

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238182**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426742**

(22) Data zgłoszenia: **23.08.2018**

(51) Int.Cl.

H01B 1/16 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/068 (2012.01)

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

(54)

Sposób wytwarzania komponentu elektroprzewodzącego, komponent elektroprzewodzący oraz kompozycja elektroprzewodząca

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

24.02.2020 BUP 05/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.07.2021 WUP 16/21

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRUM BADAŃ I ROZWOJU TECHNOLOGII
DLA PRZEMYSŁU SPÓŁKA AKCYJNA,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ROBERT SOCHA, Michałowice, PL
PIOTR PANEK, Andrychów, PL
GRZEGORZ PUTYNKOWSKI, Warszawa, PL
GRZEGORZ MORDARSKI, Kraków, PL
PAWEŁ BALAWENDER, Kraków, PL
MAŁGORZATA MUSZTYFAGA-STASZUK,
Knurów, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Adam Pawłowski

PL 238182 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania komponentu elektroprzewodzącego, jak również wytworzony tym sposobem komponent elektroprzewodzący oraz kompozycja elektroprzewodząca, który to komponent nadaje się w szczególności do stosowania jako komponent past elektroprzewodzących do produkcji elektrod ogniw słonecznych, a w szczególności elektrod krzemowych ogniw słonecznych.

Znane sposoby wytwarzania ogniw słonecznych, obejmują wytworzenie elektrody przedniej na powierzchni półprzewodnika – typowo krzemowego. Elektrody, w szczególności, elektrody przednie ogniw słonecznych typowo wykonuje się z past elektroprzewodzących na bazie srebra – jako komponentu elektroprzewodzącego pasty, między innymi ze względu na odpowiednie przewodnictwo tego metalu.

W celu wytworzenia na podłożu półprzewodnikowym elektrody, pasty elektroprzewodzące, w zależności od składu chemicznego są наносzone na półprzewodnikowe podłoża z wykorzystaniem różnych technik, w szczególności metody sitodruku. Po naniesieniu pastę poddaje się obróbce termicznej w celu wytworzenia ścieżki elektroprzewodzącej z zawartego w niej metalu.

Znane pasty elektroprzewodzące na bazie srebra typowo zawierają: od 70 do 90% wag. srebra w postaci proszku o ziarnach srebra o średnicy około 1,2 do 1,6 μm , do 30% wag. szkliska składającego się z tlenku bizmutu (Bi_2O_3) lub tlenku krzemu (SiO_2) z ewentualnym dodatkiem innych nieorganicznych związków tlenkowych, w postaci proszku o średnicy ziaren wynoszącej około 1 μm oraz rozpuszczalniki takie jak: etyloceluloza i terpineol w łącznej ilości około 2 do 12% wag. Metal zawarty w paście stanowi komponent elektroprzewodzący, natomiast pozostałe nieorganiczne składniki pasty mają na celu umożliwienie wytworzenia kontaktu elektrody z podłożem półprzewodnikowym w temperaturze powyżej 400°C oraz wpływają na parametry mechaniczne i elektryczne połączenia elektrody wytworzonej z pasty elektroprzewodzącej z podłożem półprzewodnikowym, dla przykładu z krzemem.

Z literatury patentowej znane są także kompozycje elektroprzewodzące w postaci past, w których srebro częściowo lub całkowicie zastępuje się innymi komponentami elektroprzewodzącymi.

Z chińskiej publikacji patentowej CN103700428 znana jest pasta elektroprzewodząca do stosowania w krzemowych ogniwach słonecznych zawierająca jako przewodnik sferoidalne ziarna miedzi o średniej średnicy w zakresie od 1 do 15 μm w ilości od 50 do 90%, przy czym ziarna miedzi pokryte są warstwą niklu (Ni) i/lub cyny (Sn). Pasta jako dodatek może ponadto zawierać ziarna miedzi w kształcie łuskowatym pokryte warstwą srebra lub niklu. Niemniej jednak w publikacji tej brak jest informacji o sposobie pokrywania ziaren miedzi warstwą odpowiedniego metalu.

Z chińskiej publikacji patentowej CN105225723 znana jest pasta elektroprzewodząca zawierająca jako składnik przewodzący fosforek miedzi w formie proszku, stanowiący od 70 do 90% pasty elektroprzewodzącej.

Ponadto, z chińskiej publikacji patentowej CN106128547 znana jest pasta elektroprzewodząca zawierająca nanocząstki miedzi w formie proszku w ilości od 4 do 8 części wagowych.

Z publikacji międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO2012135551 znana jest pasta elektroprzewodząca przeznaczona do wytwarzania cienkich filmów w technice sitodruku, która zawiera jako składnik elektroprzewodzący srebro oraz ewentualnie dodatkowe metale, w tym miedź, w całkowitej ilości od około 50 do 95% wag. w odniesieniu do masy pasty elektroprzewodzącej. Częstki składnika elektroprzewodzącego mogą mieć kształt między innymi sześciątów, cylindrów dysków, włókien, granulek, igiełek oraz sfer, a także inne niegeometryczne kształty oraz średnią średnicę w zakresie od 1 nm do 10 μm . Niemniej jednak w dokumencie tym także brak jest informacji dotyczącej sposobu wytwarzania składników elektroprzewodzących pasty.

Z publikacji europejskiego zgłoszenia patentowego EP2500910 znana jest natomiast pasta elektroprzewodząca na bazie miedzi do wytwarzania elektrod zawierająca cząstki miedzi o wielkości do 150 nm, w ilości od 1 do 95 części wagowych. Cząstki miedzi zawarte w paście elektroprzewodzącej są pokryte warstwą kwasów tłuszczowych oraz amin tłuszczowych.

Natomiast z europejskiego zgłoszenia patentowego EP2782102 znana jest pasta elektroprzewodząca do wytwarzania elektrod zawierająca następujące składniki przewodzące: stop miedzi zawierający fosfor, cząstki cyny oraz niklu.

Jak wynika z cytowanych powyżej publikacji skład chemiczny komponentów elektroprzewodzących past stosowanych do produkcji ścieżek elektroprzewodzących, podlega ciągłym modyfikacjom.

Między innymi, znane są pasty elektroprzewodzące w których srebro częściowo lub całkowicie zastępuje się tańszymi komponentami elektroprzewodzącymi, takimi jak miedź, lub stopy miedzi z innymi metalami, a także ziarna miedzi z otoczką organiczną. Niemniej jednak znane pasty tego typu, w zależności od zastosowanego komponentu elektroprzewodzącego charakteryzują się różnymi parametrami przewodnictwa, które mogą okazać się niezadowolające – w szczególności w przypadku zastosowań fotowoltaicznych obejmujących produkcję ogniw słonecznych, w tym krzemowych ogniw słonecznych.

Celowym byłoby zatem opracowanie sposobu wytwarzania komponentu elektroprzewodzącego, który to komponent byłby przeznaczony do stosowania w różnych kompozycjach elektroprzewodzących, w tym także w pastach przeznaczonych do produkcji elektrod ogniw słonecznych, takich jak ogniwa krzemowe, z uzyskaniem poprawionych parametrów przewodnictwa wytworzonych z komponentu ścieżek elektroprzewodzących, w tym w szczególności elektrod ogniw słonecznych.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania komponentu elektroprzewodzącego kompozycji elektroprzewodzącej, w którym ziarna miedzi o średniej średnicy w zakresie od 0,5 do 20 μm pokrywa się warstwą barierową, charakteryzujący się tym, że ziarna miedzi wprowadza się do kąpeli wodnej zawierającej: co najmniej jedną rozpuszczalną w wodzie sól niklu (Ni^{2+}) i ewentualnie rozpuszczalną w wodzie sól srebra (Ag^+) wybrane z grupy składającej się z: siarczanu(IV) niklu (II), siarczanu(VI) niklu(II), azotanu(III) niklu(II), azotanu(V) niklu(II), octanu niklu(II), chlorku niklu(II), bromku niklu (II), siarczanu(IV) srebra(I), siarczanu(VI) srebra(I), azotanu(III) srebra(I), azotanu(V) srebra(I), octanu srebra(I), chlorku srebra(I) oraz bromku srebra(I), o łącznym stężeniu jonów niklu (Ni^{2+}) i ewentualnie jonów srebra (Ag^+) w wodnej kąpeli w zakresie od $5 \cdot 10^{-2}$ do $200 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ wodnej, co najmniej jeden fosforowy czynnik redukujący wybrany z grupy składającej się z: kwasu fosforowego (I), soli wodorofosforowej kwasu fosforowego (I), kwasu fosforowego (III), soli wodorofosforowej kwasu fosforowego (III) oraz tlenku fosforu (III), o stężeniu fosforowego czynnika redukującego niezbędnego do uzyskania stosunku molowego sumy stężeń jonów niklu (Ni^{2+}) i ewentualnego srebra (Ag^+) zawartych w kąpeli wodnej do fosforowego czynnika redukującego w zakresie wynoszącym od 0,1 do 2, co najmniej jeden środek powierzchniowo czynny wybrany z grupy składającej się z: siarczanu dodecylosodowego (o numerze CAS: 151-21-3), 2-bromo-3-metoksyfenolu (o numerze CAS: 68439-57-6), mieszaniny 5-chloro-2-metylo-2H-izotiazol-3-onu z 2-metylo-2H-izotiazol-3-onem (o numerze CAS: 55965-84-9) oraz siarczanu sodowolauretowego (o numerze CAS: 68891-38-3), o łącznym stężeniu środków powierzchniowo czynnych w kąpeli wodnej w zakresie od $1 \cdot 10^{-7}$ do $1000 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³, oraz co najmniej jeden czynnik stabilizujący pH kąpeli wodnej do wartości w zakresie od 4 do 7 wybrany z grupy składającej się z: roztworu buforowego na bazie kwasu bursztynowego i bursztynianu sodu, roztworu buforowy na bazie kwasu fosforowego i fosforanu sodu lub potasu oraz roztworu buforowy kwasu borowego i boranu sodu; a następnie ogrzewa się kąpiel wodną z zianami miedzi do temperatury w zakresie od 80 do 95°C mieszając całość przez czas niezbędny na utlenienie fosforu oraz redukcję niklu i ewentualnie srebra i uzyskuje się komponent elektroprzewodzący w postaci ziaren miedzi z osadzoną na powierzchni warstwą barierową zawierającą związany fosfor, nikiel w stanie wolnym (Ni^0) i ewentualnie srebro w stanie wolnym (Ag^0), który przemywa się wodą destylowaną i suszy na powietrzu.

Korzystnie ziarna miedzi pokrywa się warstwą barierową kilkukrotnie.

Przedmiotem wynalazku jest także komponent elektroprzewodzący kompozycji elektroprzewodzącej zawierający ziarna miedzi o średniej średnicy w zakresie od 0,5 do 20 μm pokryte warstwą barierową charakteryzujący się tym, że warstwa barierowa zawiera: związany fosfor na piątym stopniu utlenienia (P^{+5}), nikiel w stanie wolnym (Ni^0) i ewentualnie srebro w stanie wolnym (Ag^0) wydzielone na powierzchni ziaren miedzi poprzez: wprowadzenie ziaren miedzi do kąpeli wodnej zawierającej w składzie: co najmniej jedną rozpuszczalną w wodzie sól niklu (Ni^{2+}) i ewentualnie rozpuszczalną w wodzie sól srebra (Ag^+) wybrane z grupy składającej się z: siarczanu(IV) niklu (II), siarczanu(VI) niklu(II), azotanu(III) niklu(II), azotanu(V) niklu(II), octanu niklu(II), chlorku niklu(II), bromku niklu (II), siarczanu(IV) srebra(I), siarczanu(VI) srebra(I), azotanu(III) srebra(I), azotanu(V) srebra(I), octanu srebra(I), chlorku srebra(I) oraz bromku srebra(I), o łącznym stężeniu jonów niklu (Ni^{2+}) i ewentualnie jonów srebra (Ag^+) w wodnej kąpeli w zakresie od $5 \cdot 10^{-2}$ do $200 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ wodnej, co najmniej jeden fosforowy czynnik redukujący wybrany z grupy składającej się z: kwasu fosforowego (I), soli wodorofosforowej kwasu fosforowego (I), kwasu fosforowego (III), soli wodorofosforowej kwasu fosforowego (III) oraz tlenku fosforu (III), o stężeniu fosforowego czynnika redukującego niezbędnego do uzyskania stosunku molowego sumy stężeń jonów niklu (Ni^{2+}) i ewentualnego srebra (Ag^+) zawartych w kąpeli wodnej do fosforowego czynnika redukującego w zakresie wynoszącym od 0,1 do 2, co najmniej jeden środek powierzchniowo czynny wybrany z grupy składającej się z: siarczanu dodecylosodowego, 2-bromo-3-metoksyfenolu,

mieszaniny 5-chloro-2-metylo-2H-izotiazol-3-onu z 2-metylo-2H-izotiazol-3-onem oraz siarczanu sodowo-lauretowego, o łącznym stężeniu środków powierzchniowo czynnych w kąpeli wodnej w zakresie od $1 \cdot 10^{-7}$ do $1000 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³, oraz co najmniej jeden czynnik stabilizujący pH kąpeli wodnej do wartości w zakresie od 4 do 7 wybrany z grupy składającej się z: roztworu buforowego na bazie kwasu bursztynowego i bursztynianu sodu, roztworu buforowy na bazie kwasu fosforowego i fosforanu sodu lub potasu oraz roztworu buforowy kwasu borowego i boranu sodu; oraz następnie ogrzanie całości do temperatury w zakresie od 80 do 95°C i mieszanie przez czas niezbędny do utlenienia fosforu, redukcji niklu i ewentualnie srebra.

Korzystnie komponent zawiera ziarna miedzi pokryte warstwą barierową kilkukrotnie.

Korzystnie warstwa barierowa ma grubość w zakresie od 1 do 1000 nm.

Przedmiotem wynalazku jest ponadto kompozycja elektroprowadząca charakteryzująca się tym, że zawiera komponent elektroprowadzący jak opisano powyżej.

Korzystnie kompozycja ma postać pasty.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania na rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia schematycznie reakcję utleniania-redukcji prowadzącą do wytworzenia warstwy barierowej na powierzchni ziaren miedzi;

Fig. 2A–2B przedstawiają obrazy SEM ziaren miedzi różniących się morfologią, przeznaczonych do wytworzenia komponentu elektroprowadzącego według wynalazku;

Fig. 3 przedstawia wykres obrazujący stężenia zanieczyszczeń pierwiastków na powierzchni ziaren miedzi;

Fig. 4 przedstawia tabelę zestawiającą charakterystyki krzemowych ogniw słonecznych z elektrodą przednią wykonaną z pasty elektroprowadzącej zawierającej komponent elektroprowadzący według wynalazku.

Komponentem elektroprowadzącym do stosowania w różnych kompozycjach elektroprowadzących, w tym w szczególności pastach, są ziarna miedzi (Cu) pokryte warstwą barierową zawierającą: nikiel (Ni), fosfor (P): Cu/Ni-P oraz ewentualnie srebro (Ag): Cu/Ni-P/Ag. Taka budowa komponentu elektroprowadzącego, w tym w szczególności opracowany skład warstwy barierowej komponentu elektroprowadzącego, zapewnia ograniczenie dyfuzji miedzi do podłoża krzemowego ogniwa słonecznego. Jest to szczególnie istotne w przypadku termicznej obróbki pasty zawierającej komponent elektroprowadzący – celem wytworzenia z ziaren metalu ścieżki elektroprowadzącej w temperaturze wynoszącej do 950°C, a także podczas pracy ogniwa słonecznego.

Sposób wytwarzania komponentu elektroprowadzącego według wynalazku jest procesem bezprądowym: wytworzenie warstwy barierowej zawierającej Ni, P oraz ewentualnie Ag na powierzchni ziaren Cu odbywa się w wyniku zachodzących reakcji chemicznych utleniania i redukcji, którą schematycznie, przedstawiono na Fig. 1. Wytworzona na powierzchni ziaren Cu warstwa barierowa zawiera nikiel w stanie wolnym (Ni⁰) oraz związany fosfor oraz może zawierać srebro (Ag⁰) w stanie wolnym. Sposobem według wynalazku można uzyskać komponenty przewodzące z warstwą barierową zawierającą nikiel i fosfor o stosunku atomowym Ni:P w zakresie od 1 do 6, a korzystnie o stosunku atomowym niklu do fosforu: Ni:P wynoszącym 2,2, co dodatkowo zapewnia poprawioną barierę dla dyfuzji miedzi, lub też komponenty elektroprowadzące zawierające nikiel fosfor oraz srebro o stosunku atomowym niklu i fosforu do srebra: (Ni+P):Ag w zakresie od 900 do 1, a korzystnie o stosunku atomowym (Ni+P):Ag wynoszącym 70, co dodatkowo zapewnia odpowiednie, poprawione przewodnictwo. Opisane powyżej stosunki atomowe można wyznaczać na podstawie analizy widm fotoelektronowych XPS lub na podstawie analizy widm fluorescencji rentgenowskiej XRF.

Sposobem według wynalazku warstwę barierową można osadzać na ziarnach Cu o średniej średnicy w zakresie od 0,5 do 20 μm – mierzonej za pomocą wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu skaningowego i obliczanej jako średnia arytmetyczna, oraz różnej właściwości zwilżania powierzchni ziaren – w tym hydrofobowych oraz hydrofilowych ziarnach Cu o różnym kształcie, morfologii oraz składzie powierzchni ziarna. Na Fig. 2A oraz Fig. 2B przedstawiono zdjęcia SEM przykładowych ziaren Cu (powiększenie: x 3500), z których można wytwarzać komponenty elektroprowadzące sposobem według wynalazku.

Przykładowo, sposobem według wynalazku pokrywać można ziarna Cu o kształcie: sferycznym, elipsoidalnym, a także ziarna Cu w kształcie drucików, płatków, grudek, a także innych nieokreślonych i niegeometrycznych kształtach.

Dodatkowo, sposobem według wynalazku komponenty elektroprowadzące można wytwarzać z ziaren miedzi o różnym stopniu czystości powierzchni ponieważ opracowana metoda nie wymaga

dotkowego etapu oczyszczania ziaren Cu. Na Fig. 3 przedstawiono przykładowe składy chemiczne powierzchni ziaren Cu, wykorzystanych do wytworzenia komponentów elektroprzewodzących według wynalazku. Jak widać na Fig. 3 powierzchnia ziaren Cu może być zanieczyszczona: tlenem, węglem, azotem, chlorem czy ołowiem, przy czym zawartość obecnych zanieczyszczeń na powierzchni ziaren Cu nie wpływa niekorzystnie na właściwości wytworzonych komponentów elektroprzewodzących.

Sposób wytwarzania warstwy barierowej na powierzchni ziaren Cu polega na wprowadzeniu ziaren Cu do kąpeli wodnej zawierającej w składzie:

- co najmniej jedną sól niklu (Ni^{2+}) oraz ewentualnie srebra (Ag^+) wybraną z grupy składającej się z: siarczanu(IV), siarczanu(VI), azotanu(III), azotanu(V), octanu, chlorku, bromku o łącznym stężeniu jonów niklu (Ni^{2+}) w kąpeli wodnej w zakresie od $5 \cdot 10^{-2}$ do $200 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³. Korzystnie stosować można siarczan (VI) niklu (NiSO_4) oraz ewentualnie azotan (V) srebra (AgNO_3) dla których to soli proces osadzania prowadzi do lepszej jakości wytwarzanej warstwy barierowej,
- co najmniej jeden środek powierzchniowo czynny wybrany z grupy kationowych, anionowych oraz niejonowych środków powierzchniowo-czynnych, przykładowo taki jak: siarczan dodecylosodowy (o numerze CAS: 151-21-3), 2-bromo-3-metoksyfenol (o numerze CAS: 68439-57-6), mieszanina 5-chloro-2-metylo-2H-izotiazol-3-onu z 2-metylo-2H-izotiazol-3-onem (o numerze CAS: 55965-84-9), siarczan sodowolauretowy (o numerze CAS: 68891-38-3), a także pochodne powyższych związków, o łącznym stężeniu środka powierzchniowo czynnego w zakresie od $1 \cdot 10^{-7}$ do $1000 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³,
- co najmniej jeden fosforowy czynnik redukujący: w postaci związku fosforu zawierającego fosfor na stopniu utlenienia od +1 do +3, taki jak na przykład kwas fosforowy (I) (H_3PO_2) i/lub sole tego kwasu, przykładowo wodorofosforany, takie jak wodorofosforan (I) (HPO_2^{2-}), kwas fosforowy (III) (H_2PO_3) i/lub sole tego kwasu, a także niektóre tlenki fosforu przykładowo tlenek fosforu (III) (P_4O_6). Stężenie fosforowego czynnika redukującego w kąpeli dobiera się tak aby uzyskać stosunek molowy sumy stężeń jonów: niklu (Ni^{2+}) i ewentualnie srebra (Ag^+) (wprowadzonych do wodnej kąpeli w postaci soli) do fosforowego czynnika redukującego w zakresie od 0,1 do 2, oraz
- co najmniej jeden czynnik stabilizujący pH kąpeli wodnej w zakresie od 4 do 7, przykładowo taki jak niektóre roztwory buforowe, w tym przykładowo: roztwór buforowy na bazie kwasu bursztynowego i bursztynianu sodu, roztwór buforowy na bazie kwasu fosforowego i fosforanu sodu lub potasu, roztwór buforowy kwasu borowego i boranu sodu lub też innych roztworów buforowych zapewniających stabilizację pH kąpeli wodnej w zakresie od 4 do 7.

Ziarna Cu wprowadza się do kąpeli wodnej korzystnie w postaci proszku lub zawiesiny. Korzystnie na 1 litr kąpeli wprowadza się od 5 do 200 g proszku miedzi.

Po wprowadzeniu ziaren Cu do kąpeli wodnej całość ogrzewa się do temperatury wrzenia kąpeli wodnej i intensywnie miesza. Wydzielenie warstwy barierowej na powierzchni ziaren Cu obserwuje się w zakresie temperaturowym od 30 do 99°C, przy czym optymalna temperatura kąpeli wodnej, przy której obserwuje się dobrą wydajność wytworzenia warstwy barierowej mieści się w zakresie temperaturowym od 80 do 95°C.

Proces nanoszenia warstwy barierowej, realizowany w kąpeli wodnej jak opisano powyżej, można prowadzić więcej niż jeden raz, co umożliwi uzyskanie warstwy barierowej o kontrolowanej, żądanej grubości. Sposobem według wynalazku wytwarzać można warstwy barierowe na powierzchni ziaren Cu o grubości od 1 do 1000 nm (mierzonej z przekroju poprzecznego obrazu ziarna w mikroskopii transmisyjnej TEM). Grubość uzyskanej warstwy barierowej na powierzchni ziaren Cu zależy od stosunku powierzchni właściwej ziaren Cu (mierzonej z wykorzystaniem adsorpcji azotu (izoterma BET)) – wprowadzanych do kąpeli wodnej do całkowitej masy wszystkich jonów: niklu oraz ewentualnie srebra (Ni^{2+} i/lub Ag^+) zawartych w kąpeli wodnej; przy czym im większa masa jonów zawartych w kąpeli a mniejsza powierzchnia właściwa ziaren Cu, tym grubsza wytworzona warstwa barierowa na powierzchni ziaren Cu.

Osadzanie warstwy barierowej na powierzchni ziaren Cu według sposobu jak wskazano powyżej może być realizowane w procesie ciągłym lub okresowym, w zależności od dostępnej aparatury czy potrzeb produkcyjnych. Proces ciągły może być prowadzony przykładowo za pomocą konwencjonalnych reaktorów przepływowych natomiast proces okresowy w reaktorach typu zasypowego (zbiornikowych).

Po zakończonym procesie to jest wydzieleniu warstwy barierowej na powierzchni ziaren Cu, uzyskany komponent elektroprzewodzący to jest ziarna miedzi pokryte warstwą barierową zawierającą nikiel oraz fosfor: Cu/Ni-P lub też ziarna miedzi pokryte warstwą barierową zawierającą nikiel, fosfor oraz srebro: Cu/Ni-P/Ag, oddziela się od kąpiel, przemywa wodą i suszy na powietrzu w temperaturze nieprzekraczającej 200°C.

Wytworzony komponent elektroprzewodzący stanowi tańszy zamiennik ziaren srebra stosowanego typowo w pastach elektroprzewodzących. Komponent w postaci ziaren Cu z warstwą barierową może być stosowany jako dodatek do dostępnych handlowo past elektroprzewodzących lub też jako jedyny składnik elektroprzewodzący past stosowanych do wytwarzania różnego rodzaju ścieżek elektroprzewodzących czy elektrod, w tym w szczególności osadzanych na podłożach krzemowych w procesie produkcji ogniw słonecznych. Korzystnie pasta elektroprzewodząca może zawierać od 3 do 90% wag. komponentu elektroprzewodzącego według wynalazku.

Wytworzony sposobem według wynalazku komponent elektroprzewodzący może być stosowany jako składnik różnych past drukarskich, między innymi past do sitodruku. Przygotowanie pasty do sitodruku z komponentem elektroprzewodzącym może być przykładowo realizowane poprzez wymieszanie ziaren Cu z warstwą barierową wykonaną sposobem według wynalazku – w postaci proszku lub zawiesiny z pozostałymi składnikami pasty do sitodruku, uzyskując pastę o nowym składzie. Ponadto komponent elektroprzewodzący może być stosowany jako dodatek do dostępnych handlowo past do sitodruku, w celu zmniejszenia zawartości w paście srebra bez pogorszenia parametrów drukowanej ścieżki elektroprzewodzącej.

Komponent elektroprzewodzący według wynalazku jako składnik pasty elektroprzewodzącej może być ponadto wykorzystywany do wytwarzania nie tylko elektrod ogniw słonecznych ale także druku elementów grzejnych, na przykład grzałek – ze względu na dobre przewodnictwo cieplne miedzi, a także do druku ścieżek przewodzących w elektronice i energetyce oraz pokrywania styków. Korzystnie kompozycja elektroprzewodząca może zawierać od 3 do 90% wag. komponentu elektroprzewodzącego według wynalazku.

Dodatkowo, komponent elektroprzewodzący według wynalazku może być stosowany jako składnik innych kompozycji elektroprzewodzących w tym atramentów, przykładowo do druku metodą atramentową (z ang. *ink-jet printing*). W celu wytworzenia atramentu elektroprzewodzącego ziarna miedzi pokryte warstwą barierową według wynalazku w postaci proszku lub zawiesiny miesza się z pozostałymi składnikami atramentu, uzyskując atrament o nowym składzie. Ponadto komponent elektroprzewodzący według wynalazku można wprowadzać do dostępnych handlowo atramentów, celem zmniejszenia zawartości srebra lub też innego czynnika elektroprzewodzącego zawartego w atramencie, bez pogorszenia parametrów wydrukowanej ścieżki elektroprzewodzącej.

Komponent elektroprzewodzący może być także stosowany jako składnik różnych elektroprzewodzących kompozycji do druku za pomocą różnych technik drukarskich takich jak: druk formowy w tym między innymi druk tamponowy czy typograficzny, a także do druku bezformowego, w tym: atramentowego ciągłego, lub typu kropla na żądanie (z ang. *drop on demand*).

Ponadto, komponent elektroprzewodzący wytworzony sposobem według wynalazku może być wykorzystywany do wytwarzania różnych układów kompozytowych, w których komponent elektroprzewodzący wkomponowany może być w osnowę wykonaną z polimeru przewodzącego – do wytwarzania elektrod przewodzących przeznaczonych do nanoszenia na różne, w tym także nieregularne powierzchnie.

I PRZYKŁAD WYKONANIA

a) Przygotowanie komponentów elektroprzewodzących Cu/Ni-P:

Do 1 litra kąpiel wodnej o składzie: 28 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 21 g $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 54 g $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 24 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$; wprowadzono 30 g proszku miedzi o średniej średnicy ziaren 5 μm i podgrzano całość do temperatury wynoszącej 95°C. Po wydzieleniu warstwy barierowej na powierzchni ziaren Cu, komponent elektroprzewodzący usunięto z kąpiel wodnej, przemyto wodą destylowaną i wysuszono na powietrzu.

b) Przygotowanie komponentów elektroprzewodzących Cu/Ni-P/Ag

Do 28 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 21 g $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 54 g $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 24 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$; wprowadzono 30 g proszku miedzi o średniej średnicy ziaren $5 \mu\text{m}$, dodano 10 g AgNO_3 i podgrzano całość do temperatury wynoszącej 95°C . Po wydzieleniu warstwy barierowej na powierzchni ziaren Cu, komponent elektroprzewodzący usunięto z kąpeli wodnej, przemyto wodą destylowaną i wysuszono na powietrzu.

II PRZYKŁAD WYKONANIA

Pasta elektroprzewodząca na elektrodę zbierającą krzemowego ogniwa słonecznego:

Pastę elektroprzewodzącą przygotowano poprzez wprowadzenie do 100 gramów handlowo dostępnej pasty: PV20A firmy DuPont (Francja), komponentu elektroprzewodzącego: Cu/Ni-P/Ag w ilości 100 g oraz komponentu elektroprzewodzącego: Cu/Ni-P/Ag w ilości 100 g przygotowanych wg I przykładu wykonania. Całość dokładnie wymieszano.

III PRZYKŁAD WYKONANIA

Ogniwa słoneczne przygotowano w następujący sposób:

Przygotowano serię struktur do wytworzenia ogniwa słonecznych o powierzchni $5 \times 5 \text{ cm}$, na bazie krzemu Cz-Si (monokrystaliczny krzem otrzymywany metodą Czochralskiego) typu p o rezystywności $1 \Omega\text{m}$, grubości płytki $170 \mu\text{m}$ z powierzchnią orientacji krystalograficznej (100). Po procesie oczyszczenia powierzchni w kąpielach chemicznych na płytkach wytworzono emiter o rezystywności na kwadrat (z ang. *sheet resistivity*): R_{sheet} wynoszącym $50 \Omega/\text{kwadrat}$ w procesie domieszkowania donorowego ze źródła POCl_3 w atmosferze N_2 i O_2 w czasie 30 min. temperaturze 845°C . Po usunięciu warstwy szkliwa krzemowo-fosforowego (PSG) w $\text{HF}: \text{H}_2\text{O}$ (1: 9 obj.) na płytkach wytworzono warstwę SiO_2 w procesie utleniania w suchym O_2 w czasie 10 min. temperaturze 830°C . Na wytworzoną warstwę SiO_2 metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) ze źródła $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti}$ naniesiono warstwę antyrefleksyjną TiO_2 o grubości 80 nm . Na stronę przednią ogniwa naniesiono elektrodę zbierającą z pasty komercyjnej PV20A: mieszaninę pasty komercyjnej PV20A z komponentem Cu/Ni-P/Ag i komponentem Cu/Ni-P – wykonaną według II przykładu wykonania. Na stronę tylną odpowiadającą naniesiono kontakty punktowe z pasty Du Pont (Francja) PV505 i pełną elektrodę tylną ogniwa z pasty Du Pont (Francja) PV381 na bazie proszku Al. Po wysuszeniu struktury w temperaturze 200°C w czasie 15 min. kontakty metaliczne wypalono w piecu taśmowym IR przy prędkości przesuwu taśmy wynoszącej 200 cm/min . w oczyszczonej atmosferze naturalnej w temperaturach w zakresie $905\text{--}935^\circ\text{C}$. Wytworzone ogniwa słoneczne zmierzono na stanowisku Symulatora Światła Słonecznego SS200 klasy AAA firmy EM Photo Emission Tech., Inc. (USA) w warunkach STC dla spektrum AM1.5G, przy natężeniu oświetlenia 1000 W/m^2 i w temperaturze 25°C . Pomiaru jasnej charakterystyki prądowo-napięciowej (I-V) ogniwi dokonano z zastosowaniem systemu Solar Cells I-V Curve Tracer SS I-V CT-02 PV. Kalibrację stanowiska wykonano z użyciem ogniwa wzorcowego nr 005-2013 z Instytutu Energii Słonecznej Fraunhofera (Niemcy). Uzyskane wyniki badań zestawiono w tabeli na Fig. 4, gdzie zastosowane skróty oznaczają odpowiednio: T_M – temperatura metalizacji, I_{sc} – prąd zwarcia, V_{oc} – napięcie obwodu otwartego, I_m – prąd w punkcie maksymalnej mocy, V_m – napięcie w punkcie maksymalnej mocy, P_m – moc w punkcie maksymalnej mocy, FF – współczynnik wypełnienia, E_{ff} – sprawność konwersji fotowoltaicznej.

Jak wynika z tabeli na Fig. 4, krzemowe ogniwa słoneczne zawierające elektrodę przednią wykonaną z pasty zawierającej komponent elektroprzewodzący wykonany sposobem według wynalazku charakteryzują się parametrami odpowiadającymi parametrom ogniwi słonecznych wytwarzanych z past elektroprzewodzących na bazie srebra. Parametrem, który świadczy o prawidłowym działaniu bariery dla dyfuzji atomów Cu w obszar złącza p-n jest współczynnik wypełnienia FF który dla ogniwi otrzymanych z pasty zawierającej komponent elektroprzewodzący według wynalazku to jest ziaren miedzi pokrytych warstwą barierową na bazie niklu, fosforu oraz ewentualnie srebra, o wartości FF wynoszącej 0,74 i 0,75.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania komponentu elektroprzewodzącego kompozycji elektroprzewodzącej, w którym ziarna miedzi o średniej średnicy w zakresie od $0,5$ do $20 \mu\text{m}$ pokrywa się warstwą barierową **znamienny tym**, że:
 - ziarna miedzi wprowadza się do kąpeli wodnej zawierającej:
 - co najmniej jedną rozpuszczalną w wodzie sól niklu (Ni^{2+}) i ewentualnie rozpuszczalną w wodzie sól srebra (Ag^+) wybrane z grupy składającej się z:

- siarczanu(IV) niklu (II), siarczanu(VI) niklu(II), azotanu(III) niklu(II), azotanu(V) niklu(II), octanu niklu(II), chlorku niklu(II), bromku niklu (II), siarczanu(IV) srebra(I), siarczanu(VI) srebra(I), azotanu(III) srebra(I), azotanu(V) srebra(I), octanu srebra(I), chlorku srebra(I) oraz bromku srebra(I), o łącznym stężeniu jonów niklu (Ni^{2+}) i ewentualnie jonów srebra (Ag^+) w wodnej kąpeli w zakresie od $5 \cdot 10^{-2}$ do $200 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ wodnej,
 - co najmniej jeden fosforowy czynnik redukujący wybrany z grupy składającej się z: kwasu fosforowego (I), soli wodorofosforowej kwasu fosforowego (I), kwasu fosforowego (III), soli wodorofosforowej kwasu fosforowego (III) oraz tlenku fosforu (III), o stężeniu fosforowego czynnika redukującego niezbędnego do uzyskania stosunku molowego sumy stężeń jonów niklu (Ni^{2+}) i ewentualnego srebra (Ag^+) zawartych w kąpeli wodnej do fosforowego czynnika redukującego w zakresie wynoszącym od 0,1 do 2,
 - co najmniej jeden środek powierzchniowo czynny wybrany z grupy składającej się z: siarczanu dodecylosodowego (o numerze CAS: 151-21-3), 2-bromo-3-metoksyfenolu (o numerze CAS: 68439-57-6), mieszaniny 5-chloro-2-metylo-2H-izotiazol-3-onu z 2-metylo-2H-izotiazol-3-onem (o numerze CAS: 55965-84-9) oraz siarczanu sodowolauretowego (o numerze CAS: 68891-38-3), o łącznym stężeniu środków powierzchniowo czynnych w kąpeli wodnej w zakresie od $1 \cdot 10^{-7}$ do $1000 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³, oraz
 - co najmniej jeden czynnik stabilizujący pH kąpeli wodnej do wartości w zakresie od 4 do 7 wybrany z grupy składającej się z: roztworu buforowego na bazie kwasu bursztynowego i bursztynianu sodu, roztworu buforowy na bazie kwasu fosforowego i fosforanu sodu lub potasu oraz roztworu buforowy kwasu borowego i boranu sodu;
 - a następnie ogrzewa się kąpiel wodną z ziarnami miedzi do temperatury w zakresie od 80 do 95°C mieszając całość przez czas niezbędny na utlenienie fosforu oraz redukcję niklu i ewentualnie srebra i uzyskuje się komponent elektroprzewodzący w postaci ziaren miedzi z osadzoną na powierzchni warstwą barierową zawierającą związany fosfor, nikiel w stanie wolnym (Ni^0) i ewentualnie srebro w stanie wolnym (Ag^0), który przemywa się wodą destylowaną i suszy na powietrzu.
2. Sposób według zastrz. 1 lub 2 **znamienny tym**, że ziarna miedzi pokrywa się warstwą barierową kilkukrotnie.
3. Komponent elektroprzewodzący kompozycji elektroprzewodzącej zawierający ziarna miedzi o średniej średnicy w zakresie od 0,5 do 20 μm pokryte warstwą barierową **znamienny tym**, że warstwa barierowa zawiera: związany fosfor na piątym stopniu utlenienia (P^{+5}), nikiel w stanie wolnym (Ni^0) i ewentualnie srebro w stanie wolnym (Ag^0) wydzielone na powierzchni ziaren miedzi poprzez:
- wprowadzenie ziaren miedzi do kąpeli wodnej zawierającej w składzie:
 - co najmniej jedną rozpuszczalną w wodzie sól niklu (Ni^{2+}) i ewentualnie rozpuszczalną w wodzie sól srebra (Ag^+) wybrane z grupy składającej się z: siarczanu(IV) niklu (II), siarczanu(VI) niklu(II), azotanu(III) niklu(II), azotanu(V) niklu(II), octanu niklu(II), chlorku niklu(II), bromku niklu(II), siarczanu(IV) srebra(I), siarczanu(VI) srebra(I), azotanu(III) srebra(I), azotanu(V) srebra(I), octanu srebra(I), chlorku srebra(I) oraz bromku srebra(I), o łącznym stężeniu jonów niklu (Ni^{2+}) i ewentualnie jonów srebra (Ag^+) w wodnej kąpeli w zakresie od $5 \cdot 10^{-2}$ do $200 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ wodnej,
 - co najmniej jeden fosforowy czynnik redukujący wybrany z grupy składającej się z: kwasu fosforowego (I), soli wodorofosforowej kwasu fosforowego (I), kwasu fosforowego (III), soli wodorofosforowej kwasu fosforowego (III) oraz tlenku fosforu (III), o stężeniu fosforowego czynnika redukującego niezbędnego do uzyskania stosunku molowego sumy stężeń jonów niklu (Ni^{2+}) i ewentualnego srebra (Ag^+) zawartych w kąpeli wodnej do fosforowego czynnika redukującego w zakresie wynoszącym od 0,1 do 2,
 - co najmniej jeden środek powierzchniowo czynny wybrany z grupy składającej się z: siarczanu dodecylosodowego, 2-bromo-3-metoksyfenolu, mieszaniny 5-chloro-2-metylo-2H-izotiazol-3-onu z 2-metylo-2H-izotiazol-3-onem oraz siarczanu sodowolauretowego, o łącznym stężeniu środków powierzchniowo czynnych w kąpeli wodnej w zakresie od $1 \cdot 10^{-7}$ do $1000 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³, oraz

- co najmniej jeden czynnik stabilizujący pH kąpeli wodnej do wartości w zakresie od 4 do 7 wybrany z grupy składającej się z: roztworu buforowego na bazie kwasu bursztynowego i bursztynianu sodu, roztworu buforowy na bazie kwasu fosforowego i fosforanu sodu lub potasu oraz roztworu buforowy kwasu borowego i boranu sodu
 - oraz następnie ogrzanie całości do temperatury w zakresie od 80 do 95°C i mieszanie przez czas niezbędny do utlenienia fosforu, redukcji niklu i ewentualnie srebra.
4. Komponent według zastrz. 3 **znamienny tym**, że zawiera ziarna miedzi pokryte warstwą barierową kilkukrotnie.
 5. Komponent według zastrz. 4 lub 5 **znamienny tym**, że warstwa barierowa ma grubość w zakresie od 1 do 1000 nm.
 6. Kompozycja elektroprowadząca **znamienna tym**, że zawiera komponent elektroprowadzący według dowolnego z zastrzeżeń od 3 do 5.
 7. Kompozycja elektroprowadząca według zastrz. 6 **znamienna tym**, że ma postać pasty.

Rysunki

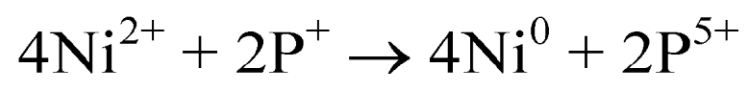


Fig. 1

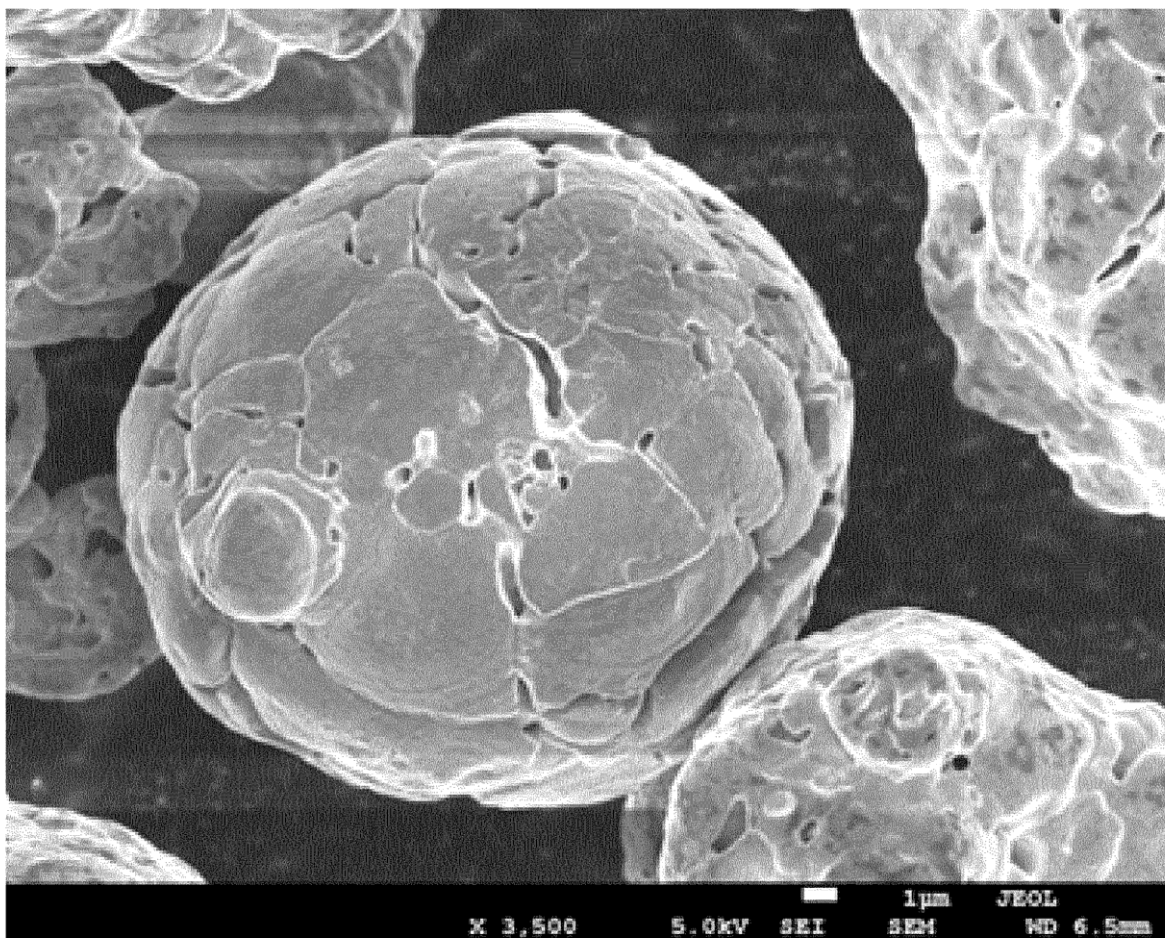


Fig. 2A

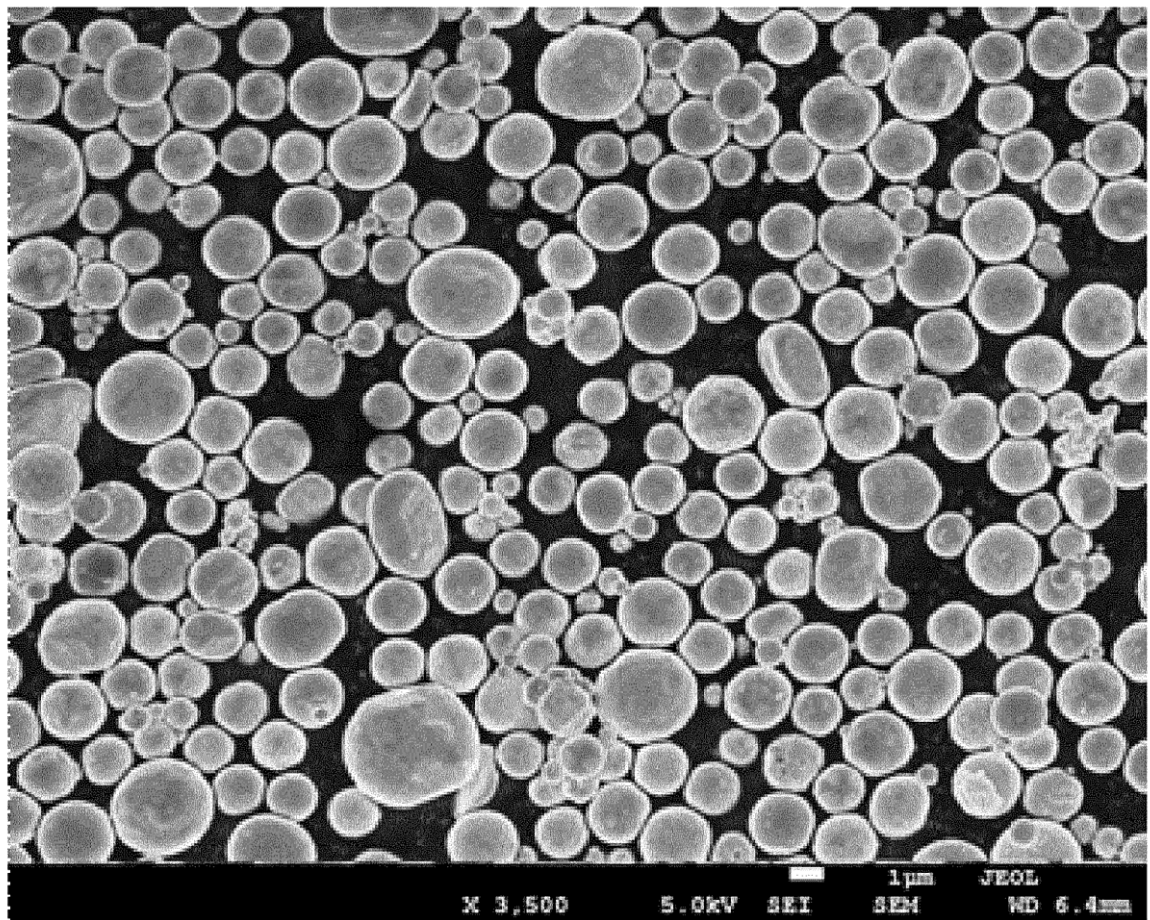


Fig. 2B

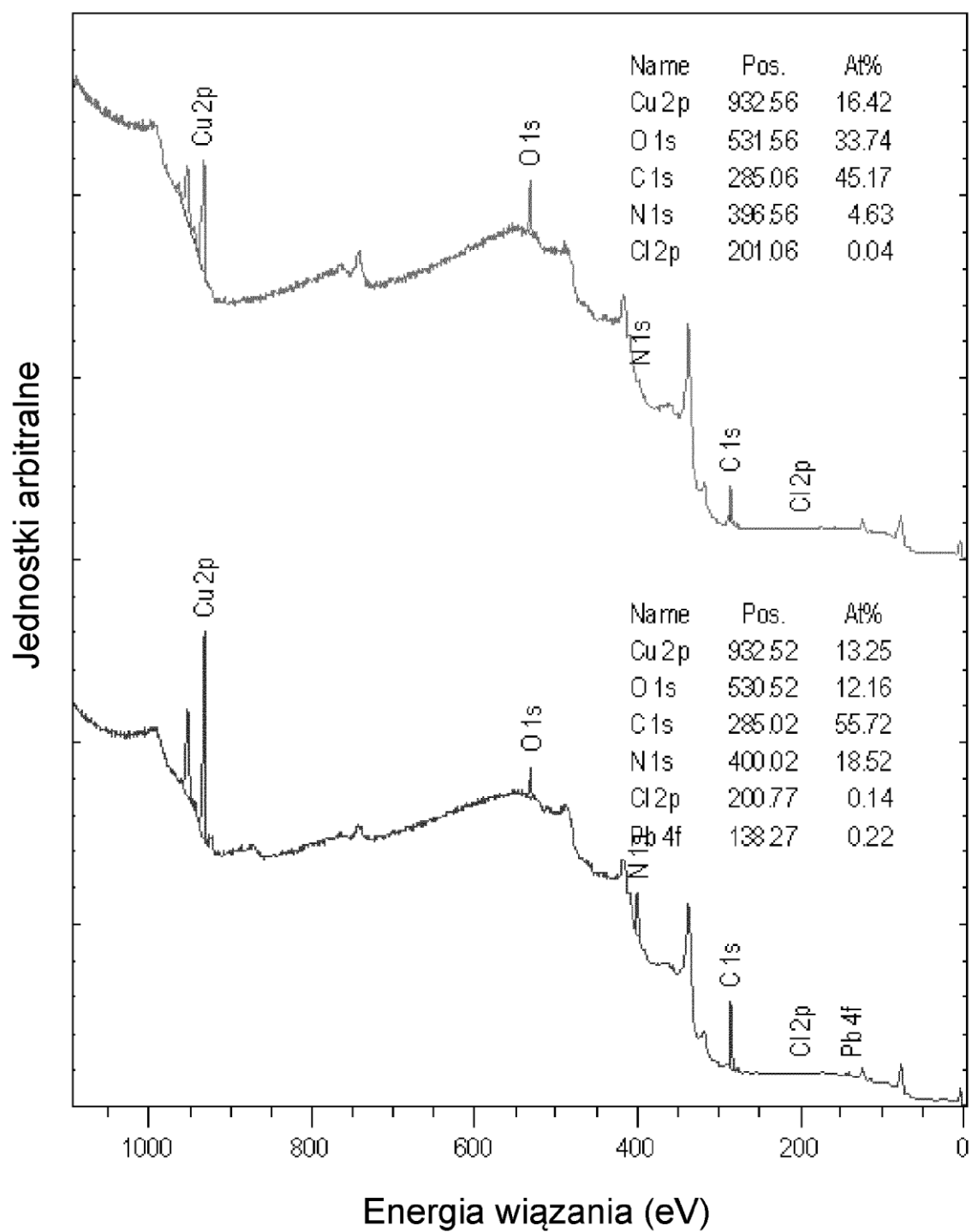


Fig. 3

Nr ogniwa	T _M [°C]	I _{sc} [A]	V _{oc} [V]	I _m [A]	V _m [V]	P _m [W]	FF	E _{ff} [%]
PV20A								
1	905	0,803	0,601	0,742	0,503	0,376	0,778	15,03
2	915	0,795	0,596	0,709	0,503	0,356	0,752	14,26
3	915	0,794	0,599	0,735	0,502	0,369	0,774	14,75
4	935	0,795	0,598	0,670	0,497	0,336	0,701	13,32
PV20A + Cu/Ni-P/Ag								
5	905	0,815	0,613	0,747	0,491	0,367	0,735	14,68
6	915	0,812	0,606	0,731	0,491	0,359	0,729	14,36
7	915	0,812	0,608	0,718	0,516	0,370	0,753	14,82
8	915	0,806	0,604	0,698	0,496	0,346	0,711	13,85
9	915	0,807	0,608	0,732	0,497	0,364	0,741	14,55
10	935	0,804	0,598	0,679	0,485	0,329	0,685	13,18
PV20A + Cu/Ni-P								
11	905	0,814	0,621	0,758	0,485	0,368	0,728	14,72
12	915	0,812	0,612	0,747	0,496	0,371	0,746	14,83
13	915	0,810	0,613	0,732	0,489	0,359	0,722	14,35
14	915	0,807	0,614	0,787	0,465	0,366	0,740	14,65
15	915	0,808	0,611	0,744	0,491	0,365	0,739	14,61
16	935	0,801	0,602	0,712	0,486	0,346	0,711	13,83

Fig. 4