



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011101492/28, 09.06.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.06.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.06.2008 EP 08158506.9

(43) Дата публикации заявки: 27.07.2012 Бюл. № 21

(45) Опубликовано: 27.01.2014 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2007144322 A1, 21.12.2007. EP 1833099
A2, 12.09.2007. RU 2218680 C2, 10.12.2003. RU
2303831 C2, 27.07.2007.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 18.01.2011

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/057103 (09.06.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/153192 (23.12.2009)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, ООО "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", пат.пов. В.П. Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

ЛОХТМАН Рене (DE),
ВАГНЕР Норберт (DE),
КАЧУН Юрген (DE),
ПФИСТЕР Юрген (DE),
ЛЕМАНН Удо (DE)

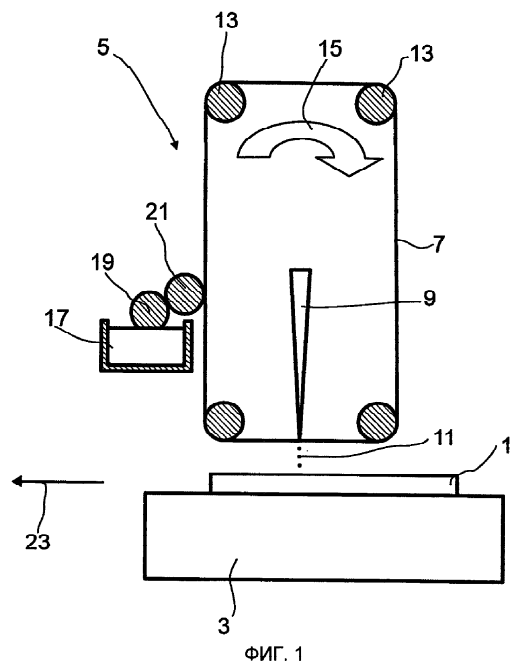
(73) Патентообладатель(и):
БАСФ СЕ (DE)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение касается способа изготовления электродов для солнечных батарей, в котором электрод выполнен в виде электропроводящего слоя на основе (1) для солнечных батарей, на первом этапе с носителя (7) на основу (1) переносят дисперсию, содержащую электропроводящие частицы, посредством облучения дисперсии лазером (9), а на втором этапе сушат и/или

отверждают перенесенную на основу (1) дисперсию в целях образования электропроводящего слоя. Способ изготовления электродов для солнечных батарей согласно изобретению позволяет формировать электропроводящий слой с очень тонкой структурой, реализуется простым образом, без использования больших количеств экологически вредных веществ. 16 з.п. ф-лы, 1 ил.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011101492/28, 09.06.2009**

(24) Effective date for property rights:
09.06.2009

Priority:

(30) Convention priority:
18.06.2008 EP 08158506.9

(43) Application published: **27.07.2012 Bull. 21**

(45) Date of publication: **27.01.2014 Bull. 3**

(85) Commencement of national phase: **18.01.2011**

(86) PCT application:
EP 2009/057103 (09.06.2009)

(87) PCT publication:
WO 2009/153192 (23.12.2009)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, OOO "Patentnye
poverennye Kvashnin, Sapel'nikov i partnery",
pat.pov. V.P. Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**LOKhTMAN Rene (DE),
VAGNER Norbert (DE),
KACHUN Jurgen (DE),
PFISTER Jurgen (DE),
LEMANN Udo (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

(54) METHOD OF MAKING ELECTRODES FOR SOLAR BATTERIES

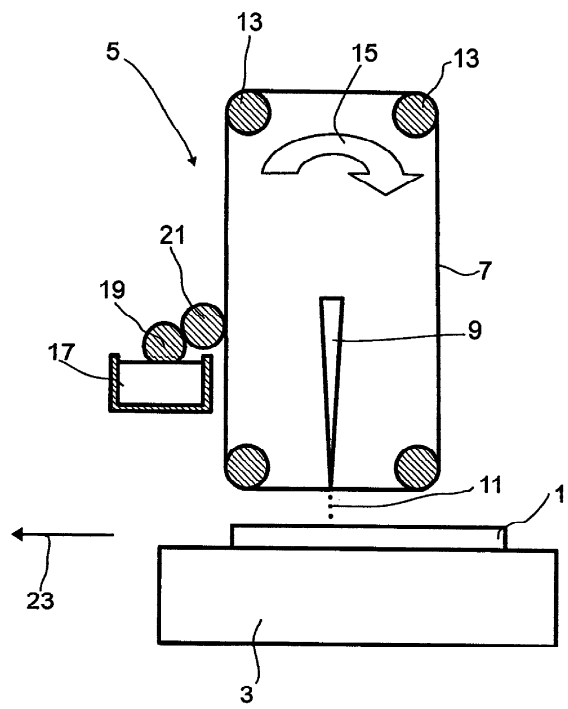
(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: electrode is in form of an electroconductive layer on a base (1) for solar batteries; the first step involves transferring from a carrier (7) to the base (1) a dispersion containing electroconductive particles by irradiating the dispersion with a laser (9); the second step involves drying and/or curing the dispersion transferred to the base (1) in order to form an electroconductive layer.

EFFECT: method of making electrodes for solar batteries according to the invention enables to form an electroconductive layer with a very thin structure, using a simple method without using large amounts of environmentally hazardous substances.

17 cl, 1 dwg



ФИГ. 1

Изобретение касается способа изготовления электродов для солнечных батарей, в котором электрод изготовлен как электропроводящий слой на основе для солнечных батарей.

В общем случае солнечные батареи включают в себя полупроводниковую основу с рядом р- и п- легированных участков, совместно формирующих разность потенциалов и напряжение в случае воздействия на них солнечного света. Чтобы иметь возможность отводить это напряжение, на поверхности полупроводниковой основы наносят электроды. При этом, в общем случае, электроды размещают методом трафаретной печати. Изготовление электродов методом трафаретной печати описано, например, в европейской заявке EP-A 1911584, в заявке США US-A 2007/0187652 или в патенте США US 4,375,007.

В качестве альтернативы, например, в международной заявке WO 2008/021782 опубликован способ, при котором на полупроводниковом материале сначала наносят металлический слой, методом струйной печати наносят защитный лак, закрывающий участки, которые должны формировать структуру электрода, а затем травлением удаляют участки без покрытия. Затем защитный лак также удаляют.

В европейской заявке EP-A 1833099 описан способ создания контактных отверстий в пассивирующем слое на полупроводниковой основе, например, с помощью систем с использованием лазера. После создания контактных отверстий с помощью метода металлизации с непосредственным формированием изображения в контактные отверстия вводят металл. В качестве методов металлизации с непосредственным формированием изображения указаны, например, метод струйной печати или метод экструзии. В заключение на ранее осажденный материал контакта и между контактными отверстиями наносят материал с высокой проводимостью.

Из заявки на патент Германии DE-A 102006033887 известен способ нанесения электропроводящего слоя на основу, в котором на основу с передаточной пленки переносят слой, содержащий электропроводящий полимер.

Недостаток способов печати и тиснения, известных на нынешнем техническом уровне, состоит, во-первых, в том, что разрешение печати, в частности, при трафаретной печати (шелкографии), ограничено, а также в том, что нанести печатью проводящие дорожки шириной менее 120 мкм невозможно. Для эффективной выработки электроэнергии с помощью солнечных батарей, однако, требуется максимально возможная используемая поверхность, в силу чего желательно также печатать токопроводящие структуры меньших размеров.

Еще один недостаток способов печати и тиснения состоит в том, что они не осуществляются бесконтактным методом, и основа может разрушиться из-за прикладываемого давления ввиду контакта, например, с трафаретом и ракелем. При использовании бесконтактного метода давление на основу отсутствует, так что опасность разрыва основы существенно уменьшается. Бесконтактные методы, известные на нынешнем техническом уровне, представляют собой в общем случае методы травления, которые имеют недостаток, состоящий в том, что для травления и последующего удаления покровного лака приходится использовать кислоты и щелочи. Кроме того, трудоемкий процесс приходится осуществлять в несколько этапов.

Задача изобретения состоит в том, чтобы представить способ изготовления электродов для солнечных батарей, при котором электрод выполнен в виде электропроводящего слоя, при этом такой способ позволяет формировать также электропроводящий слой с очень тонкой структурой, и реализовать его можно

простым образом, без использования больших количеств экологически вредных веществ.

Эту задачу решают с помощью способа изготовления электродов для солнечных батарей, в котором электрод изготовлен как электропроводящий слой на основе для

а) перенос дисперсии, содержащей электропроводящие частицы, с носителя на основу путем облучения дисперсии лазером,

б) по меньшей мере, частичную сушку и/или затвердевание перенесенной на основу дисперсии в целях формирования электропроводящего слоя,

В качестве основы для солнечной батареи, на которую наносят электропроводящий слой, можно использовать, например, все жесткие или гибкие основы, пригодные для изготовления солнечных батарей. Подходящие основы - это, например, монокристаллический, мульткристаллический или аморфный кремний, полупроводники класса III-V, например, GaAs, GaSb, GaInP, GaInP/GaAs, GaAs/Ge, или полупроводники класса II-VI, например, CdTe, или полупроводники класса I-III-VI, например, CuInS₂, CuGaSe₂, либо же таковые с общей формулой ABC₂, причем А - это медь, серебро, золото, В - алюминий, галлий или индий, а С - сера, селен или теллур.

Кроме того, можно также применять все жесткие или гибкие основы, которые покрыты вышеназванными полупроводниковыми материалами. В качестве примеров подобных жестких или гибких основ можно указать стеклянные или полимерные пленки.

На первом этапе с носителя на основу переносят дисперсию, которая содержит электропроводящие частицы. Этот перенос осуществляют путем облучения находящейся на носителе дисперсии лазером.

Электропроводящий слой, который переносят на основу, может быть сплошным или структурированным. Посредством переноса дисперсии с помощью лазера можно также создавать очень тонкие структуры, например, размером менее 120 мкм, предпочтительно - менее 100 мкм, в особенности - менее 80 мкм. Эти значения относятся, прежде всего, к ширине отдельных дорожек.

Прежде чем произойдет перенос дисперсии, в которой содержатся электропроводящие частицы, предпочтительно нанести ее на всю поверхность носителя. В качестве альтернативы, разумеется, также возможно структурированное нанесение дисперсии на носитель. Предпочтителен, однако, сплошной слой дисперсии.

В качестве носителей можно использовать все прозрачные для данного лазерного излучения материалы, например, пластмассу или стекло. Так, например, при использовании инфракрасных лазеров можно применять пленки из полиолефинов, полиэтилентерефталатов, полиимидные, полиамидные пленки, пленки из полиэтиленнафталата, полистироловые пленки или стекло.

Носитель может быть как жестким, так и гибким. Также носитель может иметь форму рукава или бесконечной пленки, гильзы или плоской пластины.

Надлежащие источники лазерного излучения для формирования луча являются коммерчески доступными. В принципе, можно применять все источники лазерного излучения. Подобные источники лазерного излучения - это, например, газовые, волоконные, твердотельные, диодные или эксимерные лазеры с пульсирующим или непрерывным режимом излучения. В каждом случае их можно применять постольку, поскольку конкретный носитель прозрачен для лазерного излучения, а дисперсия, содержащая электропроводящие частицы, и нанесенная на носитель, поглощает лазерное излучение в степени, достаточной для создания в электропроводящем слое

кавитационного пузырька путем преобразования энергии света в тепловую энергию.

В качестве источников лазерного излучения предпочтительно применять пульсирующие или непрерывно излучающие (cw) инфракрасные лазеры, например, неодимовые лазеры с иттриево-алюминиевым гранатом (Nd:YAG), иттербиевые лазеры с иттриево-алюминиевым гранатом (Yb:YAG), волоконно-оптические или диодные лазеры. Они недороги и обладают высокой мощностью. Особо предпочтительны непрерывно излучающие (cw) инфракрасные лазеры. В зависимости от показателей поглощения дисперсии, содержащей электропроводящие частицы, можно также применять и лазеры, длины волн которых располагаются в видимом или в ультрафиолетовом диапазонах частот. Для этого пригодны, например, аргоновые лазеры, гелиево-неоновые лазеры инфракрасные твердотельные лазеры с умножением частоты или эксимерные лазеры, как то: аргонново-фторовые, криптоново-фторовые, ксеноново-хлорные лазеры или ксеноново-фторовые лазеры. В зависимости от источника лазерного излучения, мощности лазера и применяемой оптики и модуляторов диаметр фокуса лазерного луча находится в пределах от 1 до 100 мкм.

Длина волны луча, испускаемого лазером, предпочтительно находится в пределах от 150 до 10600 нм, в особенности - в пределах от 600 до 10600 нм.

Для создания структуры электропроводящего слоя можно также разместить на оптическом пути лазера шаблон (маску) или применить известный специалисту способ создания изображений.

В предпочтительной форме исполнения желательные части помещенной на носитель дисперсии, содержащей электропроводящие частицы, переносят с помощью лазера, сфокусированного на дисперсии, на основу.

Для реализации способа согласно изобретению можно перемещать луч лазера, и/или носитель, и/или основу. Лазерный луч можно перемещать, например, с помощью известной специалисту оптической системы с вращающимися зеркалами. Носитель можно выполнить, например, в виде вращающейся бесконечной пленки, которую непрерывно покрывают дисперсиями, содержащими электропроводящие частицы. Основу можно перемещать, например, с помощью подвижного в двух направлениях стола (двухкоординатного стола) или как бесконечную пленку с устройством сматывания и намотки.

Дисперсия, которую переносят с носителя на основу, в общем случае содержит электропроводящие частицы в матричном материале. Электропроводящие частицы могут представлять собой частицы произвольной геометрической формы, изготовленные из любого электропроводящего материала, из смесей различных электропроводящих материалов, или же из смесей электропроводящих материалов и материалов, не обладающих электропроводностью. Надлежащие электропроводящие материалы - это, например, углерод в форме сажи, графита, графена или углеродных нанотрубочек, электропроводящие комплексные соединения металлов или металлы. Предпочтительны никель, медь, серебро, золото, алюминий, титан, палладий, платина, а также их сплавы или смеси металлов, которые содержат, по меньшей мере, один из этих металлов. Особо предпочтительны алюминий, медь, никель, серебро, титан, углерод, а также их смеси.

Целесообразно, чтобы средний размер электропроводящих частиц составлял 0,001-100 мкм, предпочтительно 0,002-50 мкм, а особенно предпочтительно - 0,005-15 мкм. Средний диаметр частиц можно определить, например, методом лазерной дифракции на приборе Microtrac X100. Распределение частиц по диаметру зависит от способа их производства. Обычно у распределения по диаметру есть только один максимум,

однако, возможно также наличие нескольких максимумов. Для достижения особо плотной упаковки частиц предпочтительно применять частицы разного диаметра. Так, например, частицы со средним диаметром более 1 мкм можно смешивать с наночастицами со средним диаметром менее 100 нм.

Поверхность электропроводящих частиц может, по меньшей мере, частично снабжена покрытием ("Coating"). Возможно применение покрытий неорганической или органической природы. Неорганические покрытия - это, например, SiO_2 . Само собой разумеется, что электропроводящая частица также может быть покрыта металлом или оксидом металла. Металл также может быть представлен частично в окисленной форме.

Если электропроводящие частицы образованы двумя или более различными металлами, то это можно реализовать смешением этих металлов. Особо предпочтительно, если металлы выбраны из группы, состоящей из алюминия, серебра, меди, никеля, титана, платины и палладия.

Электропроводящие частицы могут, однако, также включать в себя первый металл и второй металл, причем второй металл представляет собой сплав (с первым металлом или одним или несколькими другими металлами), или же электропроводящие частицы могут содержать два различных сплава.

Помимо выбора электропроводящих частиц как таковых, влияние на свойства дисперсии после покрытия оказывает также форма частиц. В отношении формы возможны различные известные специалисту варианты. Форма электропроводящих частиц может, например, быть игольчатой, цилиндрической, пластинчатой или шарообразной. Эти названия форм частиц представляют собой идеализированные описания, а реальная форма, например, ввиду условий производства, может в большей или меньшей степени отклоняться от этих описаний. Так, например, каплевидные частицы представляют собой в рамках настоящего изобретения реальное отклонение от идеализированной шарообразной формы.

Электропроводящие частицы различной формы имеются в коммерческой продаже.

Если применяют смеси электропроводящих частиц, то отдельные компоненты смеси могут также представлять собой частицы различных форм и/или размеров. Также возможно применение смесей электропроводящих частиц одного сорта, но с различными формами и/или размерами частиц. В случае различных форм и/или размеров частиц также предпочтительны металлы алюминий, серебро, медь, никель, титан, платина и палладий, а также углерод.

Если применяют смеси форм частиц, то предпочтительны смеси шарообразных частиц с пластинчатыми частицами. В одном из вариантов исполнения используют, например, шарообразные частицы серебряного порошка в смеси с пластинчатыми частицами серебра и/или частицами углерода другой геометрической формы. В альтернативной форме исполнения шарообразные частицы серебра сочетают с пластинчатыми алюминиевыми частицами.

Как уже указано выше, электропроводящие частицы можно добавлять в дисперсию в форме порошка. Такие порошки, например металлические порошки, представляют собой обычный коммерческий товар, а также их легко изготовить посредством известных способов, например, путем электролитического осаждения или химического восстановления из растворов солей металлов или же восстановлением оксидного порошка с помощью, например, водорода, распылением или сопловым напылением металлического расплава, в особенности в охлаждающих средах, например, в воде или в газах. Предпочтительны распыление в газах или в воде, а также восстановление

оксидов металлов. Металлические порошки с предпочтительным размером зерна можно также изготавливать путем размола более грубых металлических порошков. Для этого можно использовать, например, шаровую мельницу.

Электропроводящие частицы пластинчатой формы можно получать, оптимизируя условия производственного процесса, или же путем последующей механической обработки во вращающейся шаровой мельнице.

Относительной общей массы высушенного покрытия доля электропроводящих частиц находится в пределах от 20 до 98 вес.%. Предпочтительный диапазон доли электропроводящих частиц составляет от 30 до 95 вес.% относительно общей массы высушенного покрытия.

В качестве матричного материала можно использовать, например, вяжущие агенты с аффинной к пигментам якорной группой, натуральные и синтетические полимеры и их производные, натуральные смолы, а также синтетические смолы и их производные, натуральный каучук, синтетический каучук, белки, производные целлюлозы, высыхающие и не высыхающие масла и им подобные. Эти материалы могут - но не обязаны - обладать способностью к химическому или физическому отверждению, например, отверждению на воздухе, под воздействием излучения или температуры.

Матричный материал предпочтительно представляет собой полимер или смесь полимеров.

Предпочтительные в качестве матричного материала полимеры - это акрилонитрил-бутадиен-стирол (ABS), акрилонитрил-стиролакрилат (ASA), акрилированные акрилаты, алкидные смолы, алкилвинилацетаты, сополимеры алкиленвинилацетата, в особенности метиленвинилацетат, этиленвинилацетат, бутиленвинилацетат; сополимеры алкиленвинилхлорида; аминосмолы; альдегидные и кетоновые смолы; целлюлоза и производные целлюлозы, в особенности гидроксипропилцеллюлоза, эфиры целлюлозы, как то: ацетаты, пропионаты, бутираты целлюлозы, карбоксипропилцеллюлозы, нитрат целлюлозы, этилцеллюлоза, метилцеллюлоза, эпоксиакрилаты; эпоксидные смолы, модифицированные эпоксидные смолы, например, бифункциональные или полифункциональные смолы на основе бисфенола А или бисфенола F, эпоксидные смолы Novolak, бромированные эпоксидные смолы, циклоалифатические эпоксидные смолы, алифатические эпоксидные смолы, глицидилэфиры, винилэфиры, сополимеры этилена и акриловой кислоты; углеводородные смолы, MABS (метилметакрилатный ABS полимер); меламиновые смолы, сополимеризаты ангидрида малеиновой кислоты; метакрилаты, натуральный каучук, синтетический каучук; хлорный каучук; натуральные смолы, колофониевые смолы; шеллак; фенольные смолы; полиэстер, полиэфирные смолы, например, фенилэфирные смолы; полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиамиды, полиимиды, полианилины, полипирролы, полибутилентерефталат (PBT), поликарбонат (например, Makrolon[®] производства Bayer AG); полиэстеракрилаты, полиэфиракрилаты, полиэтилен, полиэтилентеиофены; полиэтиленнафталаты; полибутилентерефталат (ПЭТ), полибутилентерефталат-гликоль (ПЭТГ, PETG), полипропилен; полиметилметакрилат (PMMA); полифениленоксид (PPO); полистиролы (PS), политетрафторэтилен (ПТФЭ, PTFE); политетрагидрофуран; простые полиэфиры (например, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль), соединения поливинила, в частности, поливинилхлорид (PVC), сополимеры PVC, поливинилиденхлорид (PVdC), поливинилацетат, а также его сополимеры, поливиниловый спирт, при необходимости частично гидролизированный, поливинилацетаты, поливинилпирролидон, поливиниловые эфиры,

поливинилакрилаты и поливинилметакрилаты в растворе и в виде дисперсии, а также их сополимеры, эфиры полиакриловой кислоты и сополимеры полистирола, полистирол (модифицированный по ударной вязкости или без таковой модификации); полиуретаны без поперечной сшивки или со сшивкой изоцианатами;

5 полиуретанакрилаты; сополимеры стирола и акрила; блок-сополимеры стирола и бутадиена (например, Styroflex[®] или Styrolux[®] производства BASF AG, K-Resin[™] производства фирмы CPC); белки, как, например, казеин; стирол-изопрен-стирольный блоксополимер (SIS). Кроме того, матричный материал может быть образован двумя

10 или несколькими полимерами.

В качестве матричного материала особо предпочтительны такие полимеры как акрилаты, акрилатные смолы, производные целлюлозы, как то: простые эфиры целлюлозы, например, метил целлюлозы, этилцеллюлозы, или сложные эфиры целлюлозы, метакрилаты, метакрилатные смолы, меламин и аминные смолы,

15 полиалкилены, полиимиды, эпоксидные смолы, модифицированные эпоксидные смолы, простые поливинилэфиры, фенольные смолы, полиуретаны, сложные полиэфиры, поливинилацетаты, поливинилацетаты, поливиниловые спирты, полистиролы, сополимеры полистирола, полистиролакрилаты, блоксополимеры

20 стирола и бутадиена, сополимеры алкиленвинилацетатов и винилхлорида, полиамиды, а также их сополимеры.

Доля органического связующего компонента составляет 0,01-60 вес.% относительно общей массы сухого покрытия. Предпочтительно, чтобы эта доля составляла от 0,1 до 45 вес.%, более предпочтительно - от 0,5 до 35 вес.%.

25

Дисперсия, содержащая электропроводящие частицы, может дополнительно включать в себя стеклянную фритту. Целесообразно, чтобы доля стеклянной фритты в сухом покрытии находилась в пределах от 0,1 до 15 вес.%, предпочтительно 0,5-10 вес.%, а особо предпочтительно 1-5 вес.%. Стекло, применяемое для стеклянной

30 фритты, в общем случае характеризуется температурой размягчения, находящейся в пределах от 450 до 550°C.

Стеклянная фритта, добавляемая к дисперсии, может содержать оксиды щелочных металлов, например, Na₂O, K₂O, Li₂O, оксиды щелочноземельных металлов, например, MgO, CaO, SrO или BaO, или оксиды других металлов, например B₂O₃,

35 Bi₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, ZnO, TiO₂, ZrO₂, PbO, AgO или WO₃. При этом оксиды в каждом случае могут содержаться в стеклянной фритте по отдельности или в виде смеси двух или нескольких оксидов. Если стеклянная фритта содержит два или более оксида в виде смеси, то в этой смеси возможно любое соотношение отдельных оксидов.

Для обеспечения возможности нанести дисперсию, содержащую электропроводящие частицы и матричный материал, на носитель, в дисперсию также можно добавлять растворитель или смесь растворителей, чтобы задать вязкость дисперсии, подходящую для конкретного способа нанесения. Надлежащие растворители - это, например, алифатические и ароматические углеводороды

45 (например, н-октан, циклогексан, толуол, ксилол), спирты (например, метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, 1-бутанол, 2-бутанол, амиловый спирт), многоатомные спирты, например, глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль, неопентилгликоль, сложные алкиловые эфиры (например, метилацетат, этилацетат, пропилацетат, бутилацетат, изобутилацетат, изопропилацетат, 2,2,4-триметил-1,3-

50 пентандиол-моноизобутират), алкоксиспирты (например, метоксипропанол, метоксибутанол, этоксипропанол), алкилбензолы (например, этилбензол, изопропилбензол), бутилгликоль, бутилдигликоль, алкилгликоляцетаты (например,

бутилглицольацетат, бутилдиглицольацетат, пропиленглицоль-метилэфирацетат),
 диацетоновый спирт, диглицольдиалкиловые эфиры, диглицольмоноалкиловые эфиры,
 дипропиленглицольдиалкиловые эфиры, дипропиленглицольмоноалкиловые эфиры,
 диглицоль-алкилэфирацетаты, дипропиленглицольалкилэфирацетаты, диоксан,
 дипропиленглицоль и дипропиленглицольевый эфир, диэтилен гликоль и
 диэтиленглицольевый эфир, DBE (двухосновные сложные эфиры), простые эфиры
 (например, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран), этиленхлорид, этиленглицоль,
 этиленглицольацетат, этиленглицольдиметиловый эфир, крезол, лактоны (например,
 бутиролактон), кетоны (например, ацетон, 2-бутанон, циклогексанон, метилэтилкетон
 (МЕК), метилизобутилкетон (МИБК)), метилдиглицоль, метилхлорид,
 метилглицольацетат, метилфенол (орто-, мета-, паракрезол),
 пирролидоны (например, N-метил-2-пирролидон), пропиленглицоль,
 пропиленкарбонат, тетрахлоруглерод, толуол, триметилпропан (ТМР),
 ароматические углеводороды и их смеси, алифатические углеводороды и их смеси,
 спиртовые монотерпены (как, например, терпинеол), вода, а также смеси двух или
 нескольких из этих растворителей.

Предпочтительные растворители - это спирты (например, этанол, 1-пропанол, 2-
 пропанол, бутанол), алкоксиспирты (например, метоксипропанол, этоксипропанол,
 бутилглицоль, бутилдиглицоль), бутиролактон, диглицольдиалкиловые эфиры,
 диглицольмоноалкиловые эфиры, дипропиленглицольдиалкиловые эфиры,
 дипропиленглицольмоноалкиловые эфиры, сложные эфиры (например, этилацетат,
 бутилацетат, бутилглицольацетат, бутилдиглицольацетат, диглицоль-
 алкилэфирацетаты, дипропиленглицоль-алкилэфирацетаты, DBE, пропиленглицоль-
 метилэфирацетат, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол-моноизобутират), простые эфиры
 (например, тетрагидрофуран, диоксан), многоатомные спирты, как то: глицерин,
 этиленглицоль, пропиленглицоль, неопентилглицоль, кетоны (например, ацетон,
 метилэтилкетон, метил-изобутилкетон, циклогексанон), углеводороды (например,
 циклогексан, этилбензол, толуол, ксилол), N-метил-2-пирролидон, вода, а также смеси
 этих растворителей.

В случае жидких матричных материалов необходимую в каждом случае вязкость в
 качестве альтернативы можно также задавать, регулируя температуру при нанесении,
 или же задавая сочетание растворителя и температуры.

Кроме того, дисперсия может содержать компонент-диспергатор. Он состоит из
 одного или нескольких диспергирующих агентов.

В принципе, можно использовать все диспергирующие агенты, известные
 специалисту для применения в дисперсиях и описанные на нынешнем техническом
 уровне. Предпочтительные диспергирующие агенты - это поверхностно-активные
 вещества (ПАВ) или смеси ПАВ, например, анионные, катионные, амфотерные или
 неионные ПАВ. Катионные и анионные ПАВ описаны, например, в "Encyclopedia of
 Polymer Science and Technology", J. Wiley & Sons (1966), том 5, стр.816-818, и в "Emulsion
 Polymerisation and Emulsion Polymers", Herausgeber P. Lovell и M. El-Asser, Verlag Wiley
 & Sons (1997), стр 224-226. Также в качестве диспергаторов можно применять
 известные специалисту полимеры с якорными группами, аффинными к пигментам.

Диспергирующее средство можно применять в количестве, составляющем 0,01-50
 вес.% от общей массы дисперсии. Предпочтительно, чтобы эта доля составляла от 0,1
 до 25 вес.%, особо предпочтительно - от 0,2 до 10 вес.%.

Также возможно применение прочих добавок, как то: тиксотропных агентов,
 например, кремниевой кислоты, силикатов, как, например, аэросила или бентонита

или органических тиксотропных агентов и загустителей, как, например, полиакриловой кислоты, полиуретанов, гидрированного касторового масла, красителей, жирных кислот, амидов жирных кислот, пластификаторов, смачивающих агентов, пеногасителей, средств, способствующих скольжению, сушащих агентов, агентов сшивки, фотоинициаторов, комплексообразователей, восков, пигментов, электропроводящих полимерных частиц.

Доля наполнителей и добавок предпочтительно составляет 0,01-50 вес.% относительно общей массы сухого покрытия. Более предпочтительны значения от 0,1 до 30 вес.%, особо предпочтительны - от 0,3 до 20 вес.%.

Если в дисперсии на носителе электропроводящие частицы сами поглощают энергию источника, например, лазера, в недостаточной степени, в дисперсию можно добавить поглотители. В зависимости от применяемого источника лазерного излучения может потребоваться выбирать различные поглотители или же смеси поглотителей, которые эффективно поглощают лазерное излучение. При этом либо добавляют поглотитель в дисперсию, либо между носителем и дисперсией наносят дополнительный отдельный поглощающий слой, который содержит поглотитель. В последнем случае происходит локальное поглощение энергии в поглощающем слое и перенос ее на дисперсию посредством теплопередачи.

Надлежащие вещества - поглотители лазерного излучения обладают в области длины волны лазера высоким поглощением. В особенности можно применять поглотители, которые обладают высоким поглощением в ближней части инфракрасного диапазона, а также в длинноволновой части видимой области электромагнитного спектра. Подобные абсорбенты (поглотители) особенно удобно применять для поглощения излучения мощных твердотельных лазеров, например, лазеров Nd-YAG, а также инфракрасных (IR) лазерах на полупроводниковых диодах. Примеры подходящих абсорбентов лазерного излучения - это красители, сильно поглощающие в инфракрасной области спектра, например, фталоцианины, нафталоцианины, цианины, хиноны, красители на основе комплексных соединений металлов, как, например, дитиолены или фотохромные красители.

Кроме того, к подходящим поглотителям относятся неорганические пигменты, в особенности, интенсивно окрашенные неорганические пигменты, как то: оксиды хрома, оксиды железа, гидраты оксида железа или углерод, например, в форме сажи, графита, графенов или углеродных нанотрубочек.

Особо подходят в качестве поглотителей лазерного излучения тонкодисперсные разновидности углерода и тонкодисперсный гексаборид лантана (LaB_6).

В общем случае в дисперсии применяют от 0,005 до 20 вес.% поглотителя относительно массы электропроводящих частиц. Предпочтительно в дисперсии применяют от 0,01 до 15 вес.% поглотителя, а особо предпочтительно - от 0,1 до 10 вес.%, относительно массы электропроводящих частиц.

Специалист может выбрать количество добавляемого абсорбента в зависимости от необходимых конкретных свойств слоя дисперсии. В связи с этим специалисту также необходимо учитывать, что добавляемые абсорбенты влияют не только на скорость и эффективность переноса дисперсии лазером, но также и на другие свойства, как, например, на адгезию дисперсии к носителю, на затвердевание или на пригодность электропроводящего слоя к нанесению покрытия способом без тока и/или гальваническим способом.

В случае отдельного поглощающего слоя последний должен в наилучшем варианте состоять из абсорбента и обладающего температурной устойчивостью и при

необходимости поперечной сшивкой материала, так чтобы под воздействием лазерного света сам поглощающий слой не разрушался. Чтобы обеспечить эффективное преобразование энергии света в тепловую энергию и добиться низкого проведения тепла в электропроводящий слой, поглощающий слой должен быть по
 5 возможности тонким, а концентрация абсорбента должна быть по возможности высока, без того, чтобы отрицательно влиять на свойства слоя, например, на адгезию к носителю. Надлежащие пределы концентрации абсорбента в поглощающем слое составляют от 25 до 95 вес.%, предпочтительно - от 50 до 85 вес.%.

10 Энергию, необходимую для переноса части дисперсий, содержащих электропроводящие частицы, в зависимости от использованного лазера и/или материала, из которого изготовлен носитель, можно подавать либо на покрытую дисперсией сторону, либо на сторону, противоположную дисперсии. При
 15 необходимости можно использовать и сочетание обоих вариантов способа.

Перенос частей дисперсии с носителя на основу можно осуществлять как на одну сторону, так и на обе. При переносе можно наносить дисперсию на обе стороны последовательно, либо же - применяя два источника лазерного излучения и два
 20 покрытых дисперсией носителя - одновременно.

Для повышения производительности можно применять более одного источника лазерного излучения.

В предпочтительном варианте реализации способа согласно изобретению перед переносом дисперсии с носителя на основу дисперсию помещают на носитель. Осуществлять это можно, например, с помощью какого-либо известного специалисту
 25 способа нанесения покрытия. Такие способы покрытия - это, например, заливка («заливка на занавес»), нанесение вальками, окраска, ракление, покраска кистью, распыление, погружение и им подобные. В качестве альтернативы можно нанести дисперсию, содержащую электропроводящие частицы, с помощью любого печатного
 30 процесса. Печатный процесс, с помощью которого наносят дисперсию, это, например, способ рулонной или листовой печати, как, например, трафаретная печать, глубокая печать, флексографная печать, высокая печать, тампопечать, струйная печать, офсетная печать или магнитографический способ печати. Возможно, также, применять любой другой способ печати, известный специалисту.

35 В предпочтительном варианте исполнения дисперсия не полностью высыхает и/или затвердевает на носителе, а ее переносят на основу в мокром состоянии. Это позволяет использовать, например, непрерывно работающее печатное устройство, при работе которого может происходить постоянное обновление дисперсии на
 40 носителе. При таком способе работы можно добиться очень высокой производительности. Печатные устройства, на которые непрерывно наносят краску, известны специалисту, например, из заявки на патент Германии DE-A 3702643. Чтобы избежать осаждения частиц из дисперсии, предпочтительно перемешивать и/или перекачивать дисперсию в баке хранения перед помещением ее на носитель. Кроме
 45 того, для регуляции вязкости дисперсии предпочтительно, чтобы была возможность подогревать бак хранения, в котором содержится дисперсия.

В предпочтительном варианте исполнения носитель выполнен в виде бесконечной ленты, прозрачной для конкретного вида лазерного излучения, которую перемещают,
 50 например, валики, расположенные внутри. В качестве альтернативы также возможно выполнять носитель в виде цилиндра, причем носитель могут перемещать расположенные внутри валики, либо же может иметься привод непосредственно на цилиндр. Покрытие носителя дисперсией, содержащей электропроводящие частицы, в

этом случае осуществляют, например, с помощью известного специалисту способа, например, с помощью валика или системы валиков с подачей из бака хранения, в котором находится дисперсия. Благодаря вращению валика или система валиков принимает на себя дисперсию и помещает ее на носитель. Поскольку носитель
 5 движется мимо валика для покрытия, на носитель попадает сплошной слой дисперсии. Для переноса дисперсии на основу внутри бесконечной ленты или цилиндра размещен источник лазерного излучения. Для переноса дисперсии лазерный луч фокусируют на слое дисперсии, через прозрачный для лазера носитель луч попадает на дисперсию и в
 10 месте, где он падает на дисперсию, переносит ее на основу. Такой механизм для нанесения описан, например, в заявке на патент Германии DE-A 3702643. Перенос дисперсии происходит, например, благодаря тому, что под воздействием энергии лазерного луча дисперсия, по меньшей мере, частично испаряется, и возникающий пузырь газа переносит дисперсию. Дисперсию, не перемещенную с носителя на основу,
 15 можно использовать на следующем этапе покрытия.

Целесообразно, чтобы толщина электропроводящего слоя, который перемещают на субстрат с помощью обеспеченного лазером механизма переноса, варьировала в пределах от 0,01 до 50 мкм, более предпочтительно - от 0,05 до 30 мкм, а особо
 20 предпочтительно - от 0,1 до 20 мкм. Электропроводящие слои можно наносить как сплошные, так и структурированные.

Структурированное нанесение дисперсии на носитель выгодно тогда, когда необходимо изготавливать определенные структуры в больших количествах, а благодаря нанесению структурированного слоя снижают количество дисперсии,
 25 которую нужно поместить на носитель. Это позволяет добиться снижения производственных расходов.

Чтобы получить на основе механически стабильный структурированный или сплошной электропроводящий слой, предпочтительно после нанесения подвергнуть
 30 дисперсию, с помощью которой на основу наносят структурированный или сплошной электропроводящий слой, по меньшей мере частичным физической сушке или затвердеванию. В зависимости от матричного материала сушка или затвердевание происходят, например, под воздействием тепла, света (ультрафиолетового или
 35 видимого (UV/Vis) и/или излучения, например, инфракрасного, электронного, гамма-излучения, рентгеновского излучения или СВЧ-излучения. Для запуска реакции затвердевания при необходимости можно добавить надлежащий активатор. Затвердевания можно также добиться сочетанием различных способов, например, сочетанием УФ-излучения и тепла. Способы отверждения в сочетании можно
 40 использовать одновременно или последовательно. Так, например, можно с помощью ультрафиолетового или инфракрасного излучения сначала добиться лишь предварительного затвердевания или подсыхания слоя, так, чтобы образовавшиеся структуры не растекались. Затем проводят дальнейшее отверждение или дальнейшую сушку слоя под воздействием тепла.

Если основа жароустойчива, в особенности, если в ее состав не входит полимерная пленка, предпочтительно после сушки и/или затвердевания перенесенной на основу дисперсии для образования электропроводящего слоя подвергнуть основу с
 45 нанесенным на нее электропроводящим слоем обжигу, чтобы сформировать на основе сплошную поверхность с электропроводностью и создать контакт с активным слоем полупроводника основы.
 50

Для обжига, основу с нанесенным на нее электропроводящим слоем, используя профиль изменения температуры, подходящий к конкретной рецептуре и основе,

доводят в градиентной печи до температуры, находящейся в пределах от 600 до 900°C, на промежуток времени, в общем случае составляющий от 30 с до 20 мин. Из-за этого часть металла из электропроводящего слоя начинает диффундировать в полупроводниковый материал. Глубину проникновения металла в основу регулируют посредством температуры и длительности обжига. Диффузия металла в основу обеспечивает прочное соединение основы с электропроводящим слоем.

Для обжига обычно используют инфракрасную печь. Также можно использовать любые другие печи, пригодные для этой цели, в которых можно задать температуру, необходимую для обжига. Также можно использовать как печи, эксплуатируемые в непрерывном режиме, например, как проходные печи, так и печи, работающие в прерывистом режиме.

В одной из форм исполнения изобретения на структурированный или сплошной электропроводящий слой способом бессточного покрытия и/или гальванического покрытия осаждают, по меньшей мере, один металлический слой.

Если основу с нанесенным на нее электропроводящим слоем, подвергают обжигу, то осаждение металлического слоя бессточным способом и/или гальваническим способом можно осуществлять как до, так и после обжига.

При этом покрытие можно наносить любым известным специалисту способом. При этом состав электролита, который применяют для нанесения покрытия, зависит от того, из какого металла должно состоять покрытие электропроводящего слоя на основе. Обычные металлы, которые осаждают на электропроводящий слой с помощью способа покрытия без тока и/или гальванического способа, - это, например, серебро, золото, никель, палладий, платина, олово или медь. Значения толщины одного или нескольких осажденных слоев находятся в обычных пределах, известных специалисту.

Надлежащие растворы электролитов, которые можно применять для нанесения покрытия на электропроводящие структуры, известны специалисту.

Если электропроводящие частицы состоят из материалов, которые легко окисляются, может дополнительно понадобиться предварительно, по меньшей мере, частично удалить слой оксида. В зависимости от пути реализации способа, например, при использовании кислых растворов электролитов, удаление слоя оксида может происходить уже одновременно с началом металлизации, без необходимости в дополнительном этапе процесса.

Если электропроводящие частицы содержат материал, способный легко окисляться, в предпочтительном варианте способа перед образованием металлического слоя на структурированном или сплошном электропроводящем слое слой оксида, по меньшей мере, частично удаляют. При этом удалять слой оксида можно, например, с помощью кислот, к которым относятся концентрированная или разбавленная серная кислота или концентрированная или разбавленная соляная кислота, азотная кислота, лимонная кислота, фосфорная кислота, амидосульфоновая кислота, муравьиная кислота, уксусная кислота.

После нанесения покрытия гальваническим способом основу можно подвергать дальнейшей обработке с любыми этапами, известными специалисту. Например, можно удалять остатки электролита, имеющиеся на основе, с помощью промывки и/или сушить основу.

В альтернативном варианте исполнения на высушенный и/или затвердевший электропроводящий слой сначала бессточным способом и/или гальваническим способом осаждают покрытие, а после этого обжигают композит, включающий в себя

основу с образованным на нем электропроводящим слоем, на который осажден еще один металлический слой.

Способ согласно изобретению для изготовления электропроводящих слоев на основе, можно реализовывать в непрерывном, частично непрерывном или прерывистом режиме. Также возможно реализовывать в непрерывном режиме лишь отдельные этапы способа, в то время как другие этапы реализовывают в прерывистом режиме.

Помимо изготовления электропроводящего слоя, способ согласно изобретению также позволяет последовательно переносить на основу несколько слоев. Так, например, после осуществления процесса изготовления первого электропроводящего слоя способом печати, как это описано выше, можно нанести, по меньшей мере, еще один структурированный или сплошной электропроводящий слой. По меньшей мере, еще один электропроводящий слой может, например, отличаться другим составом электропроводящих частиц. При этом возможно, например, чтобы в другом электропроводящем слое была выше доля электропроводящих частиц в дисперсии, чтобы для другого электропроводящего слоя использовались электропроводящие частицы из другого материала или электропроводящие частицы из того же материала, но с другим соотношением компонентов, или с иными геометрическими параметрами.

Помимо создания электропроводящего слоя с одной стороны основы возможно нанесение дисперсии для формирования электропроводящего слоя, как на верхнюю, так и на нижнюю сторону основы. В этом случае создают электропроводящие слои как для контактов с лицевой, так и с тыльной стороны солнечных батарей.

Форма исполнения изобретения представлена на единственном чертеже, более подробное пояснение ее следует ниже.

На единственной фигуре схематически представлено устройство для реализации способа согласно изобретению.

Для изготовления электродов для солнечных батарей основу 1 с помощью устройства транспортировки 3, которое здесь представлено лишь схематически, подают к устройству для нанесения покрытия 5. В качестве устройства транспортировки 3 можно использовать любое транспортное устройство, известное специалисту. Так, например, устройство транспортировки 3 может включать в себя ленту, на которой размещают основу 1, и которая обращается вокруг роликов, перемещая основу 1. В качестве альтернативы можно, например, также использовать фидеры, с помощью которых основу 1 размещают в устройстве для нанесения покрытия 5. Можно применять также любое другое транспортное устройство, известное специалисту и подходящее для указанной цели.

В состав устройства для нанесения покрытия 5 входит носитель 7, покрытый дисперсией. Для нанесения покрытия на основу 1 носитель 7, покрытый дисперсией, облучают лазером 9. Благодаря этому дисперсия отделяется от носителя 7 и переносится на основу 1. Это происходит, например, в силу испарения небольшого количества растворителя, содержащегося в дисперсии, и создания в дисперсии ударной волны, которая затем создает каплю, отделяющуюся от носителя.

Дисперсия, перенесенная на основу 1, содержит электропроводящие частицы. Таким образом, на основе 1 создают электропроводящий слой. Помимо электропроводящих частиц на основу 1 из дисперсии может также переноситься содержащийся в ней вяжущий агент. На основе 1 образуется слой, который содержит как частицы, так и вяжущий агент. Перенос дисперсии с носителя 7 на основу 1 осуществляют, например, в форме капель 11.

Структурированный слой на основе 1 можно создать, например, применяя шаблон (маску). Также возможно и предпочтительно формировать структуры посредством смещения лазера, причем одновременно в зависимости от структуры, возможно, включать и выключать лазер. Это можно обеспечить, например, с помощью акустико-оптического модулятора или с помощью пульсации лазера. В зависимости от диаметра лазерного луча, падающего на носитель, можно создавать очень тонкие структуры размером менее 120 мкм. Предпочтительно, чтобы толщина слоя находилась в пределах от 0,01 до 50 мкм.

В форме исполнения, представленной на фигуре 1, носитель 7 перемещают с помощью роликов 13, расположенных внутри. Направление движения носителя 7 представлено стрелкой 15.

Поскольку после нанесения покрытия на основу 1 дисперсия более не покрывает носитель 7 сплошным слоем, после нанесения покрытия на основу 1 необходимо снова покрыть дисперсией носитель 7. Для этого предусмотрена емкость хранения 17, в которой содержится дисперсия. В представленной форме исполнения в емкость хранения 17 погружен валик 19. Дисперсию наносят на носитель 7 с помощью валика 21 для нанесения. Чтобы при повторном покрытии удалить с носителя неиспользованную дисперсию, необходимо, чтобы валик для нанесения 21 перемещался в противоположном носителю 7 направлении. Валик для нанесения 21 может, например, иметь структуру, так что дисперсию наносят на носитель 7 в структурированном виде. В этом случае на основу 1 нанесение осуществляют также со структурой. В общем случае, однако, дисперсию наносят на носитель 7 сплошным слоем.

В качестве альтернативы представленной здесь форме исполнения, в которой дисперсию помещают на носитель 7 методом с использованием валиков, возможно использовать любой другой способ нанесения, например, трафаретную печать, глубокую печать, струйную или флексографную печать.

После переноса дисперсии на основу 1 с помощью лазера 9 созданное таким образом покрытие сушат или придают ему твердость. После отверждения возможна металлизация покрытия на основе 1 способом без тока или гальваническим способом. Последующие этапы способа реализуют в подходящих для этого устройствах. Для этого основу 1 перемещают, например, с помощью устройства транспортировки 3 к дальнейшему блоку обработки. Это показано с помощью стрелки 23.

Список условных обозначений

1 Основа

3 Устройство транспортировки

5 Устройство нанесения покрытия

7 Носитель

9 Лазер

11 Капли

13 Ролик

15 Движение носителя

17 Емкость хранения

19 Валик

21 Валик для нанесения

23 Транспорт основы

Формула изобретения

1. Способ изготовления электродов для солнечных батарей, в котором электрод изготовлен как электропроводящий слой на основе (1) для солнечных батарей, причем данный способ включает в себя следующие стадии:

а) перенос дисперсии, содержащей электропроводящие частицы, с носителя (7) на основу (1) путем облучения дисперсии лазером (9),

б) сушку и/или затвердевание перенесенной на основу (1) дисперсии в целях формирования электропроводящего слоя.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед переносом на этапе а) дисперсию помещают на носитель (7).

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что способ размещения дисперсии на носителе (7) представляет собой способ покрытия, в частности печать, заливку, вальцовку или распыление.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что дисперсию в емкости хранения (17) перед помещением на носитель перемешивают, и/или перекачивают, и/или подогревают.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что лазер (9) представляет собой твердотельный, волоконный, диодный, газовый или эксимерный лазер.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что лазер (9) испускает лазерный луч, длина волны которого находится в пределах от 150 до 10600 нм.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что электропроводящие частицы содержат, по меньшей мере, один металл и/или углерод.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что электропроводящие частицы содержат металл, выбранный из группы, состоящей из алюминия, серебра, меди, никеля, титана, платины и палладия.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что электропроводящие частицы имеют различную геометрическую форму.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что дисперсия содержит абсорбент.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что абсорбент представляет собой углерод или гексаборид лантана.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что дисперсия содержит стеклянную фритту.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что на электропроводящий слой после сушки и/или затвердевания наносят покрытие методом без тока и/или гальваническим способом.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что электропроводящий слой подвергают обжигу.

15. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что перед покрытием электропроводящего слоя методом без тока или гальваническим способом с электропроводящих частиц удаляют, возможно, имеющийся на них слой оксида.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что для образования электропроводящего слоя дисперсию наносят на верхнюю и нижнюю стороны основы.

17. Способ по п.1, отличающийся тем, что носитель представляет собой проницаемую для применяемого лазерного излучения жесткую или гибкую пластмассу или стекло.