

ПОЛИМЕРНАЯ ТОКОПРОВОДЯЩАЯ ПАСТА ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ГЕТЕРОПЕРЕХОДАМИ

Область техники

5 Настоящее изобретение относится к толсто пленочной микроэлектронике, а именно к материалам для изготовления электропроводящих контактных слоев методом трафаретной печати, и может быть использовано для формирования контактной сетки солнечных элементов.

10 *Предшествующий уровень техники*

Полупроводниковые солнечные элементы изготавливаются из полупроводникового материала, например, кремния. Контакты на поверхности кремниевой подложки могут быть получены нанесением токопроводящей жидкой суспензии (далее пасты) методом трафаретной
15 печати.

Состав пасты включает в себя, как правило, проводящий компонент, представляющий собой мелкодисперсный металлический порошок, структурообразующий компонент, органический растворитель, функциональные добавки различного назначения для обеспечения
20 заданных печатно-технических характеристик толсто пленочного материала.

Одной из основных тенденций в производстве толсто пленочных солнечных элементов в настоящее время является снижение ширины проводящей контактной сетки на основе токопроводящей пасты и, как
25 следствие, повышение эффективности солнечного преобразователя за счет снижения величины линейного сопротивления проводника. Данный результат обеспечивается путем внедрения комплексного подхода при разработке состава токопроводящей пасты, а именно, использование

мелкодисперсного металлического порошка с заданными гранулометрическими параметрами, обеспечивающими стабильные печатные характеристики пасты; растворителя или смеси растворителей, обеспечивающих требуемый уровень смачиваемости твердой фазы и

5 подложки и, как следствие, относительной монодисперсности конечного продукта; полимерного компонента с заданным диапазоном молекулярной массы и присутствием функциональных групп; одной или нескольких функциональных добавок.

Состав токопроводящей пасты может содержать следующие

10 компоненты:

- (А) минимум один проводящий наполнитель,
- (Б) структурообразующий компонент,
- (В) минимум одна функциональная добавка.

Термин «проводящий» означает свойство теплопроводности и/или

15 электропроводности.

В качестве проводящего наполнителя (А) применяется порошок серебра, платины, палладия, никеля, меди и/или различные композиции вышеуказанного. Форма частиц металлического порошка может быть сферической, чешуйчатой или смесь вышеуказанного.

20 В качестве структурообразующего компонента (Б) применяется компонент на основе термореактивной и/или термопластичной смолы. Структурообразующим компонентом могут выступать полиэфирные смолы, фенольные смолы, фенолформальдегидные смолы, эпоксидные смолы, полиакрилаты и различные композиции вышеуказанного.

25 В качестве функциональной добавки могут выступать диспергаторы, эмульгаторы, скользящие добавки, адгезионные добавки, тиксотропные добавки, пеногасители, реологические добавки и различные композиции

вышеуказанного, обеспечивающие пасте требуемый комплекс печатно-технических характеристик.

Состав токопроводящей пасты также может содержать растворитель (Г).

5 В качестве растворителей могут быть использованы гликоли, такие как монометиловый эфир диэтиленгликоля, моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, монобутиловый эфир диэтиленгликоля, монометиловый эфир этиленгликоля, моноэтиловый эфир этиленгликоля, монобутиловый эфир этиленгликоля, монометиловый эфир пропиленгликоля и
10 моноэтиловый эфир пропиленгликоля, сложные эфиры, такие как 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолмоноизобутират, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолдиизобутират и тому подобное, кетоны, такие как циклогексанон и изофорон, терпинеол. Предпочтительнее использовать высококипящие растворители во избежание проблем, возникающих в
15 процессе трафаретной печати и сушки. Предпочтительные высококипящие растворители включают ацетат моноэтилового эфира диэтиленгликоля, ацетат монобутилового эфира диэтиленгликоля, монометиловый эфир трипропиленгликоля, моноизобутират 2,2,4-триметил-1,3-пентандиола, терпинеол и тому подобное.

20 Токопроводящая паста получается путём смешивания с последующей гомогенизацией компонентов (А), (Б) и (В) в определённой пропорции при помощи смесителя, трёхвалковой пастотёрки, гиромиксера.

Краткое описание чертежей и иных материалов

На фиг. 1 представлено схематичное изображение участка лицевой
25 поверхности солнечного элемента (СЭ) с частью токопроводящей контактной сетки в виде двух параллельных проводников, геометрические характеристики обозначены: L – длина проводника, h – высота проводника, d – ширина проводника.

На фиг. 2 представлена зависимость абсолютной величины КПД от относительного сокращения ширины проводника d при неизменной площади сечения проводника $S_{сеч}$.

5 На фиг. 3 представлена зависимость абсолютной величины КПД от относительного сокращения ширины проводника d при неизменной высоте проводника h .

На фиг. 4 представлен профиль распределения скоростей тонких слоёв металлизационной пасты в её объёме вдоль поперечного среза трафаретного открытия в случае турбулентного течения: а) при
10 продавливании пасты; б) при разделении подложки и трафарета.

На фиг. 5 представлен профиль распределения скоростей тонких слоёв металлизационной пасты в её объёме вдоль поперечного среза трафаретного открытия в случае ламинарного течения: а) при
продавливании пасты; б) при разделении подложки и трафарета.

15 На фиг. 6 представлена топология проводников, изготовленных с применением трафаретов с различной шириной открытия: а – ширина открытия 60 мкм; б – ширина открытия 40 мкм.

На фиг. 7 представлена зависимость линейного сопротивления проводника R_{line} , [Ом/см], от ширины трафаретного открытия, [Ом].

20 На фиг. 8 представлены кривые течения образцов металлизационных паст с различным характером взаимодействия с элементами оснастки для трафаретной печати: красным цветом выделен образец А, зелёным цветом – образец Б.

На фиг. 9 представлены фотографии проводниковых дорожек для
25 образцов из Примеров 1-4.

На фиг. 10 представлены результаты измерений ширины дорожки для образцов из Примеров 5-7.

На фиг. 11 представлены результаты измерений ВАХ для образцов из Примеров 5-7.

На фиг. 12 представлены микрофотографии среза СЭ с образцами из Примеров 8-12 после стадии сушки (а- 8, б – 9, в – 10, г –11, д –12) и после
5 стадии впитывания (а1, б1, в1, г1, д1).

На фиг. 13 представлены результаты измерений удельного сопротивления для образцов из Примеров 8-12 после стадии сушки (ρ_1) и стадии впитывания (ρ_2).

На фиг. 14-15 представлены результаты измерений ВАХ для
10 образцов из Примеров 8-12.

Раскрытие изобретения

Конструкция преобразователей солнечной энергии в электрическую (солнечных элементов СЭ, ФЭП) включает в себя один или несколько токопроводящих контактов. Для большинства типов современных СЭ
15 (mono/multi/amorphous Si, OPV, thin-film) характерно размещение токопроводящих контактов на поверхности, поглощающей солнечное излучение (лицевая поверхность, лицевая сторона); при этом сбор и перенос носителей электрического заряда из области генерации во внешнюю электрическую цепь обеспечивается за счёт изготовления
20 токопроводящего контакта в виде сетки из тонких параллельных проводников (фиг. 1). Такая конструкция получила наибольшее распространение, так как она обеспечивает значительное снижение издержек при массовом производстве СЭ несмотря на частичное затенение лицевой стороны расположенным на ней контактом.

25 С развитием технологии оптимизация геометрических размеров токопроводящего контакта становилась всё более значимым фактором роста коэффициента полезного действия СЭ (КПД). На фиг. 1 представлено схематичное изображение участка лицевой поверхности СЭ

с частью токопроводящей контактной сетки в виде двух параллельных проводников.

Доля поверхности СЭ, незанятая контактным проводником, характеризуется эффективной площадью $S_{эфф}$. Например, в случае СЭ с
 5 лицевой контактной сеткой, содержащей 5 басбарных шин и порядка 100 параллельных проводников, величина $S_{эфф}$ составляет не менее 95 % от общей площади лицевой поверхности. Увеличение $S_{эфф}$ способствует улучшению КПД солнечного элемента за счёт большего количества фотонов, поглощаемых лицевой поверхностью и, соответственно,
 10 большего количества генерируемых носителей заряда. Как следует из фиг. 1, увеличение $S_{эфф}$ возможно за счёт снижения ширины проводников d . При этом в зависимости от соотношения итоговой ширины d и высоты проводника h величина линейного электрического сопротивления проводника R_{line} изменяется в силу известного соотношения

$$R_{line} \sim \rho \cdot L / S_{сеч}, \quad (1)$$

15 где ρ – удельное сопротивление материала проводника, [Ом·см];
 L – длина проводника, [см];
 $S_{сеч} \sim d \cdot h$ – площадь поперечного сечения проводника, [см²].

Параметр R_{line} , характеризующий контактный проводник, является одним из компонентов последовательного сопротивления солнечного
 20 элемента, и наряду с другими «паразитными» сопротивлениями оказывает негативное влияние на итоговое значение КПД. Достигнутый на сегодняшний день вклад ширины d в величину КПД при условии неизменной площади сечения проводника $S_{сеч}$ и, соответственно, неизменном R_{line} , представлен на графике на рисунке 2, согласно которому
 25 снижение d на 5 % приводит к росту абсолютной величины КПД на 0.04 % за счёт описанного выше эффекта увеличения количества генерируемых носителей заряда. При снижении d условие сохранения величин $S_{сеч}$ и, соответственно, R_{line} постоянными достигается за счёт пропорционального

увеличения высоты проводника h . В случае, если при уменьшении d высота проводника h остаётся неизменной (или снижается), то вследствие увеличения R_{line} (согласно формуле 1) зависимость $\Delta Eff(d)$ демонстрирует отрицательный тренд, полностью компенсируя эффект от повышенной генерации носителей (фиг. 3). Следовательно, при разработке и изготовлении высокоэффективных СЭ необходимо как можно точнее соблюдать баланс между величинами площади поперечного сечения и линейного сопротивления проводника $S_{сеч}$ и R_{line} . Это обстоятельство накладывает серьёзные требования к стабильности и воспроизводимости метода изготовления токопроводящего контакта.

В настоящее время трафаретная печать является наиболее распространённой технологией металлизации, как наиболее полно отвечающая критериям массового промышленного производства. В процессе трафаретной печати геометрические размеры проводника определяются шириной открытия (opening width) в эмульсионном слое трафарета. В ходе процесса металлизационная паста продавливается сквозь открытие трафарета за счёт приложенного со стороны эластичного ракеля давления, формируя таким образом проводник. В общем случае профиль распределения скоростей тонких слоёв пасты в её объёме вдоль поперечного среза трафаретного открытия имеет вид, схематично представленный на фиг. 4, при этом характер течения пасты вдоль стенок открытия является в значительной степени турбулентным. Турбулентность в данном контексте означает наличие сильно выраженных взаимодействий между стенкой открытия и непосредственно прилегающим к стенке тонким слоем пасты. Такое взаимодействие приводит к неравномерному распределению скоростей в объёме пасты как при её продавливании, так и при разделении подложки и трафарета, в результате чего на краях формируемого проводника образуются дефекты в виде брызг, капель и

ореола; наличие таких дефектов приводит к значительной вариации локальных значений $S_{\text{сеч}}$ проводника. Поэтапное сужение ширины открытия в ходе оптимизации геометрии токопроводящего контакта усиливает вклад турбулентного течения пасты в вариабельность процесса

5 изготовления проводника. Для трафаретных открытий, ширина которых составляет 50 мкм и менее, предпочтительна металлизационная паста, характеризующаяся преимущественно ламинарным характером течения вблизи стенок открытия (фиг. 5). При ламинарном течении сила взаимодействия между стенкой открытия и прилегающим к ней тонким

10 слоем пасты выражена заметно слабее; при этом тонкий слой пасты скользит вдоль стенки открытия, что приводит к сглаживанию профиля распределения скоростей. В результате дефекты в виде брызг, капель и ореола не образуются, форма проводника полнее воспроизводит форму трафаретного открытия, и проводник характеризуется стабильной и

15 воспроизводимой площадью сечения $S_{\text{сеч}}$.

Помимо взаимодействия между пастой и стенками открытия трафарета, влияющего на линейное сопротивление проводника R_{line} через локальные вариации площади его поперечного сечения $S_{\text{сеч}}$, в процессе трафаретной печати на величину R_{line} проводника также оказывает влияние

20 ряд технологических факторов. Основой конструкции наиболее распространённого вида оснастки для трафаретной печати – сетчатого трафарета – является сетка в виде переплетённых нитей, образующих строго регулярный массив ячеек фиксированного объёма. Поступление пасты в область открытия происходит непосредственно через ячейки,

25 отделённые друг от друга на расстояние, равное толщине нити. В ходе оптимизации геометрических параметров токопроводящего контакта при сужении ширины открытия до 50 мкм и менее структура изготавливаемого проводника в значительной степени начинает воспроизводить

периодическую структуру трафаретной сетки, как это видно на представленных ниже фотографиях. Здесь на фиг. 6.а показана фотография участка проводника, изготовленного с применением трафаретного открытия шириной 60 мкм. Данный проводник характеризуется

5 выраженной линейной структурой, в то время как форма проводника, изготовленного с применением трафаретного открытия шириной 40 мкм (фиг. 6.б), не является линейной, а характеризуется чередованием локальных утолщений и сужений (перетяжек), что вносит дополнительный вклад в величину линейного сопротивления проводника R_{line} . Зависимость

10 R_{line} проводника от ширины трафаретного открытия, применяемого при его изготовлении, показана на фиг. 7. Как следует из представленного графика, при снижении ширины открытия до величины менее 50 мкм соответствующее увеличение линейного сопротивления изготавливаемого проводника приобретает экспоненциальный характер. Для устранения

15 эффекта образования локальных утолщений/сужений металлизационная паста должна характеризоваться свойством быстрого прохождения сквозь ячейки малого и сверхмалого объёма с последующим равномерным заполнением области трафаретного открытия, чему также способствует описанный выше механизм ламинарного течения.

20 Металлизационная паста представляет собой жидкую высоконаполненную суспензию, в состав которой помимо электропроводящего наполнителя входят органические растворители и полимерные соединения различной пространственной структуры с широким диапазоном молекулярных масс. Для исследования свойств

25 жидких систем, макроскопические свойства которых определяются силами межмолекулярного и межчастичного взаимодействия, широко применяют реологические методы. Качественное определение характера взаимодействия металлизационной пасты с элементами технологической

оснастки для трафаретной печати возможно при помощи стандартного CR реометра. Построенные в координатах «скорость сдвига $\dot{\gamma}$ [с^{-1}] – напряжение сдвига τ [Па]» кривые течения образцов металлизационных паст А и Б (фиг. 8) характеризуются участками линейного увеличения

5 напряжения сдвига I, обусловленными постепенным разрушением в ходе испытания структурного каркаса из переплетённых полимерных цепочек в объёме образцов. Изменение наклона кривых после достижения скорости сдвига, равной 40 с^{-1} , свидетельствует о завершении процесса распутывания полимерных молекул и их преимущественном

10 ориентировании по направлению вращения ротора. Расположение участка II кривой течения образца А практически параллельно оси абсцисс указывает на слабо выраженную зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига после 40 с^{-1} . На микроуровне это означает, что механическая энергия вращения ротора при дальнейшем увеличении

15 скорости сдвига полностью переносится в непосредственно прилегающий к нему слой пасты за счёт сил межчастичного взаимодействия и рассеивается в объёме образца при соударениях частиц проводящего наполнителя. Таким образом, характер кривой течения образца А с параллельным оси абсцисс участком II позволяет судить о проявлении

20 сильно выраженных взаимодействий данного образца металлизационной пасты с элементами конструкции реометра. В случае с образцом Б характер кривой течения, после 40 с^{-1} демонстрирующей отрицательный наклон, свидетельствует о наличии специфических взаимодействий, ответственных за ослабление реакции образца на прилагаемое со стороны

25 ротора усилие по достижении некоторой пороговой величины скорости сдвига. На микроуровне этот эффект объясняется расслоением образца металлизационной пасты, при котором по мере дальнейшего увеличения скорости сдвига в тонком слое между пастой и поверхностью оснастки

реометра происходит выделение прослойки полимерных молекул, выступающей в роли смазки.

Таким образом, металлизационная паста для высокоэффективных СЭ, пригодная для нанесения узких токопроводящих проводников со стабильной локальной $S_{\text{сеч}}$ и низким R_{line} методом трафаретной печати, при измерении её реологических характеристик в координатах «скорость сдвига $\dot{\gamma}$ [с^{-1}] – напряжение сдвига τ [Па]» характеризуется отрицательным наклоном кривой течения при превышении пороговой величины скорости сдвига, равной 40 с^{-1} .

Для осуществления описанного механизма проскальзывания, способствующего ламинарному течению металлизационной пасты вдоль элементов технологической оснастки в процессе трафаретной печати, в состав пасты вводятся функциональные добавки, в качестве которых могут выступать силоксаны.

Известны заявки WO2009035453 (опубл. 19.03.2009) и US20180163063 (опубл. 14.06.2018) на электропроводящую композицию с полисилоксаном в составе, где данный материал может выступать в роли одного из компонентов органического связующего наряду с другими термопластичными и термореактивными полимерами. Но в данных патентных заявках не раскрывается механизм, за счёт которого полисилоксан придаёт преимущества электропроводящим композициям на его основе.

В составе электропроводящих материалов по заявкам US20030107026 (опубл. 12.06.2003) и CA2461011 (опубл. 03.04.2003), полиорганосилоксан является главным компонентом органического связующего, но при этом сами описываемые материалы не предназначены для изготовления электропроводящего контакта, аналогичному данному изобретению.

Для минимизации удельного сопротивления необходимо использовать субмикронный порошок, он лучше спекается при низких температурах порядка 200°C. Но с уменьшением размера частиц возрастают силы, приводящие к агломерации из-за возрастания площади поверхности $S_{БЭТ}$.

5 При возрастании площади поверхности порошка $S_{БЭТ}$ активнее протекают процессы, приводящие к образованию оксидной пленки на поверхности частиц серебра и возрастает роль последующей поверхностной обработки порошки для предотвращения окисления и агломерации.

10 В качестве поверхностной обработки используют жирные кислоты с температурами кипения 350-400°C, которые также препятствует спеканию частиц порошка при температуре 200°C (максимальная возможная температура процесса НЛТ) и тем самым повышают удельное сопротивление отожжённого проводника.

15 При минимизации удельного сопротивления для более эффективного спекания частиц необходимо нахождение химических элементов, которые позволят очистить поверхность от окисла и остатков жирных кислот и химически активизируют поверхность снижая энергию слияния частиц. Данные химические вещества в процессе отжига должны легко выходить
20 из слоя проводника и не нарушать структуру ИТО.

Техническим решением в данном случае возможно использование полимеров, стабилизированных галогенидами. А именно, галогенсодержащих полимеров с температурой размягчения ниже 200°C. В частности, хлорсодержащих полимеров, в которых атом хлора обладает
25 повышенной подвижностью. Известен хлорсодержащий полимер, температура плавления которого составляет 165-170°C, однако при нагревании свыше 35°C в нем начинаются процессы деструкции, сопровождающиеся отщеплением атомарного хлора с последующим

образованием хлористого водорода, вызывающим интенсивную деструкцию макроцепей.

Задача настоящего изобретения сводится к обеспечению требуемых печатно-технических и термических характеристик пасты, отвечающих
5 современным тенденциям в области «тонкой» печати. А именно, сохранение комплекса реологических свойств пасты при снижении ширины открытий трафарета за счет оптимального соотношения всех компонентов и путем введения добавок, обеспечивающих вышеописанный характер течения в процессе трафаретной печати. А также использование
10 галогенсодержащих полимеров с низкой температурой начала разложения, обеспечивающих эффективное спекание порошка серебра уже на стадии сушки токопроводящих контактов.

Технический результат заключается в повышении эффективности солнечного преобразователя за счет снижения линейного сопротивления
15 проводника посредством уменьшения ширины дорожки с одной стороны, и за счет снижения удельного сопротивления проводника путем более эффективного спекания мелкодисперсного порошка серебра с другой.

Указанный технический результат достигается тем, что полимерная токопроводящая паста для солнечных элементов с гетеропереходами
20 включает порошок серебра, органическое связующее, содержащее в составе растворителя структурообразующий компонент, и функциональную добавку, причем в составе в качестве структурообразующего компонента используется галогенсодержащий полимер с температурой размягчения ниже 200°C, а в качестве
25 функциональной добавки используется полимерное кремнийорганическое соединение с числом силоксановых звеньев менее 3000, при следующем соотношении компонентов, в мас. %: порошок серебра – 80-95; органическое связующее – 4-18; функциональная добавка – 0,1-2,0.

Порошок серебра может иметь средний размер частиц D50 0,5-5,0 мкм.

Количество структурообразующего компонента в составе органического связующего может составлять 5-10 мас. %.

5 Функциональная добавка может содержать дополнительные компоненты.

При измерении реологических характеристик токопроводящей пасты в координатах «скорость сдвига $\dot{\gamma}$ [с⁻¹] – напряжение сдвига τ [Па]», кривая течения характеризуется отрицательным наклоном при
10 превышении пороговой величины скорости сдвига, равной 40 с⁻¹.

Токопроводящая паста включает в себя мелкодисперсный порошок серебра, структурообразующий компонент в растворителе, реологическую добавку, обеспечивающую оптимальную топологию печатной дорожки. Мелкодисперсный порошок серебра имеет средний размер частиц
15 D50=0,5-5,0 мкм, предпочтительнее D50=1,0-3,0 мкм. Содержание порошка серебра может варьироваться в пределах 80-95 мас. %, предпочтительнее содержание серебра 85-92 масс. %. Структурообразующий компонент может представлять собой поливалентную эпоксидную смолу с двумя или более эпоксидными
20 группами в одной молекуле. Например, эпихлоргидрин и фенол новолак, крезол новолак, многоатомные фенолы, этиленгликоль и бисфенол А, гидрированный бисфенол А, бисфенол F, бисфенол AD, резорцин. Эти эпоксидные смолы могут использоваться по отдельности или в комбинации. В качестве реологической добавки может быть использован
25 полиамид, а именно неполярный полиамид, модифицированный мочевиной; полеолефин, в частности, эмульсия полиэтилена с молекулярной массой 1000-3000; сложные эфиры жирных кислот, предпочтительнее с числом атомов углерода 26-30. Также в качестве

добавки, улучшающей печатные свойства, могут быть использованы полимерные кремнийорганические соединения, предпочтительнее силиконовые жидкости с числом силоксановых звеньев менее 3000. Именно добавка из вышеуказанного ряда кремнийорганических соединений обеспечивает требуемый характер реологического поведения посредством снижения поверхностного натяжения на границе раздела паста-трафарет и придания пасте «скольжения» (снижения трения проводниковой пасты о стенки открытых трафарета), что в результате приводит к равномерному отпечатку пасты в процессе трафаретной печати

5 без эффекта «отлипания», что особенно актуально для современной печати дорожек шириной до 30 микрон. Указанная реологическая добавка является по сути инертной, т.е. не оказывает существенного влияния на электрофизические и механические параметры солнечного преобразователя, но значительно улучшает процесс прохождения пасты

10 через трафарет с минимизацией возможных возникающих дефектов. В качестве структурообразующего компонента предпочтительнее использовать галогенсодержащий полимер с низкой температурой деструкции, а именно хлорсодержащий полимер. Макромолекула данного типа полимера подвергается деструкции при относительно невысокой

15 температуре, вследствие чего выделяется дополнительная энергия, способствующая термокатализу спекания частиц серебра в слое проводника и, как следствие, снижение уровня удельного сопротивления проводника. Таким образом, технический результат обеспечивается наличием двух ключевых факторов настоящего изобретения:

20 реологической добавкой из ряда силоксанов и галогенсодержащим полимером с низкой температурой разложения.

25

В настоящем изобретении используется мелкодисперсный порошок серебра, средний размер частиц которого составляет D50 0,5 - 5,0 мкм.

Если средний размер частиц D50 порошка серебра превышает 5,0 мкм, то возникает тенденция к снижению динамической вязкости пасты, что, в свою очередь, приводит к ухудшению печатных свойств, растеканию дорожки проводника. В противном случае, при уменьшении среднего
5 размера частиц D50 ниже 0,5 мкм, повышается динамическая вязкость, что также может привести к снижению качества печати из-за неравномерного распределения пасты, появлению разрывов в проводниковых дорожках. При снижении динамической вязкости путем уменьшения содержания полимера может возникнуть тенденция к ухудшению адгезионной
10 прочности.

Органическое связующее содержит смесь высококипящих растворителей и структурообразующий компонент. В качестве структурообразующего компонента в данном изобретении используется галогенсодержащий термопластичный полимер с температурой
15 размягчения ниже 200°C. Если содержание структурообразующего компонента превышает 10% от состава органического связующего, то повышается вязкость пасты и, соответственно, ухудшаются ее печатные характеристики. Помимо этого, при повышенном содержании структурообразующего компонента присутствует тенденция к повышению
20 линейного сопротивления в составе солнечного элемента. При содержании структурообразующего компонента ниже 5% в составе органического связующего наблюдается ухудшение печатных свойств токопроводящей пасты вследствие потери пластичности.

Кроме того, токопроводящая паста, согласно настоящего изобретения,
25 содержит функциональную реологическую добавку, обеспечивающую снижение поверхностного натяжения пасты и, тем самым, улучшающую прохождение пасты через трафарет в процессе печати с получением оптимальной топологии токопроводящих контактов. Указанная

реологическая добавка относится к ряду полимерных кремнийорганических соединений с числом силоксановых звеньев менее 3000. В настоящем изобретении предпочтительно использование 0,1-2,0% вышеуказанной добавки. При введении добавки в концентрации ниже 0,1% не обеспечиваются требуемые печатные характеристики. Превышение 2,0% силоксановой добавки приводит к повышению удельного сопротивления.

Основная характеристика состава токопроводящей пасты, в соответствии с настоящим изобретением – использование в качестве структурообразующего компонента галогенсодержащего полимера, обеспечивающего эффективное спекание частиц серебра, приводящее к повышению проводимости токопроводящего слоя, и введение функциональной добавки на основе полимерных силоксановых органических соединений, улучшающей печатно-технические характеристики пасты.

Оптимальность количественного состава пасты подтверждается тем, что при введении входящих в нее компонентов выше или ниже заявляемых пределов, не обеспечиваются требуемые эксплуатационные и реологические свойства.

Проведенный анализ уровня техники показал, что заявленная совокупность существенных признаков, изложенная в формуле изобретения, неизвестна. Это позволяет сделать вывод о соответствии заявленного технического решения условию патентоспособности «новизна».

Сравнительный анализ показал, что в уровне техники не выявлены решения, имеющие признаки, совпадающие с признаками заявленного изобретения, а также не подтверждена известность влияния этих признаков на технический результат. Таким образом, заявленное техническое

решение удовлетворяет условию патентоспособности «изобретательский уровень».

Осуществление изобретения

Токопроводящую пасту готовят следующим образом. Взвешивают
5 заданное количество всех вышеуказанных компонентов в емкости
смесителя, перемешивают при помощи планетарного смесителя. Далее
осуществляют гомогенизацию пасты посредством трехвалковой
пастотерки до получения требуемой степени перетира.

Измерение степени перетира проводят при помощи гриндометра
10 Хегмана. Прибор состоит из измерительной плиты с клинообразным пазом
и скребка. Пробу пасты в количестве, достаточном, для заполнения всего
паза, помещают за верхний предел шкалы. Скребок устанавливают
перпендикулярно к измерительной поверхности и под углом 90°
перемещают в течение нескольких секунд от максимального значения
15 шкалы за нуль.

Динамическую вязкость измеряют на ротационном вискозиметре
системы «плита-конус». Принцип действия основан на зависимости
вращающего момента от вязкости, вызывающей сопротивление образца
смещению.

20 Пример 1

Для приготовления токопроводящей пасты использовали: порошок
серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в
количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее
структурообразующий компонент и растворитель, функциональную
25 добавку А на основе раствора полиакрилата в количестве 0,1-2,0 мас.%.

Пример 2

Для приготовления токопроводящей пасты использовали порошок
серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в

количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее структурообразующий компонент и растворитель, функциональную добавку В на основе полидиметилсилоксана, модифицированного полиэфиром в количестве 0,1-2,0 мас.%

5 Пример 3

Для приготовления токопроводящей пасты использовали порошок серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее структурообразующий компонент и растворитель, функциональную
10 добавку С на основе полидиметилсилоксана, модифицированного полиэфиром в количестве 0,1-2,0 мас.%

Пример 4

Для приготовления токопроводящей пасты использовали порошок серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в
15 количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее структурообразующий компонент и растворитель, функциональную добавку D на основе полидиметилсилоксана в количестве 0,1-2,0 мас.%.
20

Исследование свойств вышеописанных образцов проводилось в составе солнечных элементов с гетеропереходами. Основой технологии
20 «НJT» является подложка из кристаллического кремния n-типа, на которую посредством плазмохимического осаждения из газовой фазы наносятся тонкие пленки аморфного кремния с последующим формированием гетеропереходов, следующим этапом является нанесение пленки ITO, на которую печатаются токосъемные контакты с
25 серебросодержащей пастой.

Токосъемные контакты с вышеуказанными образцами наносились на структуры методом трафаретной печати на полуавтоматическом принтере EKRA E2. Сушка осуществлялась в установке конвейерной сушки «JRT»

DT-040-Rk-X, впекание производилось в сушильном шкафу «Heraeus» D-6450 при температуре 210°C в течение 15 минут. Измерение ширины проводниковых дорожек проводилось на микроскопе «Olympus». Измерение высоты проводниковых дорожек проводилось на микроскопе

5 «Leitz» 512761-20

Печатно-технические и электрофизические параметры полученных токопроводящих паст из примеров 1-4 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Печатно-технические характеристики проводящих паст

№ Примера	Функциональная добавка	Композиция	Условный коэффициент поверхностного натяжения*	Степень перетира, мкм	Динамическая вязкость, Па·с	Ширина дорожки проводника d, мкм	Высота дорожки проводника h, мкм	Площадь поперечного сечения проводника Sсеч., см²	Удельное сопротивление R, Ом·см	Длина проводника, см	Линейное сопротивление Rlin, Ом
1	A	Полиакриловая добавка	0,79	5	103	63	14	0,0000088	5,17E-06	1,55E+01	9,09E+00
2	B	Полидиметил-силоксан, модифицирован-ный полиэфиром	0,88	6	109	58	16	0,0000093	5,30E-06	1,55E+01	8,86E+00
3	C	Полидиметил-силоксан, модифицирован-ный полиэфиром	0,98	6	111	53	18	0,0000095	5,41E-06	1,55E+01	8,78E+00
4	D	Полидиметил-силоксан	1,00	5	122	52	19	0,0000099	5,49E-06	1,55E+01	8,62E+00

* - степень снижения поверхностного натяжения пасты

Как видно из таблицы 1, образцы токопроводящих паст из Примеров 1-4 имеют удовлетворительную степень перетира и динамическую вязкость, таким образом, обеспечиваются требуемые печатно-эксплуатационные свойства. Кроме того, наблюдается прямая зависимость ширины проводниковой дорожки от условного коэффициента поверхностного натяжения. Таким образом, образец из Примера 4 с функциональной добавкой D на основе полидиметилсилоксана обладает наибольшим условным коэффициентом поверхностного натяжения, снижая тем самым степень трения пасты о стенки открытых трафарета и обеспечивая топологически наиболее оптимальную контактную сетку. Помимо этого, образец из Примера 4 имеет наиболее низкое значение линейного сопротивления, что подтверждает вышеописанную теоретическую часть.

На фиг. 9 представлены фотографии проводниковых дорожек из вышеописанных примеров. Отчетливо видно улучшение профиля токопроводящей дорожки, как со стороны снижения ее ширины, так и со стороны уменьшения краевых «клякс» (фиг. 9).

Пример 5

Для приготовления токопроводящей пасты использовали порошок серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее структурообразующий компонент и растворитель.

Пример 6

Для приготовления токопроводящей пасты использовали порошок серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее структурообразующий компонент и растворитель, функциональную

добавку на основе полимерных силоксановых органических соединений в количестве 0,25 мас.%.

Пример 7

Для приготовления токопроводящей пасты использовали порошок
5 серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее структурообразующий компонент и растворитель, функциональную добавку на основе полимерных силоксановых органических соединений в количестве 0,50 мас.%. Исследование свойств образцов из Примеров 5-7
10 проводилось таким же образом, как и для образцов из Примеров 1-4.

На фиг. 10 представлены результаты измерений ширины проводниковой дорожки для образцов из Примеров 5-7.

На фиг. 11 представлены результаты измерений вольт-амперных характеристик для образцов из Примеров 5-7.

15 Как видно из представленных результатов на фиг. 6 образец из Примера 5 без функциональной добавки имеет наиболее широкую токопроводящую дорожку. При увеличении содержания функциональной добавки наблюдается тенденция к снижению ширины дорожки (Пример 6 и Пример 7). Полученные результаты коррелируют с данными измерения
20 ВАХ (фиг. 11). Введение функциональной добавки, снижающей растекание пасты, позволяет повысить ток короткого замыкания и снизить величину последовательного сопротивления в составе солнечных элементов.

Пример 8

25 Для приготовления токопроводящей пасты использовали порошок серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее структурообразующий компонент на основе галогенсодержащего

термопластичного полимера в количестве 5-10 мас.% от состава органического связующего и растворитель.

Пример 9

Для приготовления токопроводящей пасты использовали порошок
5 серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее структурообразующий компонент на основе феноксисмолы в количестве 5-10 мас.% от состава органического связующего и растворитель.

Пример 10

10 Для приготовления токопроводящей пасты использовали порошок серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее структурообразующий компонент на основе акрилатной смолы в количестве 5-10 мас.% от состава органического связующего и
15 растворитель.

Пример 11

Для приготовления токопроводящей пасты использовали порошок серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее
20 структурообразующий компонент на основе эпоксидной смолы в количестве 5-10 мас.% от состава органического связующего и растворитель.

Пример 12

25 Для приготовления токопроводящей пасты использовали порошок серебра, средний размер частиц которого составляет 0,5-5,0 мкм, в количестве 80-95 мас.%, органическое связующее, включающее структурообразующий компонент на основе галогенсодержащего

термопластичного полимера в количестве 5-10 мас.% от состава органического связующего и растворитель.

Исследование свойств образцов из Примеров 8-12 проводилось таким же образом, как и для образцов из вышеперечисленных Примеров.

5 Образцы из Примеров 8 и 12 на основе галогенсодержащих термопластичных полимеров имеют пониженное удельное сопротивление уже после стадии сушки (рис.13), что подтверждает теорию о каталитическом спекании частиц серебра посредством термодеструкции галогенсодержащего полимера при пониженной температуре. Данная
10 теория также косвенно подтверждается представленными микрофотографиями (рис.12), на которых у образцов а) и г) (Пример 8 и 12 соответственно) наблюдается частичное спекание порошка серебра уже на стадии сушки.

Образцы из Примеров 8, 10, 11, 12 показали сопоставимый уровень
15 эффективности в составе солнечных элементов, при этом образцы из Примеров 10 и 11 не обладают достаточной адгезией к подложке, что отразилось также на результате измерения тока короткого замыкания для данных образцов. Образец из Примера 9 имеет высокий уровень последовательного сопротивления и, как следствие, низкую эффективность
20 (фиг. 14-15).

Промышленная применимость

Полимерная токопроводящая паста для солнечных элементов с гетеропереходами согласно настоящего изобретения содержит порошок
серебра со средним размером частиц D50 0,5-5,0 мкм с содержанием в
25 составе пасты 80-95 мас.%, полимерную кремнийорганическую добавку, снижающую степень поверхностного натяжения пасты и, тем самым, улучшающую процесс трафаретной печати и топологию токопроводящего контакта и, как следствие, снижающую линейное сопротивление

проводника, структурообразующий компонент на основе галогенсодержащего полимера, позволяющий снизить удельное сопротивление проводника и повысить его проводимость посредством процесса термokatалитического спекания частиц серебра. Данная
5 композиция позволяет сделать вывод об уникальности ее состава по сравнению с существующими аналогами.

Токопроводящая паста согласно настоящего изобретения может быть использована в составе солнечных элементов с температурой спекания ниже 210°C.

Формула изобретения

1. Полимерная токопроводящая паста для солнечных элементов с гетеропереходами, включающая порошок серебра, органическое связующее, содержащее в составе растворителя структурообразующий компонент, и функциональную добавку, причем в составе в качестве структурообразующего компонента используется галогенсодержащий полимер с температурой размягчения ниже 200°C , а в качестве функциональной добавки используется полимерное кремнийорганическое соединение с числом силоксановых звеньев менее 3000, при следующем соотношении компонентов, в мас. %:
- 5 Порошок серебра – 80-95
Органическое связующее – 4-18
Функциональная добавка – 0,1-2,0
2. Токопроводящая паста по п. 1, отличающаяся тем, что порошок
- 15 серебра имеет средний размер частиц D_{50} 0,5-5,0 мкм.
3. Токопроводящая паста по п. 1, отличающаяся тем, что количество структурообразующего компонента в составе органического связующего составляет 5-10 мас. %.
4. Токопроводящая паста по п. 1, отличающаяся тем, что
- 20 функциональная добавка содержит дополнительные компоненты.
5. Токопроводящая паста по п. 1, отличающаяся тем, что, при измерении её реологических характеристик в координатах «скорость сдвига $\dot{\gamma}$ [c^{-1}] – напряжение сдвига τ [Па]», кривая течения характеризуется отрицательным наклоном при превышении пороговой величины скорости
- 25 сдвига, равной 40 c^{-1} .