15	0.15	0.25	--	0.055	0.15	0.06	0.06
触变胶	0.31	0.31	0.215	0.355	0.355	0.355	0.355	0.10	0.20	0.30	0.2	0.2
溶剂	2.37	2.11	0.75	1.25	0.75	0.75	0.75	0.82	1.34	0.50	1.1	1.3
玻璃料添加剂	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
玻璃料	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.7	0.7
银 Ag-A	44.9	44.9	44.9	44.9	44.9	44.9	44.9	44.9	44.9	44.9	44.9	44.9
配制的固体 (%)	90.8	90.9	91.5	89.8	90.6	90.2	90.3	90.1	89.4	89.1	90.3	90.3
在 10 rpm 下的粘度 (Pa·s)	302	309	300	297	345	314	317	349	276	332	336	348

[0176] 实例17
[0177] 线扩展表征

[0178] 将实例6-16和对比实例CE1的糊料组合物丝网印刷以使用具有15 μm 乳液厚度和多个35- μm 宽的从三个更宽的母线延伸的指状物的Dynamesh 360/16丝网在六英寸正方形英业达 (Inventec) 多晶硅p型硅晶片上提供导电结构。

[0179] 然后将印刷的糊料组合物例如在150 $^{\circ}\text{C}$ 的强制空气对流烘箱中干燥10分钟,或者通过将印刷的晶片通过具有350 $^{\circ}\text{C}$ 的峰值温度设定点的多区带式炉。干燥后,通过将晶片通过具有合适的峰值温度设定点的多区带式炉来烧制晶片。这种加热使糊料组合物的有机成分被热解或以其他方式除去,并进一步使银粉烧结并附着到下面的硅基底上,从而产生最终导电结构。在一个实施例中,在最热区域中峰值温度设定点可以是885 $^{\circ}\text{C}$ 至930 $^{\circ}\text{C}$,取决于具体的印刷参数和糊料组合物。

[0180] 使用LaserTec H1200共焦显微镜确定导电结构的指状物部分中的线尺寸。使用分步重复程序来获得跨过晶片区域的印刷指状物尺寸的30个测量值。总平均值由30个单独的测量值计算,以获得每个特定测试条件的平均线尺寸。指状物的线尺寸可以在印刷原样的晶片上,在糊料干燥步骤之后,以及在烧制步骤之后获得。对于用实例6和对比实例CE1的糊料组合物在Si晶片上制造的电极,在表III中列出了如由此测量的线扩展行为。

[0181] 表III

[0182] 印刷导电线的线尺寸

[0183]	特性	实例 6	CE1
	粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	309	302
	烧制之前的线宽度 (μm)	44.7	48.1
	烧制之后的线宽度 (μm)	42.4	44.8
	烧制之后的线高度 (μm)	12.2	11.3
	烧制之后的纵横比	0.288	0.252

[0184] 实例18

[0185] 太阳能电池电气表征

[0186] 提供如实例17所述制造的使用正面电极的太阳能电池的电性能。光转换效率的测量使用合适的测试装置,例如伯格 (Berger) 光伏电池测试仪进行表征。测试仪中的Xe弧光灯模拟具有1sun的已知强度的日光并照射电池的正表面。测试仪利用四点接触方法来测量在约400负载电阻设定值下的电流 (I) 和电压 (V) 以确定电池的I-V曲线。填充因数 (FF) 和效率 (Eff) 二者均由I-V曲线计算,归一化为用与行业标准有关的电池获得的相应值。使用可商购的糊料组合物制备全平面的背面电极,例如用于p型导体的Solamet®PV381铝糊料和作为后表面固定银组合物的Solamet®PV502。Solamet®糊料从特拉华州威尔明顿杜邦公司可获得,而PASE-1206糊料从俄罗斯斯塔夫罗波尔摩诺克里斯公司 (Monocrystal, Stavropo, Russia) 可商购。

[0187] 对于每种组合物,在一系列峰值设定点温度下烧制电池。对于使用实例6和12-16的糊料组合物制备的电池,在表IV中列出了在最佳温度下获得的电数据。还提供了用对比实例CE1的糊料组合物 (在两种不同的烧制条件下获得) 制成的电池的数据。

[0188] 表IV

[0189] 光伏电池的在最佳烧制条件下的电气数据

[0190]

特性	CE-1	CE-1	实例 6	实例 12	实例 13	实例 14	实例 15	实例 16
最佳烧制温度 (°C)	915	930	915	930	930	930	915	915
EFF (%)	17.87	17.89	17.94	17.99	17.98	17.93	17.98	17.34
Isc (A)	8.772	8.745	8.808	8.750	8.754	8.742	8.861	8.850
填充因数 (%)	78.64	78.68	78.63	78.92	78.88	78.82	78.85	75.47

[0191]

VOC (V)	0.630	0.633	0.632	0.636	0.635	0.634	0.633	0.631
Rs (Ω)	0.621	0.682	0.642	0.682	0.701	0.684	0.696	0.974

[0192] 实例19

[0193] 线可印刷性表征

[0194] 通过使用具有15μm乳液厚度和以5μm间隔在从40至20μm的宽度范围内的多个指状物的Murakami 360/16可变宽度丝网印刷来确定本发明的糊料组合物分辨细线的能力。可变宽度设计跨过6英寸(约150mm)正方形图案的区域重复四次。将糊料印刷在Si晶片上并根据上述方法进行烧制。使用印刷和烧制的晶片的电致发光图像判断线完整性。如果如通过电致发光图像的目视检查确定的分辨可变宽度图案中的40μm线,则认为糊料能够分辨细线。实例7至11和对比实例CE1的糊料的细线可印刷性结果的总结在表V中详述。

[0195] 表V

[0196] 糊料组合物的细线可印刷性

[0197]

糊料 组合物	线分辨率				
	40 μm	35 μm	30 μm	25 μm	20 μm
CE-1	是	是	否	否	否
实例 7	是	部分的	否	否	否
实例 8	是	部分的	否	否	否
实例 9	是	是	部分的	否	否
实例 10	是	是	部分的	否	否
实例 11	是	是	是	否	否

[0198] 实例20-24

[0199] 含有微凝胶的导电糊料组合物的制备

[0200] 使用与上述实例6-16中所述的那些相似的方法制备含有微凝胶的导电糊料组合物。制备BzMA微凝胶在溶剂(如实例5中制备)或i-BMA中的分散体,并且对于实例21-24与Thixatrol MAX®触变胶和Duomeen TDO®表面活性剂以表VI中所列的比例(g)(以g计的)进一步组合。然后将这种有机载体与含有Ag-A、Pb-Te-O玻璃料和LiRuO₃玻璃料添加剂

的预组合无机物增量地混合以形成糊料组合物。根据需要添加另外的溶剂以获得适用于丝网印刷的粘度。对颗粒分散体进行表征以确定研磨细度。

[0201] 表VI

[0202] 导电糊料组合物

[0203]

成分	实例 20	实例 21	实例 22	实例 23	实例 24
P5 BzMA	3.531	3.551	3.500	2.322	--
P7 i-BMA	--	--	--	--	3.480
分散体中的 wt%微凝胶	15	10	10	15	15
表面活性剂	--	--	0.055	0.085	0.171
触变胶	--	0.103	0.347	0.345	0.096
二苄醚	0.906	0.464	0.884	--	0.707
TEX/BCA (1:1 wt)	--	--	--	1.503	--
玻璃料添加剂	0.037	0.034	0.036	0.036	0.037
玻璃料	0.76	0.769	0.747	0.748	0.748
银 Ag-A	45.068	45.275	45.027	45.074	45.046
溶剂保留	0.329	0.360	0.766	0.401	0.319
FOG ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)	10/2	15/2	20/3	10/2	7/2
在 10 rpm 下的粘度(Pa·s)	248	308	237	178	258
在 50 rpm 下的粘度(Pa·s)	74	94	139	83	86

[0204] 实例25

[0205] 含有微凝胶的导电糊料组合物的丝网印刷

[0206] 使用AMI-Presco (AMI, 北布兰奇, 新泽西州 (AMI, North Branch, NJ)) MSP-485半自动丝网印刷机将实例20-24中制备的糊料组合物丝网印刷到晶体硅晶片的正侧面上。晶片是从台湾台南镇益通光能科技股份有限公司 (E-Ton Solar Tech Corporation, Tainan Township, Taiwan) 获得的, 并被指定用于构造p型光伏电池, 该光伏电池具有硼掺杂的p型基材和产生约65 Ω /平方的表面电阻率的高度磷掺杂的正面发射极。

[0207] 为方便起见, 印刷使用通过用金刚石刀片锯切割大型起始晶片 (例如约156mm×156mm正方形晶片, 约200 μm 厚) 制备的约28mm×28mm“切下的”晶片进行, 除非另外指明。已知这种28mm×28mm电池的电性能受到边缘效应的影响, 该边缘效应通常将整个光伏电池的效率从用全尺寸晶片获得的效率降低多达约1%至3%。常规施用的SiN_x:H减反射涂层 (ARC) 存在于晶片的前 (朝向太阳) 主表面上。

[0208] 导电结构以梳状图案在每个晶片上形成, 该梳状图案包括从母线垂直延伸的18个指状物 (间距约0.20cm)。所使用的印刷丝网在指状物区域中具有约30 μm 宽的开口。

[0209] 示出了每个结构中的指状物区段的一部分的光学显微照片在图2中示出, 表明可以使用实例20-24糊料中的每一种印刷细线。

[0210] 实例26-33

[0211] 含有微凝胶的导电糊料组合物的制备

[0212] 使用与上述实例6-16和20-24中所述的那些相似的方法制备另一系列的含有微凝胶的导电糊料组合物。制备BMA/MMA/UMA或BMA/MMA微凝胶在溶剂(如实例4中制备)中的分散体,除了对于实例32-33,用4.0wt%的EGDMA交联剂代替其他实施例中使用的0.25%制备微凝胶分散体。对于实例28-33,将微凝胶分散体进一步与如所示的表面活性剂和Thixatrol MAX®触变胶以表VII中所列出的比例进一步组合。然后将这种有机载体与含有银粉、玻璃料和LiRuO₃玻璃料添加剂的预组合无机物增量地混合以形成糊料组合物。根据需要添加另外的溶剂以获得适用于丝网印刷的粘度。

[0213] 表VII

[0214] 导电糊料组合物

[0215]

成分	实例 26	实例 27	实例 28	实例 29	实例 30	实例 31	实例 32	实例 33
P4 BMA/MMA/UMA	4.16		3.00	2.335	2.335	2.335	2.35	
P6 BMA/MMA		4.16						2.35
EGDMA (分散体 中的 wt%)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	4.0	4.0
分散体中的 wt%微 凝胶	15	15	15	15	15	15	15	15
Duomeen® TDO			0.05	0.15			0.153	0.153
硬脂酸					0.15			
Tween® 20						0.15		
触变胶			0.35	0.35	0.35	0.35	0.358	0.358
苯甲酸苄酯		1.805						
TEX/BCA (1:1 wt)	0.28							
BCA			2.08	2.08	2.08	2.08	1.935	2.065
玻璃料添加剂	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
玻璃料	0.805	0.805	0.805	0.805	0.805	0.805	0.805	0.805
银 Ag-B		45.0						
银 Ag-A	45.0		45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
配制的固体 (%)	91.16	88.49	89.30	90.2			90.53	90.3
在 10 rpm 下的粘 度 (Pa·s)	281	328	232	232			157	188
在 50 rpm 下的粘 度 (Pa·s)	74	84	76	76			90	96

[0216] 实例34

[0217] 太阳能电池制造和电气表征

[0218] 使用与上述实例25中所列出的那些可比较的方法,将实例26-33的导电糊料组合物丝网印刷在p基材型硅太阳能电池晶片的前P掺杂发射极上,并干燥和烧制以形成导电结构,该导电结构包含母线和从其延伸的多个细线指状物。所得到的太阳能电池使用标准太阳能电池测试装置进行测试,并且发现表现出高的光转换效率。

[0219] 实例35-39

[0220] 含有微凝胶的导电糊料组合物的制备

[0221] 如下表VIII所列,使用上述实例6-16、20-24和26-33中所述的方法制备了一系列含有微凝胶的导电糊料组合物作为实例35-39,量通过重量百分比表示。保留少量溶剂,以允许将粘度调节至适用于丝网印刷的水平。还报告了在所示的两个条件下测量的组合物的粘度。差值是良好的剪切稀化的指示。

[0222] 表VIII

[0223] 导电糊料组合物

[0224]

成分	细节	实例				
		35	36	37	38	39
微凝胶	BMA/MMA/UMA (实例2)	5.71	6.09	5.71	6.09	6.09
表面活性剂	Duomeen® TDO	0.10	0.10	0.30	0.30	0.50
触变胶	Thixatrol® MAX	0.43	0.71	0.71	0.71	0.71
溶剂	BCA	1.50	2.50	1.50	1.50	1.50
玻璃料添加剂	LiRuO ₃	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
玻璃料	基于 Pb-Te-O 的	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
导电金属	Ag-A	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
总计		99.21	100.87	99.69	100.07	100.27
溶剂保留	BCA	0.13	0.18	0.15	0.18	0.11
粘度	10 rpm/3 min	300	297	345	314	317
粘度	50 rpm/6 min	74.8	88.4	97.4	84.2	92.4

[0225] 实例40

[0226] 太阳能电池制造和电气表征

[0227] 将实例35-39的糊料组合物丝网印刷到被指定用于制造p型太阳能电池的硅晶片的正表面上。所有都导致可以烧制以产生用作太阳能电池电极的导电结构的细线(40μm或更窄)的沉积。如此制造的电池表现出高的能量转换效率。

[0228] 实例41-46

[0229] 对比实例CE2

[0230] 含有具有不同交联剂量的微凝胶组合物的导电糊料组合物的制备和测试

[0231] 制备包含用2wt%或4wt%的EGDMA交联剂制成的BMA/MMA/UMA微凝胶的糊料组合

物作为实例41-46,其在表IX中列出。溶剂的量也在这些配制品中变化。

[0232] 实例41-46的糊料组合物用于制备在Solartech多晶硅晶片上制造的光伏电池的正面电极。使用具有Murakami丝网的Microtec半自动丝网印刷机将糊料组合物施用到晶片上,该丝网具有从3个较大母线悬垂的宽度为35 μ m的110根指形线。背面电极使用从俄罗斯斯塔夫罗波尔摩诺克里斯公司可商购的PASE-1206铝基金属化糊料通过丝网印刷全铝后平面形成。印刷后,将沉积的糊料组合物在箱式烘箱中干燥。通过将晶片通过多区分配炉进行烧制,其中峰值设定点温度为885℃-930℃。电池也使用对比实例CE2的糊料组合物制造。烧制后这些电池的电特性如上述实例18所述得到,从而产生也在表IX中所示的数据。

[0233] 表IX

[0234] 导电糊料组合物和电气表征

[0235]

成分	实例						
	CE2	实例 41	实例 42	实例 43	实例 44	实例 45	实例 46
P1	0.4						
P2	0.16						
P3	1.53						
P8		2.6	3.6	4.4	5		
P9						3	4.5
Duomeen® TDO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Thixatrol® MAX	0.65	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
DBE-3	0.96						
TEX	1.7	1	0.5	0.1	0.1	0.8	0.05
BCA	1.54	3	2.5	2.1	1.5	2.8	2.05
玻璃料添加剂	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

[0236]

玻璃料	1.5	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
银 Ag-A	78.79	90	90	90	90	90	90
银 Ag-D	11.12						
配制的固体 (%)	90.59	90.13	89.95	90.19	89.98	90.11	89.92
在 10 rpm 下的粘度 (Pa·s)	438	264	305	319	325	253	271
在 50 rpm 下的粘度 (Pa·s)	126.8	109.2	115.8	99.6	98.6	114.8	84
烧制的线宽度 (μm)	61.8	64.4	76.9	54.7	55.8	54.4	55.5
效率 (%)	17.43	17.54	17.55	17.56	17.45	17.3	17.65
Isc (A)	8.73	8.76	8.75	8.75	8.78	8.77	8.79
Voc (V)	0.626	0.628	0.629	0.628	0.627	0.629	0.628

[0237] 实例47-48

[0238] 对比实例CE3

[0239] 含有多种微凝胶的导电糊料组合物的制备和测试

[0240] 制备含有多种具有不同组成的微凝胶的糊料组合物作为实例47-48,如表X中所列出。

[0241] 表X

[0242] 导电糊料组合物

[0243]

成分	实例 47	实例 48
P4	1.12	1.68
P10	1.44	2.16
Duomeen® TDO	0.32	0.32
Thixatrol® MAX	0.48	0.48
TEX	0.72	0.13
BCA	2.40	1.70
玻璃料添加剂	0.03	0.03
玻璃料	1.8	1.8
银 Ag-C	91.20	91.20
配制的固体 (%)	92.35	91.71

[0244]

在 10 rpm 下的粘度(Pa·s)	249	295
在 50 rpm 下的粘度(Pa·s)	158	124

[0245] 实例47-48的糊料组合物用于使用上述对于实例41-46所述的程序制备在太阳能科技公司(Solar Tech)多晶硅晶片上制造的光伏电池的正面电极,除了在UltraFlex IR带

式炉中进行糊料沉积后干燥。对于对比实例CE3还使用对比实例CE1的另一批次的糊料组合物制造电池。烧制后这些电池的电特性如上述实例41-46所述得到,从而产生表XI中所示的数据。

[0246] 表XI

[0247] 太阳能电池电气表征

特性	实例		
	实例 47	实例 48	CE3
[0248] 效率 (%)	17.99	18.0	17.93
Isc (A)	8.80	8.81	8.80
Voc (V)	0.630	0.631	0.630
FF (%)	79.02	78.86	78.64

[0249] 实例49-51

[0250] 微凝胶导电糊料组合物的制备和测试

[0251] 制备包含BMA/MMA/UMA微凝胶的糊料组合物作为实例49-51。首先,如上述实例2和4所述制造微凝胶乳液聚合物,具有0.25wt%和4wt%的EGDMA交联剂。如实例5中制备这些聚合物在Texanol和BCA溶剂(分别处于15wt%和20wt%聚合物)的1:1混合物中的悬浮液,并且然后与剩余成分以表XII中所列出的量(g)使用上述实例6-16中通常描述的技术组合。

[0252] 表XII

[0253] 导电糊料组合物

成分	实例-49	实例 50	实例 51
BMA/MMA/UMA/EGDMA (4 wt%)	2.35	2.20	1.00
BMA/MMA/UMA/EGDMA (0.25 wt%)	--	0.60	--
Duomeen® TDO	0.153	0.25	0.15
Thixatrol® MAX	0.358	0.329	0.350
[0254] BCA	1.94	1.60	2.80
玻璃料添加剂	0.35	0.35	0.17
玻璃料	0.805	0.805	0.72
银 Ag-A	45.0	45.0	33.75
银 Ag-C	--	--	11.25
计算的配制的固体 (%)	90.52	90.2	91.6

[0255] 使用上述实例25中所列出的方法将实例49-51的糊料组合物丝网印刷在单晶硅晶片上。发现实例49和50的糊料组合物表现出优异的剪切稀化流变行为,并且通过具有30μm宽线开口的丝网容易地进行丝网印刷,产生在印刷之后但是在烧制之前分别约38和40μm宽度的良好质量的窄的沉积迹线。具有较低微凝胶含量的实例51糊料组合物仅在较小程度上显示出剪切稀化,并且更难以印刷,产生显示出一些线断裂的沉积线。

[0256] 尽管已相当充分详细地描述了本发明,但将要理解的是这种细节不必严格地遵守,相反本领域技术人员可想到所有落入如由所附权利要求限定的本发明范围内的其他的变化和修改。

[0257] 凡在此列举或确定某一数值范围之处,该范围包括其端点以及位于该范围内的所有单独的整数和分数,并且还包括由其中这些端点和内部整数及分数的所有各种可能组合形成的每一个较窄范围以在相同程度的所述范围内形成更大数值群的子群,如同明确给出了这些较窄范围中的每一个一样。当数值范围在此被描述为大于指定值时,该范围仍然是有限的并且被如在此所述的本发明的上下文内切实可行的值限定其上限。当数值范围在此被描述为小于指定值时,该范围仍然被非零值限定其下限。

[0258] 在本说明书中,除非在使用情形下另外明确指明或相反指示,在本发明主题的实施例被论述或描述为包含、包括、含有、具有某些特征或要素、由某些特征或要素组成或由某些特征或要素构成时,除了明确论述或描述的那些以外的一个或多个特征或要素也可存在于该实施例中。然而,本发明主题的替代实施例可被论述或描述为基本上由某些特征或要素组成,其中将实质改变操作原理或实施例的区别特性的实施例特征或要素在此不存在。本发明主题的另一个替代实施例可被论述或描述为由某些特征或要素组成,在该实施例中或在其非本质变型中,仅存在所具体论述或描述的特征或要素。另外,术语“包含/包括”旨在包括由术语“基本上由…组成”和“由…组成”涵盖的实例。相似地,术语“基本上由…组成”旨在包括由术语“由…组成”涵盖的实例。

[0259] 应当理解的是,在一些情况下,通过参考用于生产聚合物的单体或其量来描述聚合物(包括以微凝胶制备的聚合物)。尽管此类描述可能不包括用于描述最终聚合物的具体命名或可能不含以方法限定产品的术语,但对单体和量的任何此类提及应被解释为是指聚合物包含那些单体(即那些单体的共聚单元)或单体的量、以及其相应的聚合物和组合物。

[0260] 当量、浓度、或者其他值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值给出时,这应当被理解为具体披露了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任一配对所形成的所有范围,而不论该范围是否被单独披露。当在此描述数值范围时,除非另行说明,该范围旨在包括其端点,以及该范围中的所有整数与分数。不旨在将本发明的范围限制为限定范围时描述的具体值。

[0261] 在本说明书中,除非在使用背景下另外明确指明或相反指示,

[0262] (a) 在此所述的量、尺寸、范围、制剂、参数以及其他数量和特征,尤其是当由术语“约”修饰时,可以但不必是精确的,并且还可接近和/或大于或小于(如所希望的)所述值,以反映公差、转换因子、四舍五入、测量误差等,并且将在指定值之外的在本发明上下文中具有与指定值等效功能和/或操作的那些值包括在所述指定值内;以及

[0263] (b) 所有份数、百分比或比率的数量都以按重量计的份数、百分比或比率给出;所述的按重量计的份数、百分比或比率可以或可以不总计达100。

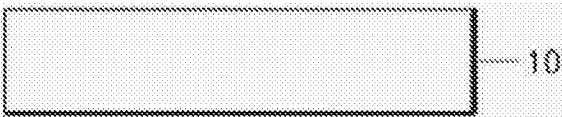


图1A

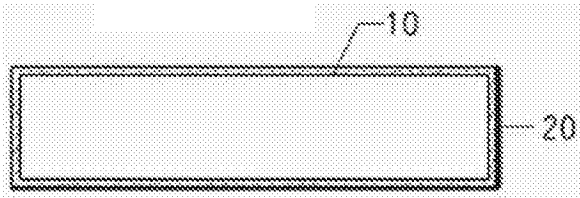


图1B

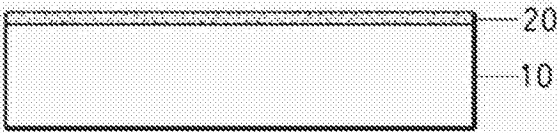


图1C

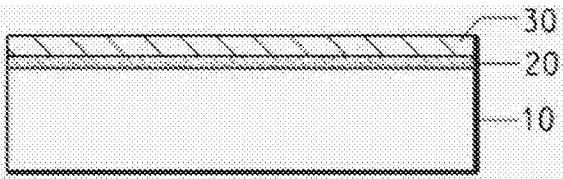


图1D

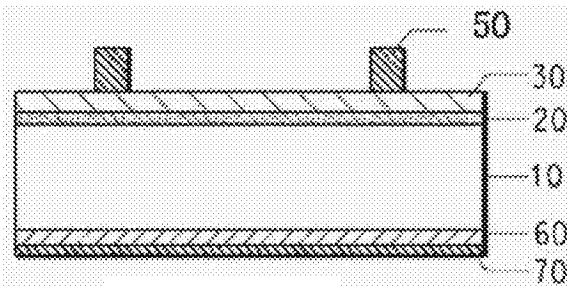


图1E

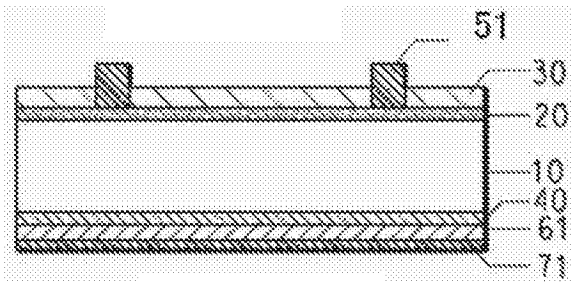


图1F

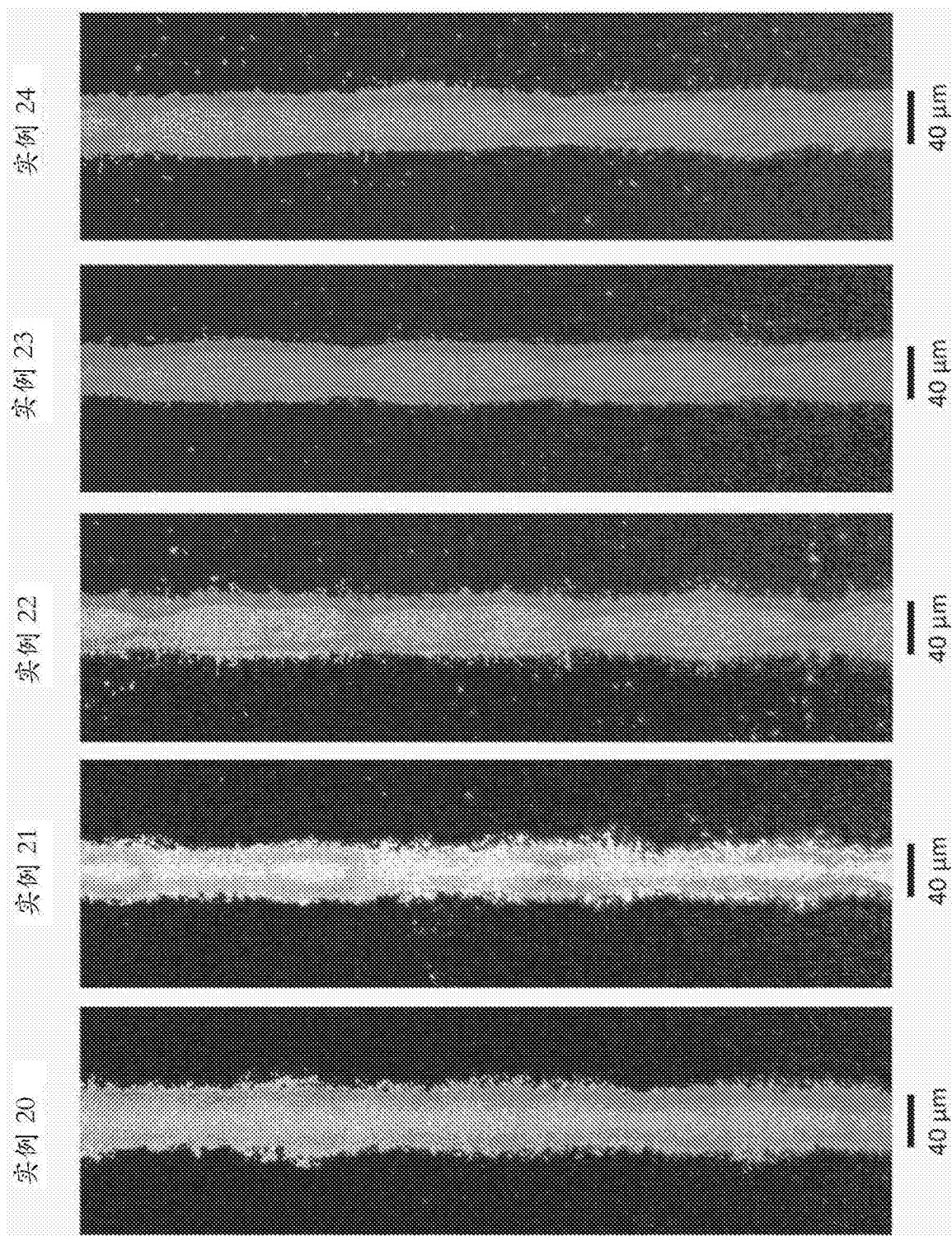


图2