

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 527**

51 Int. Cl.:

C08K 3/08 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09790707 .5**

96 Fecha de presentación: **22.07.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2303957**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2011**

54 Título: **Composición de electrodo de plata de película gruesa de polímero para uso en células fotovoltaicas de película fina**

30 Prioridad:
22.07.2008 US 82524 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.06.2012

73 Titular/es:
**E. I. du Pont de Nemours and Company
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:
DORFMAN, Jay Robert

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 382 527 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de electrodo de plata de película gruesa de polímero para uso en células fotovoltaicas de película fina.

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a una composición conductora de plata de película gruesa de polímero (PTF, por sus siglas en inglés) para uso en células fotovoltaicas de Película Fina. En una realización, la composición de plata de PTF se usa como una rejilla impresa por estarcido en la parte superior de un Óxido Conductor Transparente (OCT) tal como Óxido de Indio y Estaño.

Sumario de la invención

- 10 La invención se refiere a una composición de película gruesa polimérica que comprende: (a) viruta de plata (b) medio orgánico que comprende (1) aglutinante polimérico orgánico; (2) disolvente y (3) agentes auxiliares de impresión. La composición se puede tratar en un tiempo y una temperatura necesarios para eliminar todo el disolvente. Las virutas de plata pueden ser 76,0-92,0 por ciento en peso de la composición total, la resina fenoxi puede ser 2,0 a 6,5 por ciento en peso de la composición total y el medio orgánico puede ser 8,0-24,0 por ciento en peso de la composición total.
- 15 La invención se refiere además a un método o a métodos de formación de rejilla de electrodos en Células Fotovoltaicas de Película Fina usando tales composiciones y a artículos formados a partir de tales métodos y/o composiciones.

Descripción detallada de la invención

- 20 La invención describe una composición de plata de película gruesa polimérica para uso en células Fotovoltaicas (FV) de Película Fina. Se usa típicamente de manera que mejore la eficacia eléctrica de la celda. Un modelo de tipo rejilla de Ag se imprime en la parte superior del Óxido Conductor Transparente (OCT). Las células FV de película fina se caracterizan normalmente por un semiconductor que absorbe la luz tal como silicio amorfo, Diseleniuro de Cobre, Indio y Galio (CIGS, por sus siglas en inglés) o Telururo de Cadmio. Esto les distingue de las células FV a base de silicio cristalino tradicionales. Película fina se refiere al espesor del semiconductor que tiene típicamente 2
- 25 micrómetros o así para las células de Película Fina en vez de 30-50 micrómetros para silicio cristalino. Otra diferencia entre células FV de Película Fina y de Silicio-c son las limitaciones de temperatura implicadas. Las células de Película Fina se deben tratar a menos de 200°C ya que el semiconductor y/o el sustrato usado en la Película Fina no pueden soportar altas temperaturas. Las células FV de Silicio-c tradicionales se pueden tratar a temperaturas hasta 800°C. Así, se requiere el uso de una composición de Ag de PTF como la rejilla de electrodo superior ya que
- 30 las propias composiciones de PTF sólo son estables hasta aproximadamente 200°C.

- En general, una composición de película gruesa comprende una fase funcional que imparte propiedades eléctricamente funcionales apropiadas a la composición. La fase funcional comprende polvos eléctricamente funcionales dispersados en un medio orgánico que actúa como un portador para la fase funcional. En general, la
- 35 composición se quema para fundir los compuestos orgánicos y para impartir las propiedades eléctricamente funcionales. Sin embargo, en el caso de película gruesa polimérica, los compuestos orgánicos permanecen como una parte integral de la composición después del secado. Previamente al quemado, un requerimiento del tratamiento puede incluir un tratamiento por calor opcional tal como secado, curado, reflujo y otros conocidos por los expertos en la técnica de la tecnología de películas gruesas. "Compuestos orgánicos" comprende componentes poliméricos o resinas de una composición de película gruesa.

- 40 Los componentes principales de la composición conductora de película gruesa son un polvo conductor dispersado en un medio orgánico, que incluye resina polimérica y disolvente. Los componentes se discuten en la presente memoria más adelante.

A. Polvo Conductor

- 45 En una realización, los polvos conductores en la presente composición de película gruesa son polvos conductores de Ag y pueden comprender polvo de metal Ag, aleaciones de polvo de metal de Ag o mezclas de los mismos. Se consideran diversos diámetros y conformaciones de partícula del polvo metálico. En una realización, el polvo conductor puede incluir cualquier polvo de plata conformado, incluyendo partículas esféricas, virutas (varillas, conos, placas) y mezclas de las mismas. En una realización, el polvo conductor puede incluir virutas de plata.

- 50 En una realización, la distribución de tamaños de partícula de los polvos conductores puede ser 1 a 100 micrómetros; en una realización más, 2-10 micrómetros.

En una realización, la relación superficie/peso de las partículas de plata puede estar en el intervalo de 0,1-2,0 m²/g. En una realización más, la relación superficie/peso de las partículas de plata puede estar en el intervalo de 0,3-1,0 m²/g. En una realización más, la relación superficie/peso de las partículas de plata puede estar en el intervalo de 0,4-0,7 m²/g.

Además, se sabe que se pueden añadir pequeñas cantidades de otros metales a composiciones conductoras de plata para mejorar las propiedades del conductor. Algunos ejemplos de dichos metales incluyen: oro, plata, cobre, níquel, aluminio, platino, paladio, molibdeno, tungsteno, tántalo, estaño, itrio, europio, galio, azufre, cinc, silicio, magnesio, bario, cerio, estroncio, plomo, antimonio, carbono conductor y combinaciones de los mismos y otros comunes en la técnica de las composiciones de película gruesa. El metal o los metales adicionales pueden comprender hasta aproximadamente 1,0 por ciento en peso de la composición total.

En una realización, las virutas de plata pueden estar presentes a 76 a 92% en peso, 77 a 88% en peso o 78 a 83% en peso del peso total de la composición.

B. Medio orgánico

Los polvos se mezclan típicamente con un medio orgánico (vehículo) por mezcla mecánica para formar una composición similar a pasta, denominada "pastas", con una consistencia y reología adecuadas para impresión. Se puede usar una amplia variedad de líquidos inertes como medio orgánico. El medio orgánico debe ser uno en que los sólidos se puedan dispersar con un grado adecuado de estabilidad. Las propiedades reológicas del medio deben ser de manera que proporcionen buenas propiedades de aplicación a la composición. Tales propiedades incluyen: dispersión de sólidos con un grado adecuado de estabilidad, Buena aplicación de la composición, viscosidad apropiada, tixotropía, humectabilidad apropiada del sustrato y los sólidos, una buena velocidad de secado y una resistencia de la película seca suficiente para soportar una manipulación brusca.

La resina polimérica puede incluir una resina fenoxi que permita alta carga de peso de viruta de plata y ayude así a conseguir tanto buena adhesión a sustratos de Óxido de Indio y Estaño como baja resistividad al contacto, dos propiedades críticas para electrodos de plata en Células Fotovoltaicas de Película-Fina. En una realización, la resina fenoxi puede ser 2,0 a 6,5% en peso, 2,2 a 5,9% en peso o 2,5 a 5,7% en peso del peso total de la composición. En una realización, la resina fenoxi puede ser 1,5 a 6 por ciento en peso de la composición total.

Los disolventes adecuados para uso en la composición de película gruesa polimérica son reconocidos por un experto en la materia e incluyen acetato y terpenos tales como alfa- o beta-terpineol o mezclas de los mismos con otros disolventes tales como queroseno, ftalato de dibutilo, butilcarbitol, acetato de butilcarbitol, hexilenglicol y alcoholes de alto punto de ebullición y ésteres de alcohol. En una realización, el disolvente puede incluir uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: Acetato de Dietilenglicol Etil Éter (acetato de carbitol), Éster Dibásico y Cetona C-11. Además, se pueden incluir líquidos volátiles para favorecer un endurecimiento rápido sobre el sustrato en el vehículo. En muchas realizaciones de la presente invención, se pueden usar disolventes tales como éteres de glicol, cetonas, ésteres y otros disolventes de puntos de ebullición similares (en el intervalo de 180°C a 250°C) y mezclas de los mismos. Los medios preferidos están basados en éteres de glicol y β-terpineol. Diversas combinaciones de estos y otros disolventes se formulan para obtener los requerimientos deseados de viscosidad y volatilidad.

Aunque se espera que la impresión por estarcido sea un método común para la deposición de plata en películas gruesas poliméricas, se pueden utilizar otros métodos convencionales cualesquiera incluyendo impresión con plantilla, distribución con jeringa u otras técnicas de deposición o recubrimiento.

En una realización, el medio orgánico puede estar presente a 8,0 a 24,0% en peso, 10,0 a 22,0% en peso o 12,0 a 21,0% en peso del peso total de la composición.

En una realización, la relación de Ag a resina fenoxi puede estar entre 13:1 y 35:1. En una realización más, la relación de Ag a resina fenoxi puede estar entre 15:1 y 30:1.

Aplicación de Películas Gruesas

La composición de plata para película gruesa polimérica también conocida como una "pasta" se deposita típicamente sobre un sustrato, tal como poliéster pulverizado, es decir impermeable a gases y humedad. El sustrato también puede ser una lámina de material flexible, tal como un plástico impermeable tal como poliéster, por ejemplo poli(tereftalato de etileno) o un material compuesto constituido por una combinación de lámina de plástico con capas metálicas o dieléctricas opcionales depositados en la misma. En una realización, el sustrato puede ser una acumulación de capas con poliéster metalizado (acero inoxidable) seguido por la capa de semiconductor (CIGS, por ejemplo), seguido por una capa de CdS delgada, seguido por Óxido de Indio y Estaño pulverizado. En otra realización, se puede usar Óxido de Cinc en vez de Óxido de Indio y Estaño como Óxido Conductor Transparente (OCT) de la Célula Solar de Película-Fina.

La deposición de la composición de plata de película gruesa polimérica se realiza preferiblemente por impresión por estarcido, aunque se pueden utilizar otras técnicas de deposición tales como impresión con plantilla, distribución con jeringa o recubrimiento. En el caso de impresión por estarcido, el tamaño de malla de la pantalla controla el espesor de película gruesa depositada.

La película gruesa depositada se seca por exposición a calor durante típicamente 10-15 min a 140°C, formando así una célula solar de película fina.

La presente invención se discutirá con más detalle proporcionando ejemplos prácticos. El alcance de la presente invención, sin embargo, no está limitado de ningún modo por estos ejemplos prácticos.

Ejemplo 1

- 5 Se preparó la pasta de electrodo de plata de PTF mezclando viruta de plata con un tamaño medio de partícula de 7 μm (el intervalo fue 2-15 micrómetros) con un medio orgánico compuesto por resina de polihidroxiéter (también conocida como resina Fenoxi) disponible en Phenoxy Associates, Inc. El peso molecular de la resina fue aproximadamente 20.000. Se usó un disolvente para disolver la resina fenoxi completamente previamente a añadir la viruta de plata. Ese disolvente fue Acetato de Carbitol (Eastman Chemical).

La composición del conductor C de plata se da a continuación:

81,55% en peso	Viruta de Plata
15,53% en peso	Medio Orgánico (23,0% en peso resina fenoxi/77,0% en peso disolvente)
2,92% en peso	Disolvente Acetato de Carbitol

- 10 Esta composición se mezcló durante 30 minutos en un mezclador planetario.

- La composición se transfirió después a un Molino de tres cilindros donde fue sometido a dos pases a 689 y 1.379 kPa (100 y 200 psi). En este momento, se usó la composición para imprimir por estarcido un modelo de rejilla de plata en la parte superior de poliéster pulverizado con Óxido de Indio y Estaño (resistividad superficial de 80 ohm/sq). Usando una pantalla de acero inoxidable de malla 280, se imprimió una serie de líneas, y se secó la pasta de plata a 150°C durante 15 min. en un horno de caja de aire forzado. Entonces se midió la resistividad de contacto como 2×10^{-3} ohm cm². Como comparación, no se pudo medir una composición patrón tal como conductor A de plata ya que tenía una adhesión deficiente a ITO. Otro producto patrón tal como conductor B de plata mostró 3×10^{-1} ohm cm². Esta gran mejora inesperada en la resistividad por contacto para conductor C de plata, una propiedad clave para composiciones de plata de FV de Película-Fina, permite que se use para la mayoría de las aplicaciones y mejora la eficacia de la célula FV. A continuación se muestra una tabla resumen:

Tabla 1

Composición de Plata	Adhesión a ITO	Resistividad de Contacto
Conductor de Plata A	1	3×10^{-1} ohm cm ²
Conductor de Plata B	1	No se pudo medir
Conductor de Plata C	5	2×10^{-3} ohm cm ²

Ejemplo Comparativo 2

- 25 Se preparó pasta D de electrodo de plata PTF mezclando viruta de plata con un tamaño medio de partícula de 7 μm con un medio orgánico constituido por polihidroxiéter (resina Fenoxi) como para el ejemplo 1. El disolvente usado fue el mismo que en el Ejemplo 1 (Acetato de Carbitol). La composición de D se proporciona a continuación:

70,0% en peso	Viruta de Plata
29,0% en peso	Medio Orgánico (19,0% en peso resina fenoxi/81% en peso disolvente)
1,0% en peso	Disolvente Acetato de Carbitol

La composición se mezcló y se molió en molino de cilindros como para el Ejemplo 1. La pasta fue impresa por estarcido y se secó exactamente igual que como se indicó en el Ejemplo 1. La resistividad de contacto medida fue 8×10^{-1} ohm cm² casi dos órdenes de magnitud peor que el conductor C de plata. La adhesión a ITO se midió como claramente inferior a la del conductor C de plata.

- 30 Composiciones adicionales preparadas y ensayadas como se describe en la presente memoria se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

% en peso Ag	% en peso Resina	Ag/Resina	R Contacto (mohm cm2)	Adhesión (a ITO)
70,0	5,51	12,70	8×10^{-1}	1
73,0	6,75	10,81	2×10^{-1}	3
77,5	5,12	15,14	2×10^{-3}	5
81,5	3,57	22,83	1×10^{-3}	5
87,0	2,99	29,10	1×10^{-3}	5

En los ejemplos en la presente memoria, se midió la adhesión a ITO usando un método de Cinta ASTM. Se aplicó una cinta de grado 600 a un modelo impreso/secado de tinta de plata. Se retiró la cinta de un modo continuo y la cantidad de material de tinta de plata retirada se estimó basándose en una escala arbitraria de 1 a 5, representando 5 no eliminación de material (es decir, adhesión excelente).

En los ejemplos en la presente memoria, se midió la resistividad de contacto por impresión de una serie de líneas de plata sobre un Óxido Conductor Transparente (Óxido de Indio y Estaño) de espaciamiento variable. La tinta de plata se secó en condiciones patrón. Se usó el Método de la Línea de Transmisión para calcular la R de Contacto por representación gráfica de las líneas frente al espaciamiento. La ordenada en el origen de la recta de regresión y representa entonces $2 \times R$ de Contacto.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
 - (a) una composición conductora que comprende virutas de plata, en la que las virutas de plata son el 76,0-92,0 por ciento en peso de la composición total; dispersada en
- 5 (b) medio orgánico que comprende (i) resina fenoxi, en la que la resina fenoxi es el 2,0 a 6,5 por ciento en peso de la composición total, disuelta en (ii) un disolvente orgánico.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que el medio orgánico es el 8,0-24,0 por ciento en peso de la composición total.
3. La composición según la reivindicación 1, en la que la resina fenoxi es el 2,2-5,9 por ciento en peso de la
- 10 composición total.
4. La composición según la reivindicación 1, en la que el disolvente orgánico comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en: Acetato de Dietilenglicol Etil Éter (acetato de carbitol), Éster Dibásico y Cetona C-11.
5. Un método para formar una rejilla de plata sobre una célula fotovoltaica de película-fina, que comprende las
- 15 etapas de:
 - (a) aplicar la composición según la reivindicación 1 a un sustrato, en el que el sustrato es poliéster pulverizado;
 - (b) secar la composición sobre el sustrato.
6. El método según la reivindicación 5, en el que el poliéster es pulverizado con óxido de indio y estaño.
7. Una celda fotovoltaica de película-fina que comprende una línea de rejilla de plata que comprende la
- 20 composición según la reivindicación 1.
8. Una celda fotovoltaica de película-fina formada por el método según la reivindicación 5.
9. El método según la reivindicación 5, en el que el poliéster se pulveriza con óxido de cinc.