



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0907092-3 A2



(22) Data do Depósito: 27/01/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 28/07/2020

(54) Título: FRITA, TINTA CONDUTORA, E, ARTIGO

(51) Int. Cl.: C03C 8/04.

(30) Prioridade Unionista: 30/01/2008 US 12/022294.

(71) Depositante(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): ROBERT PRUNCHAK.

(86) Pedido PCT: PCT US2009032107 de 27/01/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/097264 de 06/08/2009

(85) Data da Fase Nacional: 28/07/2010

(57) Resumo: FRITA, TINTA CONDUTORA, E, ARTIGO Fritas de vidro, tintas condutoras e artigos tendo tintas condutoras aplicadas nos mesmos são descritos. De acordo com uma ou mais modalidades, fritas de vidro sem chumbo intencionalmente adicionado compreendem TeO_2 e um ou mais de Bi_2O_3 , SiO_2 e combinações dos mesmos. Uma modalidade duma frita de vidro inclui B_2O_3 , e pode adicionalmente incluir ZnO , Al_2O_3 e/ou combinações dos mesmos. Uma modalidade fornece tintas condutoras que incluem uma frita de vidro sem chumbo intencionalmente adicionado e compreendendo TeO_2 e um ou mais de Bi_2O_3 , SiO_2 e combinações dos mesmos. Outra modalidade inclui artigos com substâncias tais como semicondutores ou chapas de vidro, tendo tintas condutoras dispostas sobre as mesmas, sendo que a tinta condutora inclui fritas de vidro não tendo chumbo intencionalmente adicionado.

“FRITA, TINTA CONDUTORA, E, ARTIGO”

DESCRIPTIVO

CAMPO TÉCNICO

As modalidades da invenção referem-se às fritas de vidro, às
5 tintas condutoras incluindo uma frita, e aos artigos tendo tais tintas condutoras aplicadas nos mesmos.

FUNDAMENTOS

Tintas condutoras, esmaltes de obscurecimento e esmaltes decorativos tipicamente usam fritas de vidro com base em chumbo porque
10 têm uma faixa de fusão baixa, viscosidade de massa fundida baixa e estabilidade contra desvitrificação descontrolada. Esmaltes de obscurecimento são usados na indústria automotiva e tintas condutoras são utilizadas na indústria de eletrônicos, incluindo na manufatura de células solares ou células fotovoltaicas.

15 Células fotovoltaicas (“PV”) convertem a luz solar em eletricidade pela promoção de transportadores de carga na banda de valência de um semicondutor para a banda de condução do semicondutor. A interação de fótons na luz solar e materiais semicondutores dopados forma transportadores de carga de par no orbital de elétrons. Estes transportadores
20 de carga de par no orbital de elétrons migram no campo elétrico gerado pela junção de semicondutor p-n e são coletados por uma grade condutora ou contato de metal impressa(o) ou aplicada(o) na superfície do semicondutor, através da(o) qual ele flui para o circuito externo. Células PV de silício cristalino na indústria hodierna são tipicamente revestidas com um
25 revestimento anti-reflexivo para promover a adsorção de luz, que aumenta a eficiência das células PV. Contudo, o revestimento anti-reflexivo impõe resistência elétrica alta ao transportador de carga fluindo do semicondutor para o contato de metal. Tais revestimentos anti-reflexivos frequentemente compreendem nitreto de silício, óxido de titânio ou óxido de silício.

Tintas condutoras são usadas para formar estas grades condutoras ou estes contatos de metal. Tintas condutoras tipicamente incluem uma frita de vidro, uma espécie condutora, tal como partículas de prata, e um meio orgânico. Para formar contatos de metal, tintas condutoras são impressas sobre o substrato em um padrão de linhas de grade ou outro padrão por serigrafia ou outro processo. O substrato é então queimado, durante o qual o contato elétrico é feito entre as linhas da grade e o substrato. Este contato é intensificado pela formação de cristalitos de prata individuais na interface de vidro-substrato. Sem estar com base em teoria, acredita-se que os transportadores de carga são transferidos do substrato para os cristalitos de prata e então transferidos para a linha de grade quer através da camada de vidro por tunelamento quer diretamente para a prata da linha de grade, se houver contato direto do cristalito tanto com a linha de grade quanto com o semicondutor. Temperaturas de queima mais baixas são desejáveis neste processo por causa do custo menor envolvido e da energia economizada.

Como mencionado aqui de outro modo, o revestimento anti-reflexivo intensifica a absorção de luz, mas também atua como um isolante que impede que os elétrons excitados fluam do substrato para os contatos de metal. Consequentemente, a tinta condutora deve penetrar o revestimento anti-reflexivo para formar contatos de metal tendo contato ôhmico com o substrato. Para realizar isto, tintas condutoras incorporam fritas de vidro para auxiliar na sinterização de partículas de prata em um substrato e para promover a adesão e o contato ôhmico entre o contato de metal formado e o substrato. Quando a frita de vidro se liquefaz, ela tende a fluir na direção da interface entre as partículas de prata e o revestimento anti-reflexivo sobre o substrato. O vidro fundido dissolve os materiais de revestimento anti-reflexivo bem como um pouco das partículas de metal e do substrato. Logo que a temperatura decresce, a prata fundida e o substrato fundido ou dissolvido recristalizam-se através da fase líquida. Como um resultado, um

pouco dos cristalitos de prata são capazes de penetrar na camada anti-reflexiva e formar contato ôhmico com o substrato. Este processo é chamado de "passagem pela queima" e facilita uma formação de resistência de contato baixa e uma ligação mais forte entre a grade condutora ou o contato de metal e o substrato.

As indústrias automotiva, eletrônica e de célula solar enfatizam sobremaneira o uso de processos e componentes ambientalmente benéficos. Esta ênfase tem sido adicionalmente estimulada pela necessidade de obedecer os regulamentos ambientais. Em resposta, a indústria de célula solar está se movendo para eliminar o uso de chumbo em componentes e materiais utilizados em painéis solares de células.

Consequentemente, há uma necessidade de uma frita de vidro livre de chumbo que possa der queimada em uma temperatura mais baixa e que possa penetrar na camada anti-reflexiva e transformar contatos de metal em contatos ôhmicos com o substrato.

SUMÁRIO

Modalidades da presente invenção referem-se às fritas contendo telúrio não tendo chumbo intencionalmente adicionado e aos seus usos. De acordo com uma ou mais modalidades, as fritas aqui descritas têm viscosidade muito baixa e são particularmente corrosivas. Por exemplo, em uma ou mais modalidades, as fritas tendem a dissolver materiais refratários tipicamente usados em aplicações de PV como camada anti-reflexivas tais como SiO_2 , TiO_2 e SiN_x .

Modalidades específicas incluem uma frita não tendo chumbo intencionalmente adicionado que inclui TeO_2 e Bi_2O_3 e/ou SiO_2 . Como usados em todo este pedido, os termos "chumbo não intencionalmente adicionado" e "substancialmente livre de chumbo" devem significar uma frita tendo chumbo em uma quantidade menor do que cerca de 1,000 ppm. Em uma ou mais modalidades, TeO_2 está presente em uma quantidade de cerca de

0,01% em peso a cerca de 10% em peso. Outra modalidade também inclui B_2O_3 . De acordo com uma modalidade, a frita também inclui pelo menos um primeiro componente óxido. Uma segunda modalidade da invenção adicionalmente inclui pelo menos um segundo componente óxido, enquanto
 5 que uma terceira modalidade inclui pelo menos um componente óxido de metal alcalino. Pelo menos um óxido de metal alcalino-terroso está incluído em outra modalidade da invenção.

O primeiro componente óxido de uma ou mais modalidades pode incluir ZnO e/ou Al_2O_3 . ZnO está presente em uma modalidade em uma
 10 quantidade de cerca de 0% em peso a cerca de 15% em peso, enquanto que o Al_2O_3 está presente em uma quantidade de cerca de 0% em peso a cerca de 3% em peso em outra modalidade. O segundo componente óxido de uma modalidade inclui Ag_2O , Sb_2O_3 , GeO_2 , In_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , e Ta_2O_5 e pode estar presente nas seguintes quantidades: Ag_2O , P_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , e/ou
 15 Ta_2O_5 estão presentes em uma quantidade de cerca de 0% em peso a cerca de 8% em peso; In_2O_3 e/ou Sb_2O_3 estão presentes em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 5% em peso; e GeO_2 está presente em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 10% em peso. Modalidades com pelo menos um componente óxido de metal
 20 alcalino utilizam Na_2O , Li_2O , e/ou K_2O em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 3% em peso, enquanto que modalidades com pelo menos um componente óxido de metal alcalino-terroso utilizam BaO , CaO , MgO e/ou SrO em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 8% em peso.

25 De acordo com outro aspecto da presente invenção, uma tinta condutora inclui uma frita substancialmente livre de chumbo tendo TeO_2 e Bi_2O_3 e/ou SiO_2 , juntamente com uma espécie condutora, e chumbo não intencionalmente adicionado. Uma ou mais modalidades da tinta condutora incluem TeO_2 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0,01% em peso

a cerca de 10% em peso. Outra modalidade utiliza prata como uma espécie condutora. De acordo com uma ou mais modalidades, a tinta condutora inclui fritas que também incorporam B_2O_3 . Outras modalidades de tinta condutora podem ter uma frita que inclui pelo menos um primeiro componente óxido, pelo menos um segundo componente óxido, pelo menos um componente óxido de metal alcalino, e/ou pelo menos um componente óxido de metal alcalino-terroso. De acordo com uma modalidade, frita está presente na tinta condutora em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 1% em peso a cerca de 5% em peso.

10 Outro aspecto da invenção inclui um artigo compreendendo um substrato, e uma tinta condutora como aqui descrita disposta sobre o substrato. De acordo com uma ou mais modalidades, o substrato é um semicondutor, uma chapa de vidro e/ou um esmalte disposto sobre uma chapa de vidro. Modalidades com um substrato semicondutor também incluem uma
15 camada anti-reflexiva disposta sobre o substrato com a tinta condutora que está disposta sobre a camada anti-reflexiva. Em uma modalidade mais específica, a camada anti-reflexiva inclui SiO_2 , TiO_2 ou SiN_x

 Em uma ou mais modalidades do artigo, a tinta condutora compreende uma frita substancialmente livre de chumbo e uma espécie
20 condutora. Em uma modalidade específica, a frita inclui B_2O_3 e TeO_2 .

 A apresentação acima tem descrito bastante amplamente certas características e vantagens técnicas da presente invenção. Deve ser reconhecido por aquelas pessoas experientes na técnica que modalidades específicas reveladas podem ser prontamente utilizadas como uma base
25 para modificar ou planejar outras estruturas ou processos dentro do escopo da presente invenção. Também deve ser entendido por aquelas pessoas experientes na técnica que tais construções equivalentes não se desviam do espírito e do escopo da invenção como descritos nas reivindicações anexadas.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Antes de descrever as várias modalidades exemplares da invenção, é para ser entendido que a invenção não é limitada aos detalhes de etapas de processo ou construção descritos na seguinte descrição. A invenção é capaz de outras modalidades e de ser praticada em várias maneiras.

Modalidades específicas da presente invenção incluem a frita não tendo chumbo intencionalmente adicionado que inclui TeO_2 e Bi_2O_3 e/ou SiO_2 . Em uma ou mais modalidades, TeO_2 está presente em uma quantidade de cerca de 0,01% em peso a cerca de 10% em peso. Em uma modalidade mais específica, TeO_2 está presente em uma quantidade de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso. Em uma modalidade ainda mais específica, TeO_2 está presente em uma quantidade de cerca de 0,5% em peso a cerca de 2% em peso. Em uma ou mais modalidades, Bi_2O_3 está presente em a frita em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 40% em peso a cerca de 95% em peso. Em uma modalidade específica, Bi_2O_3 está presente dentro da faixa de cerca de 50% em peso a cerca de 80% em peso, enquanto que uma modalidade ainda mais específica tem Bi_2O_3 dentro da faixa de cerca de 60% em peso a cerca de 75% em peso.

Uma ou mais modalidades da frita incluem SiO_2 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 30% em peso. Em modalidades específicas, SiO_2 pode estar presente em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 1% em peso a cerca de 4% em peso.

De acordo com uma ou mais modalidades, B_2O_3 também está incluído na frita. Em uma modalidade específica, B_2O_3 está presente em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso. Em uma modalidade mais específica, B_2O_3 está presente em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0,5% em peso a cerca de 8% em peso. Em uma modalidade ainda mais específica, B_2O_3 está presente em uma

quantidade dentro da faixa de cerca de 1% em peso a cerca de 4% em peso.

Uma modalidade da presente invenção inclui a frita tendo TeO_2 , Bi_2O_3 , SiO_2 e B_2O_3 . Outro exemplo da frita inclui TeO_2 , Bi_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , ZnO e Al_2O_3 . Uma modalidade adicional da frita inclui 0,01% a 10% em peso de TeO_2 , 40% a 95% em peso de Bi_2O_3 , 0% a 30% em peso de SiO_2 , 0,1% a 10% em peso de B_2O_3 , 0% a 15% em peso de ZnO e 0% a 3% em peso de Al_2O_3 . Uma outra modalidade da presente invenção inclui a frita tendo TeO_2 , Bi_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , ZnO e um segundo componente óxido. Uma ou mais modalidades substituem ZnO por Al_2O_3 , enquanto que outra modalidade incorpora ambos ZnO e Al_2O_3 .

Uma modalidade da invenção inclui pelo menos um primeiro componente óxido tal como:

ZnO em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 10% em peso; e/ou

Al_2O_3 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 2% em peso.

Outra modalidade da invenção incorpora pelo menos um segundo componente óxido incluindo:

Ag_2O em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 4% em peso;

Sb_2O_3 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 4% em peso;

GeO_2 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 4% em peso;

In_2O_3 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 4% em peso;

P_2O_5 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 4% em peso;

V_2O_5 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em

peso a cerca de 4% em peso;

Nb_2O_5 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 4% em peso; e/ou

5 Ta_2O_5 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 4% em peso.

Uma ou mais modalidades da presente invenção incorpora pelo menos um componente óxido de metal alcalino incluindo:

Na_2O em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 2% em peso;

10 Li_2O em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 2% em peso; e/ou

K_2O em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 2% em peso.

15 Modalidades adicionais da invenção também incluem pelo menos um componente óxido de metal alcalino-terroso tal como:

BaO em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 4% em peso;

CaO em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 2% em peso;

20 MgO em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 2% em peso; e/ou

SrO em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 4% em peso.

25 Uma ou mais modalidades da presente invenção incluem tintas condutoras que utilizam as fritas aqui reveladas e uma espécie condutora. Em uma ou mais modalidades, a tinta condutora utiliza uma espécie condutora tal como prata na forma de pó ou particulada. Em uma ou mais modalidades, as partículas de prata podem ser esféricas, floculadas ou amorfas ou fornecidas em uma suspensão coloidal. Outros exemplos não limitantes de espécies

condutoras adequadas incluem metais condutores tais como ouro, cobre e platina na forma de pó ou particulada.

A espécie prata usada em uma ou mais modalidades pode estar na forma de pós finos de metal de prata ou ligas de prata. Em outras modalidades, um pouco da prata pode ser adicionado como óxido de prata (Ag₂O), sais de prata tais como cloreto de prata (AgCl), nitrato de prata (AgNO₃) e/ou acetato de prata.

Tintas condutoras de acordo com uma ou mais modalidades da presente invenção também incorporam pós de telurato de bismuto e/ou silicato de bismuto. Tem sido verificado que a adição de pós de telurato de bismuto e/ou silicato de bismuto pode controlar a cristalização da frita de vidro pelo deslocamento do início da cristalização para temperaturas mais baixas. Embora que a presente invenção não deva se basear em teoria, acredita-se que pós de telurato de bismuto e/ou silicato de bismuto fornecem sítios de nucleação para crescimento de cristal. Em uma aplicação fotovoltaica, a frita de vidro deve penetrar através da ou dissolver a camada anti-reflexiva para permitir que a prata forme o contato ôhmico, contudo, é desejado o controle da agressividade da frita de vidro para se evitar que ela penetre através da junção do semicondutor o que poria em curto o dispositivo. Outras modalidades utilizam outras fases conhecidas que produzem o efeito igual ou similar do bismuto e/ou silicato de bismuto, tal como titânia, zircônia, composto fosforoso e outros.

A tinta condutora de acordo com uma ou mais modalidades também pode incluir um veículo líquido. Acredita-se que o veículo líquido dispersa os componentes particulados e facilita a transferência da composição de tinta para cima de uma superfície. Especificamente, o veículo, que, de acordo com uma ou mais modalidades, é composto de solvente(s) e resina(s) orgânica(s) dissolvida(s), dispersa a espécie condutora e a frita para obter uma tinta tendo viscosidade adequada. Em adição à influência da viscosidade da

pasta acredita-se que a(s) resina(s) melhora(m) a adesão e a resistência-verde da pasta após ela ter sido depositada sobre o substrato e seca. Vários veículos líquidos com ou sem agentes espessantes, agentes estabilizadores, tensoativos, desespumantes e/ou outros aditivos comuns são adequados para uso na

5 preparação das modalidades da presente invenção. Veículos líquidos exemplares que podem ser usados incluem alcoóis (incluindo glicóis), ésteres de tais alcoóis tais como acetatos, propionatos e ftalatos, por exemplo, ftalato de dibutila, terpenos tais como óleo de pinho, terpineol e semelhantes. Veículos líquidos mais específicos incluem dietileno-glicol-monobutil-éter,

10 terpineol, isopropanol, tridecanol, água, e monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol. Algumas modalidades utilizam veículos que também contêm líquidos voláteis para proporcionar rápido endurecimento após aplicação no substrato.

Exemplos de resinas orgânica adequadas dissolvidas no

15 veículo líquido incluem etil-celulose, metil-celulose, nitro-celulose, etil-hidróxi-etil-celulose, carbóxi-metil-celulose, hidróxi-propil-celulose e outros derivados de celulose. Outros exemplos incluem resinas tais como ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, poli(vinil-alcoóis), poli(vinil-butirais), poliésteres e policetonas.

20 Em uma modalidade específica, soluções tais como polimetacrilatos de alcoóis inferiores são usadas, enquanto que em uma modalidade mais específica, o veículo líquido inclui etil-celulose dissolvida em solventes tais como óleo de pinho e monobutil-éter de dietileno-glicol.

A razão de veículo líquido para sólidos na tinta condutora de

25 acordo com uma ou mais modalidades pode variar consideravelmente e é determinada pela viscosidade da formulação desejada final que, por sua vez, é determinada pelas exigências de impressão do sistema. Em uma ou mais modalidades, a tinta condutora pode conter cerca de 50 a cerca de 95% em peso de sólidos e cerca de 5 a cerca de 50% em peso de veículo líquido.

Uma ou mais modalidades as tintas condutoras podem compreender adicionalmente outros aditivos conhecidos na arte, tais como agentes colorantes e tingidores, modificadores de reologia, intensificadores de adesão, inibidores de sinterização, modificadores de resistência-verde, 5 tensoativos, e semelhantes.

Em uma ou mais modalidades da presente invenção, um conservante é incorporado na composição de revestimento. Algumas modalidades utilizam conservantes tais como ácido bórico, ácido fosfórico, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico e/ou combinações dos mesmos, 10 enquanto que outras modalidades usam outros conservantes conhecidos na arte.

Outro aspecto da presente invenção refere-se aos artigos incluindo um substrato, e uma tinta condutora disposta sobre o substrato. Uma ou mais modalidades incluem uma tinta condutora tendo a frita como aqui 15 descrita, isto é, a frita compreendendo TeO_2 e não tendo chumbo intencionalmente adicionado. Exemplos de substratos incluem pastilhas semicondutoras, chapas de vidro e outros substratos adequados usados na indústria fotovoltaica para a formação de células fotovoltaicas. Em uma modalidade, o substrato semicondutor é dopado com fósforo, enquanto que 20 outra modalidade inclui tintas condutoras dopadas. De acordo com uma modalidade da presente invenção, o substrato semicondutor compreende silício amorfo, multicristalino ou monocristalino.

Em uma ou mais modalidades, o substrato semicondutor tem um revestimento anti-reflexivo disposto sobre o mesmo e a tinta condutora 25 está impressa sobre o topo do revestimento anti-reflexivo. O revestimento anti-reflexivo de acordo com algumas modalidades compreende dióxido de silício, óxido de titânio, nitreto de silício ou outros revestimentos conhecidos na arte.

Métodos conhecidos na técnica podem ser usados para

produzir os substratos semicondutores tendo uma tinta condutora disposta sobre os mesmos. Uma ou mais modalidades utilizam silício cristalino tal como quer amorfo, monocristalino quer multicristalino. Revestimentos podem ser dispostos nos substratos, e tais revestimentos ou camadas podem ser produzidos de acordo com processos conhecidos, tal como deposição de vapor químico, deposição de vapor de plasma, e semelhantes. Os revestimentos anti-reflexivos também podem ser dispostos usando técnicas de deposição de vapor químico. Em algumas modalidades, técnicas de deposição de vapor químico intensificada por plasma são usadas para dispor o revestimento anti-reflexivo sobre o substrato. Artigos semicondutores, de acordo com uma ou mais modalidades, também podem ser quimicamente atacados ou texturizados para reduzir a reflexão da luz solar e intensificar o nível de absorção de luz. De acordo com uma ou mais modalidades, a tinta condutora é depois aplicada na superfície do substrato ou do revestimento anti-reflexivo por serigrafia ou outra técnica. O substrato é aquecido ou queimado em uma temperatura de cerca de 750°C a 850°C para sinterizar as partículas da tinta condutora em linhas de grade. Como diferentemente discutido neste pedido, o processo de queima permite que a frita de vidro se funda e penetre ou dissolva o revestimento anti-reflexivo disposto sobre o substrato. Em uma ou mais modalidades, a espécie condutora forma cristalitos na interface da frita e na interface do substrato, que intensifica o contato elétrico ou ôhmico entre os contatos de metal formados da tinta condutora e do substrato semiconductor.

Uma ou mais modalidades da invenção incluem substratos de chapa de vidro com tinta condutora sobre os mesmos. Em um exemplo específico, a chapa de vidro é um vidro traseiro automotivo. Em outros exemplos, a chapa de vidro tem um esmalte disposto sobre a mesma e uma tinta condutora está impressa sobre o esmalte. Esmaltes usados em algumas modalidades podem ser esmaltes de obscurecimento que proporcionam

proteção contra raios ultravioleta que podem deteriorar as colas adesivas que ligam os pára-brisas automotivos em um corpo de veículo. Modalidades dos substratos de chapa de vidro também podem incluir uma intercamada flexível costumeiramente composta de poli(butirato de vinila) (“PVB”).

5 Como com as modalidades da invenção relacionadas com os artigos semicondutores com tinta condutora aplicada sobre os mesmos, a tinta condutora pode ser aplicada no substrato chapa de vidro ou substrato esmalte por serigrafia ou outro método conhecido. Em outras modalidades, os substratos são aquecidos por fogo ou aquecidos para uma temperatura de
10 cerca de 600°C a 750°C para sinterizar as partículas da tinta condutora em linhas de grade.

Sem a intenção de limitar a invenção em nenhuma maneira, as modalidades da presente invenção serão mais completamente descritas pelos seguintes exemplos.

15 EXEMPLOS

Duas tintas (Tinta A e Tinta B) foram preparadas tendo pelo menos a frita e uma espécie condutora. Tintas A e B foram preparadas usando um procedimento geral. O procedimento geral inclui batelada e dispersão dos
20 exemplos usando moagem com rolo triplo. Processos de dispersão alternativos conhecidos na indústria tais como moagem com bolas, moagem com areia e moagem coloidal também poderiam ser usados para dispersar as partículas sólidas no meio aglutinante orgânico.

Tintas A e B tiveram ambas um teor de frita de 3% em peso e prata em uma quantidade de 97% em peso (em uma base de sólidos). Ambas
25 as fritas foram composições de borossilicato de bismuto, tinham coeficientes de expansão térmica e temperaturas de transição vítrea similares. Tinta A continha a frita conhecida na técnica que tinha chumbo não intencionalmente adicionado. Tinta B continha a frita conhecida na técnica que tinha chumbo não intencionalmente adicionado e também TeO₂ incorporado.

Foram usadas oito pastilhas de silício monocristalino, texturizadas com uma base dopada com boro e emissor dopado com fósforo de 40 ohm/quadrado tendo um revestimento anti-reflexivo de nitreto de silício. As superfícies de fundo das oito pastilhas foram pintadas com tinta de alumínio de superfície preta comercialmente disponível e tinta de contato traseiro de prata. Ambas as tintas foram totalmente secas. Quatro pastilhas foram então impressas sobre a superfície frontal com Tinta A usando uma tela de 325 mesh (Células 1-4). Quatro pastilhas adicionais foram impressas sobre a superfície frontal com Tinta B em uma maneira idêntica (Células Comparativas 5-8). As células PV foram então secas e queimadas em um forno infravermelho para uma temperatura de queima de pico 3 a 5 segundos. Após esfriamento, as partes foram testadas para suas características de corrente-voltagem (I-V).

TABELA 1: COMPARAÇÃO DE CAMADAS DE ESMALTE

	Célula 1	Célula 2	Célula 3	Célula 4
Fator de enchimento (FF)	0,467	0,523	0,494	0,562
Eficiência (Eff)	9,8	11,4	10,8	12,3
Temperatura de queima de pico	800°C	820°C	820°C	820°C

15

	Célula Comparativa 5	Célula Comparativa 6	Célula Comparativa 7	Célula Comparativa 8
Fator de enchimento (FF)	0,519	0,659	0,659	0,681
Eficiência (Eff)	11,2	14,3	14,3	14,8
Temperatura de queima de pico	800°C	820°C	820°C	820°C

O “fator de enchimento” e a “eficiência” referem-se às medições do desempenho de um semiconductor. O termo "fator de enchimento" é definido como a razão da potência máxima ($V_{mp} \times J_{mp}$) dividida pela corrente de curto-circuito (I_{sc}) e voltagem de circuito aberto (V_{oc}) em características de densidade de corrente de luz - voltagem (J-V) de células solares. A voltagem de circuito aberto (V_{oc}) é a voltagem máxima obtível na carga sob condições de circuito aberto. A densidade de corrente

20

de curto-circuito (J_{sc}) é a corrente máxima através da carga sob condições de curto-circuito. O fator de enchimento (FF), é, portanto, definido como $(V_{mp}J_{mp})/(V_{oc}J_{sc})$, onde J_{mp} e V_{mp} representam a densidade de corrente e a voltagem no ponto de potência máxima. A eficiência da célula, η , é dada pela equação $\eta = (I_{sc}V_{oc}FF)/P_{in}$ onde I_{sc} refere-se à corrente de curto-circuito, V_{oc} refere-se à voltagem de circuito aberto, FF refere-se ao fator de enchimento e P_{in} é a potência da radiação solar incidente.

O fator de enchimento e a eficiência das Células Comparativas 5-8, que contêm TeO_2 , foram significativamente mais altos do que os das Células 1-4, que não continham TeO_2 . Esta melhoria foi observada em ambas as temperaturas de queima. Sem se basear em teoria, acredita-se que o uso de TeO_2 reduz a viscosidade da frita fundida, permitindo deste modo que a frita penetre, dissolva e/ou digira a camada anti-reflexiva da célula PV e melhora o contato ôhmico entre a prata ou o contato de metal formado e a célula de substrato.

Referência em todo este relatório descritivo a “uma modalidade”, “certas modalidades”, “uma ou mais modalidades” ou “uma modalidade” significa que uma feição, estrutura, material, ou característica particular descrita(o) em relação à modalidade está incluída(o) em pelo menos uma modalidade da invenção. Assim, os aparecimentos das frases tais como “em uma ou mais modalidades”, “em certas modalidades”, “em uma modalidade” ou “em uma modalidade” em vários locais em todo este relatório descritivo não se referem necessariamente à mesma modalidade da invenção. Ademais, as feições, estruturas, materiais, ou características particulares podem ser combinadas(os) em qualquer maneira adequada em uma ou mais modalidades.

Embora a invenção tenha sido descrita com referência a modalidades particulares, é para ser entendido que estas modalidades são meramente ilustrativas dos princípios e das aplicações da presente invenção.

Será evidente para aquelas pessoas experientes na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas no método e no aparelho da presente invenção sem se desviarem do espírito e do escopo da invenção. Assim, é intencionado que a presente invenção inclua modificações e variações que estejam dentro do escopo das reivindicações anexadas e seus equivalentes.

Al_2O_3 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 3% em peso.

9. Frita de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente pelo menos um segundo
5 componente óxido selecionado de um ou mais de:

Ag_2O em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 8% em peso;

Sb_2O_3 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 5% em peso;

10 GeO_2 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 10% em peso;

In_2O_3 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 5% em peso;

15 P_2O_5 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 8% em peso;

V_2O_5 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 8% em peso;

Nb_2O_5 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 8% em peso; e

20 Ta_2O_5 em uma quantidade dentro da faixa de cerca de 0% em peso a cerca de 8% em peso.

10. Tinta condutora, caracterizado pelo fato de compreender a frita substancialmente livre de chumbo como definida em qualquer uma das reivindicações 2 a 9 e uma espécie condutora.

25 11. Tinta de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a frita está presente em quantidade dentro da faixa de cerca de 1% em peso a cerca de 5% em peso.

12. Tinta de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente um ou mais de telurato de bismuto e

silicato de bismuto, titânia, zircônia, compostos fosforosos, e combinações dos mesmos.

13. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender um substrato e a tinta condutora como definida na reivindicação 10 disposta sobre o substrato.

14. Artigo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o substrato é um de um semicondutor, uma chapa de vidro ou um esmalte disposto sobre uma chapa de vidro.

15. Artigo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a camada anti-reflexiva compreendendo TiO_2 e Si_3N_4 está disposta diretamente sobre o substrato e a tinta condutora está disposta sobre a camada anti-reflexiva.

RESUMO

“FRITA, TINTA CONDUTORA, E, ARTIGO”

Fritas de vidro, tintas condutoras e artigos tendo tintas condutoras aplicadas nos mesmos são descritos. De acordo com uma ou mais modalidades, fritas de vidro sem chumbo intencionalmente adicionado compreendem TeO_2 e um ou mais de Bi_2O_3 , SiO_2 e combinações dos mesmos. Uma modalidade de uma frita de vidro inclui B_2O_3 , e pode adicionalmente incluir ZnO , Al_2O_3 e/ou combinações dos mesmos. Uma modalidade fornece tintas condutoras que incluem uma frita de vidro sem chumbo intencionalmente adicionado e compreendendo TeO_2 e um ou mais de Bi_2O_3 , SiO_2 e combinações dos mesmos. Outra modalidade inclui artigos com substâncias tais como semicondutores ou chapas de vidro, tendo tintas condutoras dispostas sobre as mesmas, sendo que a tinta condutora inclui fritas de vidro não tendo chumbo intencionalmente adicionado.