

Description

Titre de l'invention : Encre à base de nanoparticules d'argent

La présente invention a pour objet des formulations d'encre à base de nanoparticules d'argent et d'oxydes métalliques. En particulier, la présente invention concerne des formulations d'encre à base de nanoparticules d'argent et d'oxydes métalliques, les dites encres étant stables, à conductivité améliorée et permettant de former de manière avantageuse des électrodes et/ou des traces conductrices particulièrement adaptées aux cellules photovoltaïques, par exemple sur un substrat en verre et/ou en silicium.

L'utilisation de pâtes conductrices pour former des contacts métalliques à la surface de substrats tels que le silicium est bien connue. De tels substrats peuvent être utilisés dans des cellules photovoltaïques (ou cellules solaires) qui convertissent l'énergie solaire en énergie électrique. Les cellules solaires au silicium cristallin peuvent être recouvertes d'un revêtement antireflet pour favoriser l'adsorption de la lumière, ce qui augmente théoriquement l'efficacité de la cellule tout en générant un autre problème car ce revêtement antireflet agit également comme isolant ; en général, on recouvre ainsi les cellules solaires de ce revêtement antireflet avant l'application de pâte conductrice. Différents types de revêtements antireflets peuvent être utilisés mais ils comprennent en principe du nitrure de silicium et/ou de l'oxyde de titane et/ou de l'oxyde de silicium.

Pour former les contacts métalliques, des traces conductrices sont donc imprimées sur un substrat qui est ensuite cuit à une température élevée mais toutefois inférieure au point de fusion de l'argent et au point eutectique de l'argent et du silicium. Si la cellule solaire est recouverte d'un revêtement antireflet avant application de la trace conductrice, cette trace conductrice doit, pour être efficace, pénétrer dans le revêtement antireflet pour former les contacts métalliques nécessaires avec le substrat. Toutefois, il faut éviter lors du chauffage que certains constituants de la trace conductrice et/ou du revêtement antireflet ne viennent contaminer de manière excessive le substrat car cela engendrerait une dégradation des performances de la cellule solaire.

Un contrôle approprié de tous ces enjeux est indispensable pour pouvoir obtenir un bon rendement de la cellule solaire.

En conséquence, il existe un besoin pour une composition facilement imprimable, permettant de former des traces conductrices présentant les contacts ohmiques nécessaires avec le substrat de la cellule solaire sans en dégrader les performances tout en tenant compte, si nécessaire, de la présence de la couche intermédiaire antireflet.

- 2 -

Plus particulièrement, la présente invention se rapporte au domaine des encres à base de nanoparticules conductrices adaptées pour la sérigraphie et/ou l'enduction (« coating »).

Les encres à base de nanoparticules conductrices selon la présente invention
5 peuvent être imprimées sur tous types de supports. On citera à titre d'exemple les supports suivants : polymères et dérivés de polymères, matériaux composites, matériaux organiques, matériaux inorganiques et, en particulier, le silicium, le verre et/ou la couche intermédiaire antireflet tels que définis et décrits ci-après.

Les encres à base de nanoparticules conductrices selon la présente invention
10 présentent de nombreux avantages parmi lesquels nous citerons à titre d'exemples non limitatifs :

- un meilleur recuit (homogénéité du dépôt) ;
- une absence de génération de bulles/mousses lors de l'impression ;
- un meilleur temps de résidence (par exemple, pas de séchage de l'encre sur le
15 masque) ;
- une stabilité dans le temps supérieure aux encres actuelles ;
- une non-toxicité des solvants et des nanoparticules ;
- une conservation des propriétés intrinsèques des nanoparticules ; et, en particulier,
- une conductivité améliorée pour des températures de recuit généralement comprises
20 entre 150°C et 300°C.

La présente invention se rapporte également à une méthode de préparation améliorée des dites encres ; enfin, la présente invention se rapporte aussi à l'utilisation des dites encres dans le domaine de la sérigraphie et/ou l'enduction (« coating »).

A la vue de la littérature de ces dernières années, les nanocristaux colloïdaux
25 conducteurs ont reçu beaucoup d'attention grâce à leurs nouvelles propriétés optoélectroniques, photovoltaïques et catalytiques. Cela les rend particulièrement intéressants pour de futures applications dans le domaine de la nanoélectronique, des cellules solaires, des capteurs et du biomédical.

Le développement de nanoparticules conductrices permet de recourir à de nouvelles
30 mises en œuvre et d'entrevoir une multitude de nouvelles applications. Les nanoparticules possèdent un rapport surface / volume très important et la substitution de leur surface par des tensioactifs entraîne le changement de certaines propriétés, notamment optiques, et la possibilité de les disperser.

Leurs faibles dimensions peuvent amener dans certains cas des effets de
35 confinement quantique. Le terme de nanoparticules est employé lorsqu'au moins une des dimensions de la particule est inférieure ou égale à 250 nm. Les nanoparticules peuvent être des billes (de 1 à 250 nm), des bâtonnets ($L < 200$ à 300 nm), des fils

- 3 -

(quelques centaines de nanomètres voire quelques microns), des disques, des étoiles, des pyramides, des tétrapodes, des cubes ou des cristaux lorsqu'ils n'ont pas de forme prédéfinie.

Plusieurs procédés ont été élaborés afin de synthétiser des nanoparticules
5 conductrices. Parmi eux, on peut citer de façon non exhaustive :

- les procédés physiques :

• la déposition de vapeur chimique (aussi connue sous la dénomination « Chemical Vapor Deposition - CVD ») lorsqu'un substrat est exposé à des précurseurs chimiques volatilisés qui réagissent ou se décomposent sur sa surface. Ce procédé conduit
10 généralement à la formation de nanoparticules dont la morphologie dépend des conditions utilisées ;

• l'évaporation thermique ;

• l'épitaxie par jets moléculaires (aussi connue sous la dénomination « Molecular Beam Epitaxy ») lorsque des atomes qui vont constituer les nanoparticules sont bombardés à
15 grande vitesse sur le substrat (où ils vont se fixer), sous la forme d'un flux gazeux ;

- les procédés chimiques ou physico-chimiques :

• la microémulsion ;

• l'impulsion laser en solution, lorsqu'une solution contenant un précurseur est irradiée par faisceau laser. Les nanoparticules se forment dans la solution le long du faisceau
20 lumineux ;

• La synthèse par irradiation aux microondes ;

• La synthèse orientée assistée par des surfactants ;

• La synthèse sous ultrasons ;

• La synthèse électrochimique ;

25 • La synthèse organométallique ;

• La synthèse en milieu alcoolique.

Les synthèses physiques consomment plus de matières premières avec des pertes significatives. Elles nécessitent généralement du temps et des températures élevées ce
30 qui les rendent peu attractives pour le passage à une production à l'échelle industrielle. Cela les rend non adaptées à certains substrats, par exemple les substrats souples. De plus, les synthèses s'effectuent directement sur les substrats dans des bûches aux dimensions réduites. Ces modes de productions se révèlent relativement rigides et ne permettent pas de produire sur des substrats de grandes dimensions ; ils peuvent
35 toutefois parfaitement convenir pour la production des nanoparticules d'argent utilisées dans les formulations d'encre selon la présente invention.

- 4 -

Les synthèses chimiques quant à elles possèdent de nombreux avantages. Le premier est de travailler en solution, les nanoparticules conductrices obtenues ainsi sont déjà dispersées dans un solvant ce qui en facilite le stockage et l'utilisation. Dans la plupart des cas, les nanoparticules ne sont pas fixées à un substrat en fin de synthèse

5 ce qui amène plus de latitude dans leur utilisation. Cela ouvre la voie à l'emploi de substrats de différentes tailles et de différentes natures. Ces méthodes permettent aussi un meilleur contrôle des matières premières mises en jeu et limitent des pertes. Un bon ajustement des paramètres de synthèse conduit à un bon contrôle de la synthèse et la cinétique de croissance des nanoparticules conductrices. Ceci permet de garantir une

10 bonne reproductibilité entre les lots ainsi qu'un bon contrôle de la morphologie finale des nanoparticules. La capacité à produire rapidement et en grand quantité des nanoparticules par voie chimique tout en garantissant une certaine flexibilité au produit permet d'envisager une production à l'échelle industrielle. L'obtention des nanoparticules conductrices dispersées ouvre de nombreuses perspectives concernant

15 leur customisation. Il est ainsi possible d'ajuster la nature des stabilisants présents à la surface des nanoparticules selon l'application visée. En effet, il existe différentes méthodes de dépôt en voie humide. Dans chaque cas, une attention particulière doit être portée aux propriétés physiques de l'encre telle que la tension de surface ou la viscosité. Les adjuvants employés lors de la formulation de l'encre à base de nanoparticules vont

20 permettre de coller aux exigences de la méthode de dépôt. Mais les ligands de surface vont également impacter ces paramètres et leur choix s'avèrent décisif. Il est donc important d'avoir une vue d'ensemble de l'encre pour combiner tous les acteurs – nanoparticules, solvant, ligands et adjuvants- et obtenir un produit compatible avec les applications visées.

25

ENCRE

La présente invention a pour objectif de palier à un ou plusieurs inconvénients de l'art antérieur en fournissant cette encre adaptée au domaine de la sérigraphie et/ou de l'enduction (« coating »), la dite encre comprenant :

- 30 1. au moins 30 % en poids, de préférence au moins 40 % en poids de nanoparticules d'argent,
- et, de préférence, moins de 75 % en poids de nanoparticules d'argent,
2. au moins 0,1 % en poids, de préférence au moins 0,2% en poids d'oxydes métalliques,
- 35 et, de préférence, moins de 5 % en poids, voire même moins de 2% en poids d'oxydes métalliques,
- les oxydes métalliques étant sélectionnés parmi les frites de verre de taille inférieure au

- 5 -

- micron et de composition comprenant plus de 50% en poids d'oxyde de silicium,
3. au moins 10 % en poids, de préférence au moins 15 % en poids d'alcool monohydrique ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C,
- et, de préférence, moins de 50 % en poids, voire même moins de 40 % en poids dudit
- 5 alcool,
4. au moins 2 % en poids, de préférence au moins 4 % en poids de polyol et/ou d'éther de polyol,
- et, de préférence, moins de 20 % en poids, voire même moins de 15 % en poids de polyol et/ou d'éther de polyol, et
- 10 5. en option, un ou plusieurs des composés suivants :
- a. un composé cellulosique comme agent modificateur de rhéologie,
- b. des microparticules métalliques d'argent et/ou de cuivre et/ou de nickel, et/ou
- c. un agent dispersant,
- la somme de ces composés optionnels représentant moins de 30 % en poids de l'encre,
- 15 et
- la dite encre étant caractérisée en ce que la somme des composés précités constitue au moins 90% en poids de l'encre, de préférence au moins 95% en poids de l'encre, par exemple au moins 99% en poids de l'encre.

20 • **Nanoparticules d'argent**

Selon un mode d'exécution de la présente invention, les nanoparticules d'argent de l'encre revendiquée ont une taille qui est comprise entre 1 et 250 nm, de préférence entre 10 et 250 nm, préférentiellement entre 30 et 150 nm.

- La distribution des tailles des nanoparticules d'argent telle que mentionnée dans la
- 25 présente invention pourra être mesurée selon toute méthode appropriée. A titre d'exemple, elle peut être avantageusement mesurée selon la méthode suivante : utilisation d'un appareil de type Nanosizer S de Malvern avec les caractéristiques suivantes :

Méthode de mesure DLS (Dynamic light scattering) :

- 30 - Type de cuve : verre optique
- Matériel : Ag
- Indice de réfraction des nanoparticules : 0.54
- Absorption : 0.001
- Dispersant : Cyclooctane
- 35 - Température : 20 °C
- Viscosité : 2.133
- Indice de réfraction dispersant : 1.458

- 6 -

- General Options : Mark-Houwink parameters
- Analysis Model : General purpose
- Equilibration : 120 s
- Nombre de mesure : 4

5 D50 est le diamètre pour lequel 50% des nanoparticules d'argent en nombre sont plus petits. Cette valeur est considérée comme représentative de la taille moyenne des grains.

Selon une variante de réalisation de la présente invention, les nanoparticules d'argent sont de forme sphéroïdale et/ou sphérique. Pour la présente invention et les
10 revendications qui suivent, le terme « de forme sphéroïdale » signifie que la forme ressemble à celle d'une sphère mais elle n'est pas parfaitement ronde (« quasi-sphérique »), par exemple une forme ellipsoïdale. La forme et la taille des nanoparticules peut avantageusement être identifiée au moyen de photographies prises par microscope, en particulier au moyen d'un appareil de type Microscope électronique en
15 transmission (TEM) conformément aux indications décrites ci-après. Les mesures sont effectuées au moyen d'un appareil de type Microscope électronique en transmission (TEM) de Thermofisher Scientific avec les caractéristiques suivantes :

Des images TEM-BF (Bright Field – champ clair) sont effectuées à 300 kV,

Avec diaphragme objectif de 50 μm pour les faibles grossissements et sans
20 diaphragme objectif pour la haute résolution,

Les mesures dimensionnelles sont réalisées sur les images TEM sous le logiciel Digital Micrograph, et

Une moyenne est effectuée sur un nombre de particules représentatives de la majorité des particules, par exemple 20 particules, ce qui permet d'établir une aire
25 moyenne, un périmètre moyen, et/ou un diamètre moyen des nanoparticules.

Ainsi, selon cette variante de réalisation de la présente invention, les nanoparticules sont sphéroïdales et sont de préférence caractérisées au moyen de cette identification TEM par une aire moyenne de nanoparticule comprise entre 1 et 20 nm^2 , de préférence entre 5 et 15 nm^2 , et/ou par un périmètre moyen de nanoparticule compris entre 3 et 20
30 nm, de préférence entre 5 et 15 nm, et/ou un diamètre moyen de nanoparticule compris entre 0.5 et 7 nm, de préférence entre 1 et 5 nm.

Selon une variante de réalisation de la présente invention, les nanoparticules d'argent sont de forme de billes, de bâtonnets (de longueur $L < 200$ à 300 nm), de fils (de longueur L de quelques centaines de nanomètres voire quelques microns), des cubes, de
35 plaquettes ou des cristaux lorsqu'ils n'ont pas de forme prédéfinie.

Selon un mode d'exécution particulier de la présente invention, les nanoparticules d'argent ont été préalablement synthétisées par synthèse physique ou synthèse

- 7 -

chimique. Toute synthèse physique ou chimique peut être utilisée dans le cadre de la présente invention. Dans un mode d'exécution particulier selon la présente invention les nanoparticules d'argent sont obtenues par une synthèse chimique qui utilise comme précurseur d'argent un sel d'argent organique ou inorganique. A titre d'exemple non
5 limitatif, on citera l'acétate d'argent, le nitrate d'argent, le carbonate d'argent, le phosphate d'argent, le trifluorate d'argent, le chlorure d'argent, le perchlorate d'argent, seuls ou en mélange. Selon une variante de la présente invention, le précurseur est du nitrate d'argent et/ou de l'acétate d'argent.

Selon un mode d'exécution particulier de la présente invention, les nanoparticules
10 d'argent sont synthétisées par synthèse chimique, par réduction du précurseur d'argent au moyen d'un agent réducteur en présence d'un agent dispersant ; cette réduction peut s'effectuer en absence ou en présence d'un solvant.

Ainsi, les nanoparticules qui sont utilisées selon la présente invention sont caractérisées par des valeurs de D50 qui sont préférentiellement comprises entre 1 et
15 250 nm quel que soit leur mode de synthèse (physique ou chimique); elles sont également de préférence caractérisées par une distribution monodisperse (homogène) sans agrégat. Des valeurs de D50 comprises entre 30 et 150 nm pour des nanoparticules d'argent sphéroïdales peuvent également être avantageusement utilisées.

La teneur en nanoparticules d'argent telle que mentionnée dans la présente invention
20 pourra être mesurée selon toute mesure appropriée. A titre d'exemple, elle peut être avantageusement mesurée selon la méthode suivante :

- Analyse thermogravimétrique
- Appareil : TGA Q50 de TA Instrument
- Creuset : Alumine
- 25 - Méthode : rampe
- Plage de mesure : de température ambiante à 600°C
- Montée en température : 10°C/min.

• Oxydes métalliques

30 Les encres selon la présente invention comprennent donc des oxydes métalliques qui sont sélectionnés parmi les frites de verre de taille inférieure au micron et de composition comprenant plus de 50% en poids d'oxyde de silicium

Dans un mode de réalisation, la fritte de verre utilisée dans l'encre conductrice selon la présente invention comprend plus de 50% en poids de SiO₂, par exemple plus de
35 75% en poids de SiO₂.

D'autres oxydes métalliques peuvent également être présents dans les frites dont on citera à titre illustratif l'oxyde de bismuth, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zinc, et l'oxyde

- 8 -

de bore ; un exemple de composition de fritte de verre pouvant avantageusement être utilisé dans le cadre de la présente invention comprend un mélange de SiO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 et ZnO qui représente au moins 75% en poids, de préférence au moins 90% en poids, par exemple 99% en poids de la composition de fritte de verre.

5 Les compositions de fritte de verre selon la présente invention peuvent également tolérer inclure d'autres composants tels que par exemple Bi_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 , Ag_2O , Sb_2O_3 , GeO_2 , In_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 et Ta_2O_5 ; et/ou des oxydes de métal alcalin et/ou alcalino-terreux tels que Na_2O , Li_2O et/ou K_2O et BaO , CaO , MgO et/ou SrO , respectivement.

10 Un mode de réalisation spécifique selon la présente invention consiste en ce que la composition de fritte de verre ne contient pas de plomb ni de bore ajouté intentionnellement ; dans de tels modes de réalisation, le terme "sans plomb et/ou sans bore ajouté intentionnellement" signifie une fritte de verre ayant une quantité de plomb inférieure à environ 1 000 ppm et/ou une quantité de bore inférieure à environ 1 000
15 ppm.

La teneur en fritte de verre telle que mentionnée dans la présente invention pourra être mesurée selon toute mesure appropriée. A titre d'exemple, la même méthode que celle utilisée pour les nanoparticules d'argent sera utilisée. Selon un mode d'exécution particulier de la présente invention, la teneur totale en frites dans l'encre est comprise
20 entre 0,1% et 5% en poids préférentiellement entre 0,2% et 2% en poids par rapport à l'encre.

La taille des frites de verre et donc des oxydes métalliques telle que mentionnée dans la présente invention pourra être mesurée selon toute méthode appropriée. A titre d'exemple, la même méthode que celle utilisée pour les nanoparticules d'argent sera
25 utilisée. Selon un mode d'exécution particulier de la présente invention, la taille des frites de verre et donc des oxydes métalliques les constituant sera avantageusement comprise entre 5 et 250 nm. Des valeurs de D50 comprises entre 5 et 50 nm pour des particules sphéroïdales peuvent être avantageusement utilisées. A titre illustratif on citera l'utilisation d'une silice ayant une surface spécifique comprise entre 150 et 250 m^2/g
30 (BET). Des frites de verre présentant (selon la mesure TEM décrite ci-dessus) une aire moyenne comprise entre 1 et 20 nm^2 , de préférence entre 5 et 15 nm^2 , et/ou un périmètre moyen compris entre 3 et 20 nm, de préférence entre 5 et 15 nm, et/ou un diamètre moyen compris entre 0.5 et 7 nm, de préférence entre 1 et 5 nm, pourront aussi avantageusement être utilisées dans le cadre de la présente invention.

35

• Alcools monohydriques ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C

Les encres selon la présente invention comprennent donc de l'alcool monohydrique ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C ; par exemple le 2,6-diméthyl-4-heptanol et/ou de l'alcool terpénique. Les encres selon la présente invention comprennent de
5 préférence un alcool terpénique sélectionné parmi les menthol, nérol, cineol, lavandulol, myrcénol, terpinéol (alpha-, beta-, gamma-terpinéol, et/ou terpinén-4-ol ; de préférence, l'alpha-terpinéol), isobornéol, citronellol, linalol, bornéol, géraniol, et/ou un mélange de deux ou plusieurs des dits alcools.

10 • Les polyols et/ou éthers de polyol

Les encres selon la présente invention comprennent donc un polyol et/ou un éther de polyol. Le polyol et/ou éther de polyol est de préférence caractérisé par un point d'ébullition inférieur à 260°C. On citera à titre d'exemples les glycols (par exemple les éthylène glycol, propylène glycol, diéthylène glycol, triméthylène glycol, 1,3-Butylène
15 glycol, 1,2-Butylène glycol, 2,3-Butylène glycol, Pentaméthylène glycol, hexylène glycol, ...), et/ou les éthers de glycols (par exemple les mono- ou di-éthers de glycols parmi lesquels nous citerons à titre d'exemple les éthylène glycol propyl éther, éthylène glycol butyle éther, éthylène glycol phényl éther, propylène glycol phényl éther, di éthylène glycol méthyl éther, di éthylène glycol éthyle éther, di éthylène glycol propyl éther, di
20 éthylène glycol butyle éther (butyl carbitol), propylène glycol méthyle éther, propylène glycol butyle éther, propylène glycol propyl éther, éthylène glycol di-méthyl éther, éthylène glycol di-éthyle éther, éthylène glycol di-butyle éther, glymes, éther di éthylique de di éthylène-glycol, éther di éthylique de di butylène-glycol, diglymes, éthyle diglyme, butyle diglyme), et/ou les acétates d'éther de glycols (par exemple, les acétate de 2-
25 Butoxyéthyle, di éthylène glycol monoethyl éther acétate, di éthylène glycol butylether acétate, propylène glycol méthyle éther acétate), et/ou un mélange de deux ou plusieurs des composés précités.

• Composés cellulosiques optionnels comme agent modificateur de rhéologie

30 Les encres selon la présente invention comprennent donc en option un agent modificateur de rhéologie qui est avantageusement sélectionné parmi les composés cellulosiques. On citera à titre d'exemple les alkyle-cellulose, les hydroxyalkyl-cellulose et les carboxyalkyl-cellulose, de préférence l'éthylcellulose.

Selon un mode d'exécution de la présente invention, l'encre revendiquée comprend
35 le composé cellulosique dans une teneur supérieure à 0,5% en poids, par exemple supérieure à 1% en poids ; on maintiendra toutefois préférentiellement sa teneur dans l'encre à moins de 5 % en poids, voire même moins de 2 % en poids.

- 10 -

• **Les microparticules métalliques d'argent et/ou de cuivre et/ou de nickel**

Les encres selon la présente invention comprennent donc en option des microparticules métalliques d'argent, de cuivre et/ou de nickel. Ces microparticules peuvent avoir une forme de sphère, de flocon et/ou de filaments, et ont de préférence
5 une taille inférieure à 15 μm , par exemple inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 5 μm . Des microparticules présentant (selon la mesure TEM décrite ci-dessus) une aire moyenne comprise entre 1 et 25 μm^2 , de préférence entre 5 et 15 μm^2 , et/ou un périmètre moyen compris entre 3 et 20 μm , de préférence entre 5 et 15 μm , et/ou un diamètre moyen compris entre 1 et 7 μm , de préférence entre 1 et 5 μm , pourront aussi
10 avantageusement être utilisées dans le cadre de la présente invention.

A titre illustratif, les microparticules métalliques peuvent être composées d'argent, ou d'un mélange cuivre argent, ou d'un mélange nickel argent. En particulier ces microparticules peuvent avoir un cœur cuivre et une coquille argent, ou encore un cœur
15 nickel et une coquille argent. Dans le cas des particules cœur/coquille, le métal qui compose le cœur représentera par exemple entre 85 et 95% en poids de la composition totale de la microparticule.

Selon un mode d'exécution de la présente invention, l'encre revendiquée comprend ces microparticules dans une teneur supérieure à 5% en poids, par exemple supérieure
20 à 10% en poids ; on maintiendra toutefois préférentiellement leur teneur dans l'encre à moins de 25% en poids, voire même moins de 20 % en poids.

• **Les agents dispersants**

Les encres selon la présente invention comprennent donc en option des agents
25 dispersants, par exemple des agents dispersants organiques qui comprennent de préférence au moins un atome de carbone. Ces agents dispersants organiques peuvent aussi comprendre un ou plusieurs hétéroatomes non métalliques tels qu'un composé halogéné, l'azote, l'oxygène, le soufre, le silicium. On citera à titre illustratif les thiols et leurs dérivés, les amines et leurs dérivés (par exemple les amino alcools et les éthers
30 d'amino alcools), les acides carboxyliques et leurs dérivés carboxylates, et/ou leurs mélanges.

Selon un mode d'exécution de la présente invention, l'encre revendiquée comprend ces agents dispersants dans une teneur supérieure à 0,1% en poids, par exemple supérieure à 0,5% en poids ; on maintiendra toutefois préférentiellement leur teneur
35 dans l'encre à moins de 3% en poids, voire même moins de 2 % en poids.

• Autres composés

Bien que cela ne représente pas un mode d'exécution préféré selon la présente invention, l'encre revendiquée pourra également tolérer la présence d'autres composés dans sa formulation. On préférera toutefois limiter leur teneur à moins de 10% en poids, par exemple moins de 5% en poids, moins de 1% en poids de l'encre. Nous citerons à titre illustratif l'eau, les alcools monohydriques et/ou les agents antioxydants. L'alcool monohydrique est de préférence sélectionné parmi les alcools à radical aliphatique linéaire ou ramifié, par exemple un alcool ayant de 1 à 10 atomes de carbone. On citera à titre illustratif le méthanol, l'éthanol, le butanol, l'heptanol, le diméthyle heptanol, le 2,6-Dimethyl-4-heptanol et/ou un mélange de deux ou plusieurs des dits alcools. On citera à titre d'exemple d'agents antioxydants les :

- acide ascorbique ou vitamine C (E300), ascorbates de sodium (E301), de calcium (E302), acide diacétyl 5-6-1-ascorbique (E303), acide palmityl 6-1-ascorbique (E304) ;
- acide citrique (E330), citrates de sodium (E331), de potassium (E332) et de calcium (E333) ;
- acide tartrique (E334), tartrates de sodium (E335), potassium (E336) et de sodium et de potassium (E337) ;
- butylhydroxyanisol (E320) et butylhydroxytoluol (E321) ;
- gallates d'octyle (E311) ou de dodécyle (E312) ;
- lactates de sodium (E325), de potassium (E326) ou de calcium (E327) ;
- lécithines (E322) ;
- tocophérols naturels (E306), α -tocophérol de synthèse (E307), γ -tocophérol de synthèse (E308) et δ -tocophérol de synthèse (E309), l'ensemble des tocophérols constituant la vitamine E ;
- eugénol, thymol et/ou cinnamaldéhyde,
- ainsi qu'un mélange de deux ou plusieurs des dits antioxydants.

La viscosité de l'encre mesurée à un taux de cisaillement de 40 s^{-1} et à 20°C selon la présente invention est généralement comprise entre 1000 et 100 000 mPa.s de préférence comprise entre 5000 et 50 000 mPa.s, par exemple entre 10 000 et 40 000 mPa.s.

La viscosité pourra être mesurée selon toute méthode appropriée. A titre d'exemple, elle peut être avantageusement mesurée selon la méthode suivante :

- Appareil : Rhéomètre AR-G2 de TA Instrument
- Temps de conditionnement : Pré-cisaillement à 100 s^{-1} pendant 3 minutes /
35 équilibration pendant 1 minute
- Type de test : Paliers de cisaillement
- Paliers : 40 s^{-1} , 100 s^{-1} et 1000 s^{-1}

- 12 -

- Durée d'un palier : 5 minutes
 - Mode : linéaire
 - Mesure : toutes les 10 secondes
 - Température : 20°C
- 5 - Méthode de retraitement de la courbe : Newtonien
- Zone retraitée : toute la courbe

 Selon un mode d'exécution de la présente invention, l'encre peut également intégrer dans sa composition d'autres composés parmi lesquels nous citerons à titre d'exemple des additifs (par exemple, un additif de la famille des silanes) dont l'objectif est

10 d'améliorer la tenue à différents types de stress mécanique, par exemple l'adhérence sur de nombreux substrats.

SUBSTRAT

 Les encres à base de nanoparticules conductrices selon la présente invention

15 peuvent être imprimées sur tous types de supports. On citera à titre d'exemple les supports suivants : polymères et dérivés de polymères, matériaux composites, matériaux organiques, matériaux inorganiques, et, en particulier, le silicium, le verre, verre ITO, verre AZO, verre SiN et/ou la couche intermédiaire antireflet tels que définie et décrite ci-après.

20 Les substrats peuvent avantageusement être utilisés dans des cellules solaires ou des cellules photovoltaïques qui convertissent l'énergie solaire en énergie électrique lorsque les photons de la lumière solaire excitent les électrons sur les semi-conducteurs de la bande de valence à la bande de conduction. Les électrons qui affluent vers la bande de conduction sont collectés par les contacts métalliques.

25 A titre illustratif, une cellule photovoltaïque consiste en un empilement de couches ayant différentes fonctions : une couche active, composée de matériaux donneurs et accepteurs d'électrons, des électrodes positives et négatives, et des couches supplémentaires (anti-reflet, dopage plus important, etc.) permettant d'améliorer les performances de la cellule. Dans une cellule photovoltaïque classique, la couche active

30 est composée de silicium mono- ou multicristallin, au-dessus de laquelle est déposée une couche anti-reflet à base de nitrure de silicium SiN ou de nitrure de silicium hydrogéné SiNx:H. Les électrodes quant à elles sont en général composées d'aluminium en la face arrière et d'argent en face avant.

 Les étapes de fabrication de ce type de cellules sont les suivantes : texturisation de

35 la couche de silicium par gravure chimique, puis formation de la jonction donneur/accepteur (diffusion de phosphore puis gravure plasma pour ouvrir la jonction et éliminer les courts circuits). Ensuite, le dépôt de la couche anti-reflet à lieu par dépôt

PECVD. Enfin, la métallisation de la cellule consiste en un dépôt par sérigraphie d'une couche pleine d'aluminium en face arrière et d'une grille d'argent en face avant. Le recuit des contacts se fait généralement par un passage au four avec notamment une étape dite de cuisson (« firing ») à très haute température à 700 – 800°C.

5 Ces dernières années, un nouveau type de cellule hybride a vu le jour : les cellules solaires à hétérojonction. Ces cellules diffèrent des classiques décrites plus haut en de nombreux points. Tout d'abord, la couche active est constituée de plusieurs couches de silicium cristallin et amorphe avec différents dopages. D'autre part, on trouve en face avant et en face arrière deux couches d'ITO. La métallisation est également différente
10 puisqu'elle consiste en un dépôt par sérigraphie d'une grille d'argent en face avant et arrière. Enfin, au niveau du procédé de fabrication, il est intéressant de noter que ces cellules ne subissent pas d'étape de cuisson tel que décrit dans le paragraphe précédent (« firing ») mais bien un traitement thermique ne dépassant pas les 250°C ce pourquoi nos encres revendiquées conviennent parfaitement.

15 Selon une variante de réalisation de la présente invention, la préparation de l'encre à base de nanoparticules selon la présente invention est caractérisée par les étapes suivantes :

S1 = Dispersion de l'éthyl-cellulose dans le terpinéol sous agitation mécanique et chauffage ;

20 S2 = Dispersion des nano-frittes de verre dans la S1 sous agitation mécanique et à température ambiante ;

S3 = Dispersion des microparticules optionnelles (poudre d'argent et/ou de cuivre et/ou de nickel) dans la S2 sous agitation mécanique et à température ambiante ;

S4 = Ajout dans S2 ou S3 des nanoparticules d'argent qui sont dans du butyl carbitol, le

25 tout sous agitation mécanique et à température ambiante

L'encre ainsi obtenue pourra être utilisée directement ou bien diluée afin d'obtenir les propriétés souhaitées.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'encre conductrice est imprimée sur la
30 surface du substrat ou sur la couche intermédiaire antireflet (elle-même adhérente au substrat) par sérigraphie ou enduction (« coating »). L'ensemble est avantageusement chauffé à une température inférieure à 250° C pour former les lignes conductrices. Dans un mode de réalisation, comme discuté ci-dessus dans la demande, le processus thermique permet à la fritte de verre de fondre et de pénétrer dans la couche
35 intermédiaire antireflet afin d'entrer en contact avec le substrat. Dans un ou plusieurs modes de réalisation, les espèces conductrices forment des cristallites à l'interface des

- 14 -

conducteurs et du substrat, ce qui améliore le contact électrique ou ohmique entre les conducteurs et le substrat semi-conducteur.

Ainsi, la présente invention concerne également une utilisation d'une encre telle que revendiquée en sérigraphie ou enduction (« coating ») pour former des lignes
5 conductrices lors de la fabrication de cellules solaires à hétérojonction ; cette utilisation d'une encre est également avantageusement caractérisée en ce que la formation des lignes conductrices comprend un traitement thermique à une température inférieure à 250°C.

Il est donc évident pour l'homme de l'art que la présente invention permet des modes
10 de réalisation sous de nombreuses autres formes spécifiques sans pour autant s'éloigner du domaine d'application de l'invention tel que revendiqué. Par conséquent, les présents modes de réalisation doivent être considérés à titre d'illustration mais peuvent être modifiés dans le domaine défini par la portée des revendications jointes.

La présente invention et ses avantages seront à présent illustrés au moyen de la
15 formulation reprise ci-dessous. La formulation d'encre a été préparée conformément au mode d'exécution préféré décrit ci-dessus dans la description.

On a préparé une formulation d'encre conformément à la présente invention qui comprend :

- 55% en poids de nanoparticules d'argent ayant un D50 de 130 nm,
- 20 - 20% en poids de microparticules d'argent en forme de flocons ayant un D50 de 2,3 µm,
- 5% en poids de butyl carbitol
- 17,6% en poids de terpéol
- 1,4% en poids d'éthyl cellulose
- 1% en poids de SiO₂ ayant un D50 primaire de 12nm

25 Cette formulation a une viscosité de 30 000 mPa.s mesurée à un taux de cisaillement de 40 s⁻¹. Un dépôt de cette encre par enduction (avec une épaisseur humide de 24µm) sur une plaque de silicium couverte d'ITO chauffée à 150°C-10min puis 200°C-30min donne une résistance carrée de 6 mOhm/sq et une excellente adhésion (5B selon la norme ASTM D3359).

30