



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113677458 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 19

(21) 申请号 202080026559.5

(22) 申请日 2020.03.25

(30) 优先权数据

10-2019-0037408 2019.03.29 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2020/004055 2020.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/204450 KO 2020.10.08

(71) 申请人 大洲电子材料株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 尹致皓 郭珍镐 赵原浚 李荣浩

林钟赞 林武炫

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 王卫彬 徐婕超

(51) Int.Cl.

B22F 1/00 (2006.01)

H01B 1/02 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

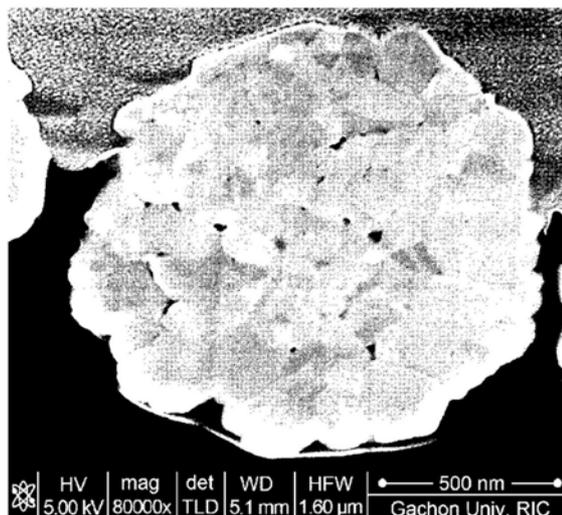
权利要求书1页 说明书16页 附图5页

(54) 发明名称

混合银粉和包含其的导电糊

(57) 摘要

本发明涉及混合银粉和包含其的导电糊,其中,通过混合具有不同性质的两种或更多种的球形银粉,可以将各种粉的缺点最小化并且可以将其优点最大化,从而提高产品的特性。此外,根据本发明,通过全面控制经表面处理的混合银粉的粒径分布和初级颗粒的粒径和比重,可以同时实现高密度导体图案、精确的线路图案和随时间的聚集的抑制。



1. 混合银粉,其包含:  
两种或更多种类的具有不同粒径分布的球形银粉,  
其中所述球形银粉在其表面上包含两种或更多种类的表面处理剂,  
当通过激光衍射获得的混合银粉的粒径分布中的10体积%、50体积%和90体积%的累积粒径分别称为 $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 和 $D_{90}$ 时,通过扫描电子显微镜图像分析获得的初级颗粒的平均粒径称为 $D_{SEM}$ , $D_{50}$ 为0.5至2.5微米, $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.0至1.5,  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 为1.0至2.0,和真比重为9.4至10.4。
2. 如权利要求1所述的混合银粉,其具有0.1至2.0m<sup>2</sup>/g的比表面积和2.0至7.5g/cc的振实密度。
3. 如权利要求1所述的混合银粉,其包含银粉A;和具有与银粉A不同的粒径分布的银粉B,  
其中,银粉A的 $D_{50}$ 为0.5至2.5微米, $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.0至1.2,  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 为0.9至1.2,真比重为10.0至10.4,和  
银粉B的 $D_{50}$ 为0.7至3.5微米, $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.0至1.5,  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 为1.0至2.0,真比重为9.3至10.0。
4. 如权利要求3所述的混合银粉,其包含重量比为90:10至10:90的银粉A和银粉B。
5. 如权利要求1所述的混合银粉,其中,所述表面处理剂包含选自C16脂肪酸、C18脂肪酸、其衍生物和其盐中的两种或更多种。
6. 如权利要求5所述的混合银粉,其中,所述表面处理剂包含重量比为20:80至80:20的C16脂肪酸和C18脂肪酸。
7. 混合银粉,其表面包含两种或更多种表面处理剂,在10℃/分钟的升温条件下,在热重分析(TGA)中在200℃至300℃的温度下具有重量增加峰。
8. 一种导电糊,其包含如权利要求1至7任一项所述的混合银粉。
9. 如权利要求8所述的导电糊,其包含80至95重量%的混合银粉;0.5至3.0重量%的玻璃料;和4.5至19.5重量%的有机载体。
10. 如权利要求9所述的导电糊,其中有机载体包含粘合剂树脂、添加剂和有机溶剂,基于导电糊的总重量,其用量分别为0.4至3.0重量%、0.1至3.0重量%和4.0至18.5重量%。
11. 一种太阳能电池,其包含由如权利要求8所述的导电糊形成的电极。

## 混合银粉和包含其的导电糊

### 技术领域

[0001] 本发明涉及混合银粉和包含其的导电糊。更具体地,本发明的目的在于提供能够改善用于形成电子产品例如太阳能电池的电极的导电糊的物理性质的混合银粉。

### 背景技术

[0002] 用于在电子元件例如太阳能电池和触摸面板中形成电路的导电糊通常通过向有机载体中加入银粉和玻璃料,然后捏合它们来制备。用于此目的的银粉需要具有相对小的粒径、窄的粒径分布和高分散性,以实现电子元件的小型化、导体图案的高致密化、线路形成的精度等。此外,在制备糊剂的过程中,当用辊磨机等捏合时,银粉可能凝结成尺寸为几毫米的片状颗粒(薄片)。因此,它必须具有在溶剂中易于捏合的粘度和良好的分散性。

[0003] 如果银粉的粒径特性差,则导线或电极的厚度不均匀,且未均匀烧结,从而导电膜的电阻增加或强度降低。因此,需要一种控制银粉的粒径、形状等的技术,以便生产出具有接近球体形状的银粉,并具有优良的粒径特性,不含有聚集颗粒或粗颗粒。为此,已知技术是控制银粉粒径分布中10%、50%、90%和100%的累积粒径(以下分别称为 $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{90}$ 和 $D_{max}$ )以及其初级颗粒的平均粒径(以下称为 $D_{SEM}$ )。

[0004] 此外,如果银粉在糊剂中的分散性不好,由其形成的涂膜的质量和线路图案的线性形状会变差。此外,由于聚集颗粒或粗颗粒存在引起的空隙导致银粉的填充性降低,因此在导电性方面存在问题。因此,已经在尝试解决这些问题。

[0005] 日本公开专利号2005-48237公开了一种制备具有 $D_{SEM}$ 为0.6微米或更小以及高分散性的球形银粉的方法,其中向含有银盐的水溶液中加入碱或络合剂以制备含有银络合物的水溶液,并加入多元酚(polyhydric phenol)例如对苯二酚进行还原沉淀。

[0006] 日本专利公开号2010-70793公开了一种有利于精确线路形成的细银粉,其中银粉的 $D_{50}$ 为0.1至1微米, $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.3或更小,且 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 值为0.8或更小。

[0007] 日本专利号5505535公开了一种具有易于捏合和抑制聚集的粘度的银粉,其中银粉具有由 $D_{SEM}$ 计算的比表面积( $SA_S$ )和由BET方法测量的比表面积( $SA_B$ )之间的比率( $SA_B/SA_S$ )为0.5至0.9, $D_{50}/D_{SEM}$ 值为1.5至5.0。

[0008] 日本专利公开号2013-108120公开了一种银粉,其颗粒表面经过表面处理剂处理,其中银粉的 $D_{50}$ 为0.5至2.0微米,粒径分布的标准偏差为0.3至1.0微米。

[0009] 日本专利公开号2017-101268公开了一种在其颗粒表面具有表面处理剂的银粉,其中银粉的 $D_{50}$ 为0.1至2.0微米, $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 值为2.0或更小, $D_{max}$ 值为5.0微米或更小且小于 $D_{50}$ 的7倍,球形度的平均值为1.0至1.5。

[0010] 日本专利公开号2018-80402公开了一种含有银粉和溶剂的分散液,其中银粉的 $D_{SEM}$ 为0.15至0.5微米, $D_{50}/D_{SEM}$ 值为1.7或更大,溶剂的主要成分为具有6至20个碳原子的有机化合物。

[0011] 然而,这些现有技术文献仅公开了银粉的粒径分布。他们没有认识到银粉生产后随时间的聚集和糊剂中的分散性和沉降,没有注意初级颗粒的平均粒径( $D_{SEM}$ )和聚集( $D_{50}/$

$D_{SEM}$ ), 或者根本没有考虑银粉的表面处理。因此, 对图案的致密化或微调或防止随时间推移而恶化有局限性。

## 发明内容

### [0012] 技术问题

[0013] 传统的球形银粉根据其粒径分布特点, 有优点也有缺点。例如, 如果粒径相对较小, 则真比重较高, 这提高了烧结温度, 导致低温烧结时电阻增加。另一方面, 如果粒径相对较大, 当以精细图案进行丝网印刷时, 存在印刷堵塞的缺点。特别是, 当应用于糊剂时, 常规银粉需要进一步提高分散性。

[0014] 因此, 作为本发明人进行研究的成果, 已经发现将具有不同特性的两种或更多种类的银粉适当混合并进行表面处理, 从而能补偿每种银粉的缺点并提高分散性。此外, 还发现如果全面控制混合银粉的粒径分布和初级颗粒的粒径和比重, 通过表面处理剂的组合提高分散性, 则可以同时实现高致密化的导体图案、精确的线路图案和抑制随时间推移的聚集。

[0015] 因此, 本发明的一个目的是提供混合银粉、导电糊和包含其的太阳能电池, 这对导体图案的致密化、线路形成的精确性和抑制随时间推移的聚集是有利的。

### [0016] 问题的解决方案

[0017] 因此, 本发明提供了用于解决上述问题的混合银粉, 其中所述混合银粉在其表面包含两种或更多种类的表面处理剂。具体地, 所述混合银粉包含两种或更多种类的具有不同粒径分布的球形银粉, 并且球形银粉在其表面上包含两种或更多种类的表面处理剂。

[0018] 根据一个实施方案, 当通过激光衍射获得的混合银粉的粒径分布中10体积%、50体积%和90体积%的累积粒径分别称为 $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 和 $D_{90}$ , 且通过扫描电子显微镜图像分析获得的初级颗粒的平均粒径称为 $D_{SEM}$ 时,  $D_{50}$ 为0.5至2.5微米,  $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.0至1.5,  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 为1.0至2.0, 真比重为9.4至10.4。根据另一个实施方案, 在10°C/分钟的升温条件下, 在热重分析(TGA)中, 所述混合银粉在200°C至300°C的温度下具有重量增加峰。

[0019] 根据本发明的另一个目的, 提供了一种包含混合银粉的导电糊。根据本发明的另一个目的, 提供了一种包含由导电糊形成的电极的太阳能电池。

### [0020] 发明的有益效果

[0021] 根据本发明, 将两种或更多种类的具有不同特性的球形银粉混合并进行表面处理, 由此可以提高分散性, 同时将每种种类的银粉的缺点最小化, 并将其优点最大化。此外, 根据本发明, 全面控制混合银粉的粒径分布和初级颗粒的粒径和比重, 从而可以同时实现高致密化的导体图案、精确的线路图案和抑制随时间推移的聚集。

[0022] 因此, 将混合的银粉应用于导电糊, 以增加分散性和流动性, 从而增强导电性, 从而保持电极电阻低, 最大化电池效率, 并确保长期产品可靠性。此外, 制备混合银粉的过程简单, 在应用于导电糊时, 它们具有优异的加工性能。因此, 可以提高生产效率。

### [0023] 附图的简要说明

[0024] 图1是用聚焦离子束(FIB)切割制备实施例3中制备的银粉A3的横截面的电子显微镜图像。

[0025] 图2是用FIB切割制备实施例5中制备的银粉B2的横截面的电子显微镜图像。

[0026] 图3是用于测量孔隙面积的电子显微镜图像,该孔隙是用FIB切割制备实施例5中制备的银粉B2的横截面的图像处理得到的。

[0027] 图4显示了实施例2中制备的银粉C2的气相色谱-质谱(GC-MS)结果。

[0028] 图5显示了实施例5中制备的银粉C5的GC-MS结果。

[0029] 图6显示了实施例5中制备的银粉C5同时进行DSC和TGA(SDT)的结果。

[0030] 本发明的最佳实施方式

[0031] 本发明不限于以下公开的内容。更准确地说,只要不改变本发明的主旨,可以各种形式对其进行修改。

[0032] 在本说明书中,当一个部件被称为“包含”一个元件时,除非另有说明,应当理解该部件也可以包含其他元件。

[0033] 此外,除非另有说明,本文中使用的与成分的量、反应条件等相关的所有数字和表达应理解为由术语“约”修饰。

[0034] [混合银粉]

[0035] 本发明的混合银粉通过混合具有不同特性的银粉来制备,并且在其表面上包含两种或更多种类的表面处理剂。具体地,所述混合银粉包含两种或更多种类的具有不同粒径分布的球形银粉,并且所述球形银粉在表面上包含两种或更多种类的表面处理剂。

[0036] 根据一个实施方案,当通过激光衍射获得的混合银粉的粒径分布中10体积%、50体积%和90体积%的累积粒径分别称为 $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 和 $D_{90}$ ,且通过扫描电子显微镜图像分析获得的初级颗粒的平均粒径称为 $D_{SEM}$ 时, $D_{50}$ 为0.5至2.5微米, $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.0至1.5,  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 为1.0至2.0,真比重为9.4至10.4。

[0037] 根据另一个实施方案,在10°C/分钟的升温条件下,在热重分析(TGA)中,所述混合银粉在200°C至300°C的温度下也具有重量增加峰。

[0038] 粒径分布

[0039] 混合银粉的粒径可通过激光衍射粒径分布测量方法进行测量,例如,湿式激光衍射型粒径分布测量。

[0040] 更具体地,将0.3克混合银粉加入到30毫升异丙醇中,并用功率为45W的超声清洗机处理5分钟以制备分散体,然后用粒径分布仪(例如Nikkiso的Microtrac™ MT3300EXII、Fritsch的Analysette22等)测量分散体中混合银粉的粒径分布。在这样得到的粒径分布中,10体积%、50体积%和90体积%的累积粒径分别被称为 $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 和 $D_{90}$ 。

[0041] 混合银粉的 $D_{50}$ 为0.5至2.5微米。在上述范围内,可以形成精确的线路,银粉不会被过度活化,从而可以在400°C或更高的温度下烧结,并且线路图案的线性形状可能是优异的。如果小于上述范围,当形成布线层(wiring layer)时,导电膜的电阻增加,从而导电性可能降低。如果超过上述范围,混合银粉的分散性降低,因此颗粒在捏合过程中聚集,这降低了可印刷性。更具体地,混合银粉的 $D_{50}$ 可为1.0至2.0微米。

[0042] 混合银粉的 $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 和 $D_{90}$ 是测量包含聚集的银颗粒(即次级颗粒)在内的粒径值,而 $D_{SEM}$ 是初级颗粒的平均粒径值。因此,由于 $D_{50}$ 更接近 $D_{SEM}$ 值,即初级颗粒的平均粒径,初级颗粒之间的聚集更少,并且颗粒被均匀分散。理论上, $D_{50}$ 不能低于 $D_{SEM}$ 。因此,如果不考虑采样误差, $D_{50}/D_{SEM}$ 的下限约为1。例如, $D_{50}/D_{SEM}$ 值可为1.0至1.5、1.0至1.3、1.0至1.2或1.0至1.1。在上述范围内,分散性得到改善,这更有利于形成精确的线路。

[0043] 此外,混合银粉的 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 值可为1.0至2.0或1.0至1.7。在上述范围内,混合银粉的粒径分布窄,比较容易实现图案的致密化,因此,线路图案的线性形状可能是优异的。

[0044] 此外,混合银粉的 $D_{10}/D_{50}$ 值可为0.5或更小,例如0.1至0.5。在上述范围内,具有相对较小粒径的银颗粒被填充在具有平均粒径的银颗粒之间,这样可以进一步提高导电糊中银的浓度。

[0045] 比重/密度

[0046] 混合银粉的真比重可为9.4至10.4,更具体地,9.8至10.2。真比重可使用本领域常用的真比重测量装置来测量。例如,其可用Micromeritics的AccupycII来测量。

[0047] 混合银粉的振实密度(tap density)可为2.0至7.5g/cc。在上述范围内,银粉在涂膜中的填充性优异,导电膜的电阻可以保持较低,并且在形成高致密化的图案方面更有利。如果振实密度小于上述范围,则填充率可能降低,从而导电膜的电阻可能过高。如果超过上述范围,银粉的分散性降低,因此颗粒在捏合过程中聚集,这降低了可印刷性。更具体地,混合银粉的振实密度可为3.5至6.0g/cc、4.0至5.8g/cc、4.2至5.55g/cc、4.2至5.2g/cc或4.3至5.1g/cc。

[0048] 振实密度可通过例如将20克混合银粉加入到由钢化玻璃制成的20毫升量筒中,并在振动宽度为2厘米和振实次数为500次的条件下,使用振动比重计(KRS-409,Kuramochi科学仪器制造有限公司(Kuramochi Scientific Instruments Manufacturing Co.,Ltd.))测量混合银粉的堆积密度来测量。作为另一个例子,振实密度可通过使用Quantachrome的Autotap将15克混合银粉加入到20毫升试管中,用20毫米的落差重复2000次,并测量体积来测量。

[0049] 作为一个例子,混合银粉可具有 $0.1$ 至 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积和 $2.0$ 至 $7.5\text{g}/\text{cc}$ 的振实密度。

[0050] 比表面积/球度

[0051] 所述混合银粉可具有 $0.1$ 至 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。在上述范围内,由于银粉的尺寸和粘度是合适的,所以当应用于糊剂时不必稀释它们,并且由于糊剂中银的浓度可以保持较高,所以可以防止电线断开。如果小于上述范围,所述银粉在捏合过程中会聚集产生聚集的银颗粒,从而使可印刷性变差。如果超过上述范围,导电膜的电阻可能很高。更具体地,混合银粉的比表面积(BET)可为 $0.2$ 至 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 或 $0.3$ 至 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0052] 比表面积可通过氮气吸附的BET方法来测量。例如,可使用本领域常规使用的比表面积测量设备(MOUNTECH的Macsorb HM(型号1210),MicrotracBEL的Belsorp-miniII等)。测量比表面积的除气条件可为 $60^\circ\text{C}$ 下10分钟。

[0053] 所述混合银粉可具有1.5或更小的平均球度,例如1.1至1.5。在上述范围内,即使银颗粒的球形有些变形,颗粒填充率也可以保持在高水平。

[0054] 此外,所述混合银粉可具有2.0或更小的最大球度,例如1.1至2.0。在上述范围内,形成了具有优异形状的线条图案的致密涂膜,而没有导线的断开,实现优异的电流效率。

[0055] 由于混合银粉是由上述的球形颗粒组成的,所以它们很好地应用于光刻(photolithography)、胶印(offset)、浸渍(dipping)和印刷(printing)方法。

[0056] 银粉A和B

[0057] 根据本发明的混合银粉包含两种或更多种类的具有不同粒径分布的球形银粉。例如,根据本发明的混合银粉可为具有不同粒径分布的2至5种球形银粉的混合物。

[0058] 例如,所述混合银粉可包含银粉A;以及具有与银粉A不同的粒径分布的银粉B。在这种情况下,所述银粉A可具有0.5至2.5微米的 $D_{50}$ 、1.0至1.2的 $D_{50}/D_{SEM}$ 和0.9至1.2的 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 。此外,所述银粉B可具有0.7至3.5微米的 $D_{50}$ 、1.0至1.5的 $D_{50}/D_{SEM}$ 和1.0至2.0的 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 。

[0059] 此外,具有不同粒径分布的两种或更多种类的银粉可能具有不同的真比重。例如,所述混合银粉可为真比重为10.0至10.4的球形银粉A和真比重为9.3至10.0的球形银粉B的混合物。

[0060] 具体地,所述混合银粉可包含银粉A;和具有与银粉A不同的粒径分布的银粉B,其中所述银粉A可具有0.5至2.5微米的 $D_{50}$ 、1.0至1.2的 $D_{50}/D_{SEM}$ 、0.9至1.2的 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ ,和10.0至10.4的真比重,并且所述银粉B可具有0.7至3.5微米的 $D_{50}$ 、1.0至1.5的 $D_{50}/D_{SEM}$ 、1.0至2.0的 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ ,9.3至10.0的真比重。

[0061] 当具有不同性质的两种粉末按上述方式混合时,可以通过最大限度地减少每种粉末的缺点和最大限度地发挥其优点来改善产品的特性。例如,如果单独使用银颗粒A,则真比重高,这提高了烧结温度,导致低温烧结时电阻增加。此外,如果单独使用银颗粒B,则其 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 比银粉A的大,因此当以精细图案进行丝网印刷时,可能会出现印刷堵塞的问题。然而,如果将这两种银粉混合使用,就可以弥补这些缺点,增强产品特性。特别是,可以通过调整混合比来最大化这种效果。

[0062] 因为银粉A具有比银粉B更高的真比重,因此存在于其中的闭孔的数量或尺寸可能很小(见图1和图2)。例如,银粉A可具有0.1至3%的孔隙率,银粉B可具有5至20%的孔隙率。所述孔隙率可计算为银粉横截面图像中孔隙面积与颗粒面积的百分比(见图3)。

[0063] 所述混合银粉可包含重量比为90:10至10:90的银粉A和银粉B。或者,所述混合银粉可包含重量比为80:20至50:50的银粉A和银粉B。在上述范围内,烧结性得到提高,进一步降低了电阻,分散性也得到改善,因此,即使在连续印刷中也能进一步抑制断线。

[0064] 表面处理剂

[0065] 所述混合银粉在球形银粉的表面上包含两种或更多种类的表面处理剂。

[0066] 即,构成所述混合银粉的单个球形银颗粒在其表面上包含两种或更多种类的表面处理剂。

[0067] 基于银颗粒的重量,表面处理剂的含量可为3.0重量%或更少、1.0重量%或更少、或0.05至1.0重量%、或0.05至0.5重量%。在上述范围内,可以进一步提高制备糊剂时的分散性,并调节糊剂的流变性以提高可印刷性。此外,可进一步减少烧结印刷糊剂时残留的碳。

[0068] 这种表面处理剂的例子包含脂肪酸、表面活性剂、有机金属化合物、螯合剂和聚合物分散剂。也可使用其盐或其衍生物。

[0069] 上述脂肪酸中在链型烃骨架中具有至少一个羧基,从而可适当地调节银粉的吸附和脱附特性。因此,所述表面处理剂可为脂肪酸、其衍生物或其盐。

[0070] 脂肪酸的碳数可为12至20,更具体地为16至18。如果脂肪酸的碳数在上述范围内,凭借空间位阻,分散性可进一步增强而不会聚集,并且这从导电性来看是更有利的,因为它

容易通过烧结分解。

[0071] 所述脂肪酸的具体例子包含棕榈酸 (palmitic acid)、紫胶桐酸 (aleuritic acid)、蓖麻油酸 (ricinoleic acid)、油酸 (oleic acid) 和硬脂酸 (stearic acid)。

[0072] 具体地,所述表面处理剂可包含选自具有16个碳原子的C16脂肪酸、具有18个碳原子的C18脂肪酸、其衍生物和其盐中的两种或更多种类。

[0073] 更具体地,所述表面处理剂可包含重量比为20:80至80:20的C16脂肪酸和C18脂肪酸。在上述范围内,更有利于分散性。

[0074] 此外,从亲水性的角度来看,优选脂肪酸在分子中含有至少一个羟基。例如,其中一个氢被羟基取代的脂肪酸,例如蓖麻油酸和12-羟基硬脂酸,从亲水性的角度来看是有利的。如果像在紫胶桐酸中多个氢被羟基取代,还可有利于触变性。

[0075] 这些脂肪酸可以单独使用,也可以两种或多种结合使用。

[0076] 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、自动碳分析仪和气相色谱质谱仪 (GC-MS) 可用来分析附着于混合银粉表面的脂肪酸。在这种情况下,所述表面处理剂可通过用热分解剂加热混合银粉的表面来脱除,或者用待分析的溶剂提取。同时,由于具有羟基的脂肪酸,例如蓖麻油酸,具有很高的极性,所以灵敏度太低无法用上述方法测量。因此,其官能团可被甲基化以进行分析。

[0077] 作为具体的例子,将1毫升盐酸和甲醇的混合溶液 (来自东京化成工业株式会社 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) 的盐酸-甲醇试剂) 加入到0.5克混合银粉中,在50℃下加热30分钟,以从混合银粉的表面脱除有机物质并甲基化官能团。冷却后,向其中加入1毫升纯水和2毫升正己烷,并搅拌以将甲基化的有机物质萃取到正己烷中。使用气相色谱质谱仪 (GC-MS) 对正己烷中的物质进行分析,以分析混合银粉表面的脂肪酸。

[0078] 热特性

[0079] 根据本发明的混合银粉的热特性可在通过热重分析 (TGA)、差示扫描量热法 (DSC) 等在升温条件下,将有机物质 (即表面处理剂) 从银粉表面脱离的过程中得到证实。

[0080] 当混合银粉在升温条件下加热时,表面上存在的挥发性成分例如水分被分离,从而重量逐渐减少。当达到一定温度时,表面处理剂被分离,银粉进行表面氧化,重量增加。此外,当分离的表面处理剂燃烧时,产生放热峰,同时银粉的烧结可能同时发生。

[0081] 具体地,在10℃/分钟的升温条件下,在热重分析 (TGA) 中,所述混合银粉在200℃至300℃的温度下具有重量增加峰。更具体地,在10℃/分钟的升温条件下,在热重分析 (TGA) 中,所述混合银粉在225℃至250℃的温度下具有重量增加峰。在这种情况下,基于初始重量,重量增加的程度可为0.01至2.0重量%。

[0082] 此外,在差示扫描量热法 (DSC) 中,在10℃/分钟的升温条件下,混合银粉可能在200℃至300℃或200℃至250℃的温度范围内具有放热峰。更具体地,在10℃/分钟的升温条件下,在差示扫描量热法 (DSC) 中,混合银粉在225℃至250℃的温度范围内可能具有放热峰。

[0083] 重量增加的程度以及放热峰的温度和大小可随着还原剂的种类和用于制备混合银粉的表面处理剂的种类和数量而变化。本发明的混合银粉在低温下具有放热峰,因此即使在低温下也能快速进行烧结。当它们被应用于太阳能电池的前电极的导电糊时,烧结特性增强,从而可提高太阳能电池的光伏转换效率。

[0084] [混合银粉的制备方法]

[0085] 根据本发明的混合银粉可通过一种方法制备,该方法包含银离子分散液的制备、还原沉淀、回收、干燥、洗涤、粉碎、分类、混合和表面处理。

[0086] 在下文中,将详细描述制备过程的每个步骤。

[0087] 银离子分散液的制备

[0088] 首先,制备用于生产构成银粉的银颗粒的银离子分散液。例如,作为含有银离子的水性分散液,可使用含有硝酸银、银络合物或银中间体的水溶液或浆液。

[0089] 含有上述银络合物的水溶液可通过向硝酸银水溶液或氧化银悬浮液中加入氨水或铵盐来制备。具体地,如果使用通过向硝酸银水溶液中加入氨水获得的银氨络合物的水溶液,则可能更有利于制备具有合适粒径和球形的银粉。

[0090] 因为氨在银氨络合物中的配位数是2,所以每摩尔银可加入2摩尔或更多的氨。考虑到反应性,每摩尔银可加入8摩尔或更少的氨。然而,如果在随后的还原步骤中还原剂的含量增加,即使添加的氨的量超过8摩尔,也可能对获得合适的粒径和球形银粉没有影响。

[0091] 此外,可进一步向含有银离子的水性分散液中添加pH值调节剂。常规的酸或碱例如硝酸和氢氧化钠可用作pH调节剂。

[0092] 还原沉淀

[0093] 在银离子的分散液中加入还原剂以还原银离子,从而沉淀出银粉。

[0094] 还原剂的例子包含抗坏血酸、亚硫酸盐、烷醇胺、过氧化氢、甲酸、甲酸铵、甲酸钠、乙二醛、酒石酸、次磷酸钠、硼氢化钠、对苯二酚、胼、邻苯三酚、葡萄糖、没食子酸、福尔马林、无水亚硫酸钠和次硫酸钠(菱格石,rongalite)。具体地,使用选自福尔马林、胼和硼氢化钠中的一种或多种还原剂对控制银粉的粒径可能更有利。

[0095] 从待沉淀的银粉的产量来看,还原剂的用量优选为相对于银的1当量或更多。如果使用还原力较低的还原剂,则优选增加还原剂的用量。例如,相对于银,还原剂可以2当量或更多、2至20当量、5至20当量或10至20当量的量使用。

[0096] 回收

[0097] 此后,回收通过如此还原沉淀的银粉。

[0098] 所述回收可通过本领域中使用的常规方法(例如倾析法等)进行,并且没有特别限制。

[0099] 此外,优选洗涤如上所述通过还原获得的银粉,因为它们含有杂质。回收和洗涤可单独进行,也可同时进行,而且可重复多次。

[0100] 对于洗涤,可使用纯水等。可以测量洗涤后水的电导率来确定终止点。

[0101] 干燥

[0102] 通过回收和洗涤得到了含有大量水分的饼状物,因此有必要去除水分,以作为银粉使用。

[0103] 因此,回收并洗涤的银粉被干燥。

[0104] 所述干燥可使用减压至真空、热空气、干燥风、挥发性溶剂、压缩空气、离心力等进行。具体地说,其可在减压下使用热空气进行。此外,所述干燥可在约100°C或更低的温度下进行,在这个温度下,银粉不会被烧结。

[0105] 粉碎

[0106] 如果在干燥步骤中对银粉的聚集体施加物理力以去除水分,银粉就不会聚在一起或变硬,这样就没有必要进行粉碎步骤。然而,如果没有像真空干燥那样施加物理力,则除去水分的银粉的聚集体可能会聚集成块状。

[0107] 因此,干燥银粉的聚集体优选被粉碎。干燥和粉碎可同时进行。此外,粉碎步骤对于提高后续分类步骤的效率也是必要的。

[0108] 用于粉碎方法没有特别限制,只要它能粉碎银粉的聚集体即可。例如,可以使用高速搅拌。

[0109] 分类

[0110] 如此粉碎的银粉可使用分类器等进行分类。

[0111] 在这种情况下,如果表面处理剂例如分散剂存在于银粉的表面上,表面因此被活化,并且它们易于粘附到分类器的内壁上。在传统的方法中,分类器本身旋转进行分类,银颗粒的形状可能会因为银颗粒碰撞或聚结到分类器的内壁上或银颗粒之间的碰撞或聚结而发生改变。因此,即使在回收步骤中获得球形银颗粒,在分类步骤中也可能难以获得球形银粉,因为银颗粒可能变形。因此,为了防止这种情况,希望使用分类器本身不旋转的分类方法。例如,如果通过在分类器中由空气产生涡流(即自由涡流)来对银粉进行分类,则银颗粒可以更有利地保持其球形。

[0112] 混合

[0113] 此后,将如此制备的两种或更多种类的球形银粉混合。具体地,将两种或更多种类的具有不同粒径分布的球形银粉混合。

[0114] 所述混合可使用能够物理地进行混合步骤的设备来进行。这种混合设备的例子包含行星式混合器(planetary mixer)、混凝土混合器(concrete mixer)、滚筒式混合器(tumbler mixer)、亨舍尔混合器(Henschel mixer)和强力混合器(intensive mixer)。能够混合上述两种或更多种类的材料的其他设备没有特别限制。

[0115] 表面处理

[0116] 将表面处理剂添加到混合银粉中,使得表面处理剂吸附在银颗粒的表面上。

[0117] 用于此目的的表面处理剂的种类和数量如上所述。

[0118] 此外,还可在前面的混合步骤中进一步加入表面处理剂,在银粉混合的同时进行吸附。

[0119] 此外,为了使固体表面处理剂被吸附,最好将其液化以均匀地处理所有的颗粒。因此,希望将表面处理剂溶解在低沸点有机溶剂中,或者在高于表面处理剂熔点的温度下涂覆表面处理剂。

[0120] 可用于使表面处理剂被吸附的设备的例子包含行星式混合器、亨舍尔混合器和强力混合器。它可与能够控制温度的设备和能够连续混合粉末的设备一起使用。

[0121] 此外,除了上述特征步骤之外,可以适当地采用公知的步骤。结果,最终可以得到混合银粉。

[0122] [导电糊和太阳能电池]

[0123] 本发明提供一种包含混合银粉的导电糊。

[0124] 此外,本发明提供了一种太阳能电池,其包含由所述导电糊形成的电极。

[0125] 所述导电糊可包含80至95重量%或85至92重量%的混合银粉;0.1至10重量%、

0.5至3.0重量%或1.0至2.5重量%的玻璃料;和4.5至19.5重量%或5.0至14.0重量%的有机载体。作为一个具体的例子,所述导电糊可包含80至95重量%的混合银粉;0.5至3.0重量%的玻璃料;和4.5至19.5重量%的有机载体。

[0126] 混合银粉

[0127] 所述导电糊中含有的混合银粉可为如上所述的混合银粉。所述混合银粉的粒径特性和分散性优异,因此导线或电极的厚度均匀,并且易于烧结。因此,导电膜的电阻可保持在低水平。

[0128] 玻璃料

[0129] 所述玻璃料是用于在烧结时将银粉粘附到基底上的成分。可以根据用途适当选择和使用。

[0130] 玻璃料的例子包含硅酸铋、碱金属硼硅酸盐、碱土金属硼硅酸盐、硼硅酸锌、硼酸铅、硼硅酸铅、硅酸铅和碲酸铅,它们可以单独使用或两种或多种组合使用。从环境的角度来看,最好不要含铅。

[0131] 玻璃料的软化点可为400°C至600°C。在上述范围内,由于没有残留的碳和容易烧结,有利于获得具有足够粘合强度的致密导电膜。然而,如果软化点低于上述范围,去除粘合剂可能困难,因为玻璃料的烧结在糊剂中的树脂成分蒸发之前就开始了。结果,碳可能在烧结时残留,并且可能出现例如导电膜剥离的缺陷。此外,如果软化点高于上述范围,可能难以获得具有足够粘合强度的致密导电膜。

[0132] 软化点可从例如使用热重分析仪获得的DTA曲线中的第二吸热峰的起点计算。

[0133] 有机载体

[0134] 所述有机载体可包含有机溶剂、粘合剂树脂和添加剂。

[0135] 所述有机溶剂没有特别限制。例如,松油醇(terpineol)、丁基卡必醇(butyl carbitol)、丁基卡必醇乙酸酯(butyl carbitol acetate)、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇异丁酸酯(2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol isobutyrate, Texanol™)等可单独使用或两种或多种组合使用。

[0136] 作为粘合剂树脂,纤维素树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、苯氧基树脂、硅树脂等可单独使用或两种或多种组合使用。

[0137] 具体地,纤维素基树脂例如乙基羟乙基纤维素(EHEC)和乙基纤维素(EC)可用作粘合剂树脂。

[0138] 由于上述物质中的乙基羟乙基纤维素与有机溶剂具有良好的相容性,所以它容易溶解在有机溶剂中,并且可降低导电糊粘度随时间的变化率。然而,乙基羟乙基纤维素与一些直链二醇酯有机溶剂(例如二乙酸亚烷基二醇酯、二丙酸亚烷基二醇酯等)的相容性不好。在这种情况下,可混合一种或多种具有环状骨架的有机溶剂(例如,丙酸环己酯、2-环己基-4-甲基-1,3-二氧六环、乙酸二氢松油酯、乙酸异冰片酯等)以改善相容性。

[0139] 同时,由于乙基纤维素在有机溶剂中的溶解度较低,而且在制备糊剂时粘度的变化较大,因此最好将其与乙基羟乙基纤维素组合使用。如果粘合剂树脂同时包含乙基羟乙基纤维素和乙基纤维素,从粘度随时间的变化率角度点来看,优选乙基羟乙基纤维素与乙基纤维素的重量比(即,EHEC/EC)为1或更大。

[0140] 此外,如果使用乙基羟乙基纤维素作为粘合剂树脂,乙基羟乙基纤维素中乙氧基

的含量超过56重量%，这有利于防止高粘度和与有机溶剂充分相容引致的溶解度降低。乙氧基的含量可例如通过ASTM D4794-94提供的气相色谱法来测量。在这种方法中，对纤维素所取代的羟乙氧基(-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)和乙氧基(-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)无区别测量。因此，本说明书中的术语“乙氧基的含量”可指羟乙基和乙氧基在乙基羟乙基纤维素中的总含量(重量%)。

[0141] 基于导电糊的总重量，粘合剂树脂的含量可为0.4至3.0重量%。在上述含量范围内，涂膜的强度和附着力增强，由此粘合剂可容易地被除去。

[0142] 此外，所述有机载体还可进一步包含添加剂。例如，其可包含增塑剂、金属氧化物、分散剂、粘度调节剂等。

[0143] 所述增塑剂的例子包含松香酯(rosin ester)、聚乙烯醇缩丁醛(polyvinyl butyral)、邻苯二甲酸烷基酯(alkyl phthalate)等。

[0144] 具体地，所述有机载体包含粘合剂树脂、添加剂和有机溶剂。基于导电糊的总重量，其包含量可分别为0.4至3.0重量%、0.1至3.0重量%和4.0至18.5重量%。

[0145] 糊剂的特性

[0146] 导电糊优选具有适当的粘度。如果粘度太低，流动性增加，电极宽度变宽，这可能降低光伏转换效率。另一方面，如果粘度过高，在印刷过程中，由于丝网的堵塞，连续可印刷性会变差，而且由于断线和台阶差(step difference)，很难获得均匀的电极图案，这可能会增加电极电阻。

[0147] 此外，所述糊剂优选在低速搅拌条件下(例如10转/分钟)的粘度与高速搅拌条件下(例如100转/分钟)的粘度之比在一个合适的范围内(例如3至6)。如果粘度比太低，可能会由于连续可印刷性的问题而发生断线。另一方面，如果粘度比过高，连续可印刷性没有问题，但可能会形成台阶。

[0148] 根据本发明，将具有不同特性的两种或更多种类的球形银粉混合，从而可以改善产品的特性，同时将每种种类的粉末的缺点最小化并使其优点最大化。此外，根据本发明，全面控制混合银粉的颗粒粒径分布和初级颗粒的颗粒粒径和比重，从而可以同时实现高致密化的导体图案、精确的线路图案和随时间推移的聚集的抑制。

[0149] 因此，将混合银粉应用于导电糊，以增加分散性和流动性，来增强导电性，从而保持电极电阻低，最大化电池效率，并确保长期产品可靠性。此外，制备混合银粉的过程简单，在应用于导电糊时，它们具有优异的加工性能。因此，可以提高生产效率。

[0150] 发明模式

[0151] 将参考以下实施例更详细地描述本发明。然而，提供这些实施例是为了说明本发明，并且实施例的范围不仅限于此。

[0152] 制备实施例1:银粉A1

[0153] 将25千克25重量%的氨水溶液加入到53千克包含16千克银的硝酸银水溶液中以制备银水溶液。将0.3千克海藻酸钠溶解在66千克水中，随后用氨将pH调节至10.5，并混合16千克水合肼，以获得还原剂水溶液。使用恒温器将还原剂水溶液的温度保持在25°C，并用6小时向其中均匀加入银水溶液以沉淀银。将沉淀的银洗涤、过滤、干燥、用喷射粉碎机粉碎，并分类以获得球形银粉A1。银粉A1的D<sub>50</sub>为1.15微米，D<sub>50</sub>/D<sub>SEM</sub>为1.01，(D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub>为0.99，真比重为10.28。

[0154] 制备实施例2:银粉A2

[0155] 重复制备实施例1的步骤,不同之处在于银水溶液的添加用10小时以获得球形银粉A2。银粉A2的 $D_{50}$ 为1.58微米, $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.01,  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 为0.99,真比重为10.31。

[0156] 制备实施例3:银粉A3

[0157] 重复制备实施例1的步骤,不同之处在于银水溶液的添加用12小时以获得球形银粉A3。银粉A3的 $D_{50}$ 为1.83微米, $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.02,  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 为1.04,真比重为10.31。

[0158] 制备实施例4:银粉B1

[0159] 将510千克包含16千克银的硝酸银水溶液加热至65℃。向其中加入56千克28重量%的氨水溶液以制备银-氨络合物溶液。将53公斤37重量%的甲醛(福尔马林)水溶液在135公斤水中稀释后得到的水溶液用10秒加入到银氨络合物溶液中,以获得银浆。将所述银浆用水和乙醇洗涤、过滤、干燥、用喷射粉碎机粉碎,并分类以获得球形银粉B1。银粉B1的 $D_{50}$ 为1.97微米, $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.46,  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 为1.30,真比重为9.68。

[0160] 制备实施例5:银粉B2

[0161] 重复制备实施例4的步骤,不同之处在于将510千克包含16千克银的硝酸银水溶液加热至45℃,并向其中加入48千克28重量%的氨水溶液,得到球形银粉B2。银粉B2的 $D_{50}$ 为1.76微米, $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.43,  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 为1.37,真比重为9.53。

[0162] 实施例1:银粉C1的制备

[0163] 将16千克银粉A1和4.0千克银粉B1放入强力混合器中,加入21克硬脂酸(C18)和9克棕榈酸(C16)进行表面处理。用恒温器将温度保持在70℃,并以1,500转/分钟的速度搅拌180分钟,得到银粉C1。

[0164] 实施例2:银粉C2的制备

[0165] 将10千克银粉A2和10千克银粉B2放入强力混合器中,加入18克硬脂酸(C18)和42克棕榈酸(C16)进行表面处理。用恒温器将温度保持在70℃,并以1,500转/分钟的速度搅拌180分钟,得到银粉C2。

[0166] 实施例3:银粉C3的制备

[0167] 将13.2千克银粉A3和6.8千克银粉B2放入强力混合器中,加入50克硬脂酸(C18)和50克棕榈酸(C16)进行表面处理。用恒温器将温度保持在70℃,并以1,500转/分钟的速度搅拌180分钟,得到银粉C3。

[0168] 实施例4:银粉C4的制备

[0169] 将16千克银粉A2和4.0千克银粉B1放入强力混合器中,加入15克硬脂酸(C18)和15克棕榈酸(C16)进行表面处理。用恒温器将温度保持在70℃,并以1,500转/分钟的速度搅拌180分钟,得到银粉C4。

[0170] 实施例5:银粉C5的制备

[0171] 将10.0千克银粉A1和10.0千克银粉B1放入强力混合器中,加入42克硬脂酸(C18)和18克棕榈酸(C16)进行表面处理。用恒温器将温度保持在70℃,并以1,500转/分钟的速度搅拌180分钟,得到银粉C5。

[0172] 实施例6:银粉C6的制备

[0173] 将13.2千克银粉A2和6.8千克银粉B2放入强力混合器中,加入70克硬脂酸(C18)和30克棕榈酸(C16)进行表面处理。用恒温器将温度保持在70℃,并以1,500转/分钟的速度搅拌180分钟,得到银粉C6。

[0174] 比较例1:银粉D的制备

[0175] 将16.0千克银粉A2放入强力混合器中,加入16.8克硬脂酸(C18)和7.2克棕榈酸(C16)进行表面处理。用恒温器将温度保持在70℃,并以1,450转/分钟的速度搅拌180分钟,得到银粉D。

[0176] 比较例2:银粉E的制备

[0177] 将16.0千克银粉B1放入强力混合器中,加入7.2克硬脂酸(C18)和16.8克棕榈酸(C16)进行表面处理。用恒温器将温度保持在70℃,并以1,450转/分钟的速度搅拌180分钟,得到银粉E。

[0178] 比较例3:银粉F的制备

[0179] 将10.0千克银粉A1和10.0千克银粉B1放入强力混合器中,使用恒温器将温度保持在70℃,并以1,500转/分钟搅拌120分钟以获得银粉F。

[0180] 比较例4:银粉G的制备

[0181] 将16.0千克银粉A1和4.0千克银粉B1放入强力混合器中,加入60克棕榈酸(C16)进行表面处理。用恒温器将温度保持在65℃,并以1,500转/分钟的速度搅拌180分钟,得到银粉G。

[0182] 比较例5:银粉H的制备

[0183] 将16.0千克银粉A2和4.0千克银粉B1放入强力混合器中,加入60克硬脂酸(C18)进行表面处理。用恒温器将温度保持在75℃,并以1,500转/分钟的速度搅拌180分钟,得到银粉H。

[0184] 在上述实施例和比较例中制备的银粉的成分总结在下表1和2中。

[0185] 测试例1:银粉分析

[0186] 使用Fritsch的Analysette22激光衍射测量银粉的粒径分布。银粉在100℃下除气60分钟,并使用MicrotracBEL的Belsorp-miniIII测量比表面积(BET)。将30克银粉放入10毫升容器中,使用Micromeritics的Accupyc II测量真比重。将15克银粉放入20毫升试管中,并使用Quantachrome的Autotap以20毫米的落差进行2,000次敲击以测量振实密度(TD)。

[0187] 结果示于下表1和2中。

[0188] 此外,图1是用聚焦离子束(FIB)切割制备实施例3中制备的银粉A3的横截面的电子显微镜图像。图2和图3是用FIB切割的制备实施例5制备的银粉B2的横截面的电子显微镜图像,其中之一用于测量通过图像处理获得的孔隙面积。在图1至3中,证实银粉B2的孔隙率大于银粉A3的孔隙率。

[0189] 测试例2:GC-MS和SDT

[0190] 用安捷伦科技(Agilent Technologies)的热解器GC-MS(pyrolysis GC-MS)对涂在银粉表面的有机物进行了热解气相色谱质谱分析(热解GC-MS)。此外,用TA韩国(TA Korea)的SDT-Q600在室温下以10℃/分钟至600℃同时进行DSC和TGA(SDT)测试。

[0191] 结果示于下表1和2中。

[0192] 此外,图4显示了实施例2中制备的银粉C2的GC-MS结果。图5和6显示了实施例5中制备的银粉C5的GC-MS和SDT的结果。在图5和6中,证实了两种种类的脂肪酸被吸附在银粉的表面上。此外,在图6中,证实了吸附了两种脂肪酸的银粉在200℃至300℃的温度下有一个重量增加峰和一个放热峰。

[0193] 测试例3:对银粉的评价

[0194] 将90重量份的银粉、2重量份的PbO-TeO基玻璃料和8重量份的有机载体(包含EC基粘合剂树脂、添加剂和有机溶剂)通过行星式混合器混合和搅拌,并使用3辊研磨机进一步分散,随后通过过滤除去灰尘和杂质,以制备导电糊。

[0195] 使用Brookfield HB粘度计在25℃、10转/分钟和100转/分钟的条件下测量导电糊的粘度。

[0196] 此后,通过丝网(3条母线和158个指状图案)将导电糊丝网印刷在P型晶体硅晶片上,干燥并烧结以制备电极。

[0197] 为了评价制备电极时的连续可印刷性,使用Mcscience的K3300EPLI太阳能电池成像测试系统设备测量电致发光断开,同时将导电糊丝网印刷到1000个晶片上。结果,当观察到的电致发光断开不超过1时,连续可印刷性被评估为“非常好”,当为2或3时,被评估为“良好”,当为4或5时,被评估为“一般”,当大于等于6时,被评估为“差”。

[0198] 此外,使用AIT的CMT-100S型号的表面电阻仪测量电极的电阻,即经烧结的晶片的指状电极部分的电阻。

[0199] 此外,使用Pasan的CT-801测量了使用该电极的太阳能电池的光电转换效率(%)。

[0200] 结果示于下表1和2中。

[0201] [表1]

[0202]

项目		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
银粉		C1	C2	C3	C4	C5	C6
混合比 (重量份)	银粉A	80	50	66	80	50	66
	银粉B	20	50	34	20	50	34
D <sub>SEM</sub>		1.18	1.27	1.37	1.48	1.25	1.33
D <sub>10</sub>		0.491	0.758	0.744	0.977	0.602	0.749
D <sub>50</sub>		1.216	1.613	1.542	1.652	1.278	1.488
D <sub>90</sub>		2.475	2.632	2.477	2.732	2.226	2.391
D <sub>50</sub> /D <sub>SEM</sub>		1.03	1.27	1.13	1.12	1.02	1.12
[D <sub>90</sub> - D <sub>10</sub> ]/D <sub>50</sub>		1.63	1.16	1.12	1.06	1.27	1.10
比表面积 (BET, m <sup>2</sup> /g)		0.501	0.322	0.366	0.415	0.418	0.374
真比重		10.08	9.90	9.78	10.08	9.9	9.78
振实密度 (TD, g/cc)		4.35	4.43	4.95	5.23	4.7	4.68
脂肪酸 (重量份)	C16脂肪酸	30	70	50	50	30	30
	C18脂肪酸	70	30	50	50	70	70
脂肪酸的包覆量 (wt.%)		0.15	0.3	0.5	0.15	0.3	0.5
粘度 (100转/分钟, kcPs)		50	51	60	48	53	58
粘度比 (10转/分钟/100转/分钟)		4.26	3.95	3.33	4.69	4.16	3.53
连续可印刷性		良好	非常好	非常好	非常好	非常好	良好
电极电阻 (mΩ, 指状部分)		50.61	51.62	57.07	53.89	49.71	56.97
太阳能电池的光电转换效率 (%)		18.329	18.445	18.399	18.386	18.591	18.412

[0203] [表2]

[0204]

项目		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
银粉		D	E	F	G	H
混合比 (重量份)	银粉A	100	0	50	80	80
	银粉B	0	100	50	20	20
D <sub>SEM</sub>		1.51	1.34	1.24	1.21	1.51
D <sub>10</sub>		1.002	0.875	0.631	0.523	0.991
D <sub>50</sub>		1.576	1.956	1.368	1.299	1.699
D <sub>90</sub>		2.562	3.413	2.524	2.681	3.001
D <sub>50</sub> /D <sub>SEM</sub>		1.04	1.46	1.10	1.07	1.13
[D <sub>90</sub> -D <sub>10</sub> ]/D <sub>50</sub>		0.99	1.30	1.38	1.66	1.18
比表面积 (BET, m <sup>2</sup> /g)		0.428	0.361	0.452	0.487	0.304
真比重		10.2	9.6	9.9	10.08	10.08
振实密度 (TD, g/cc)		6.18	4.59	4.01	4.67	4.78
脂肪酸 (重量份)	C16脂肪酸	30	70	0	100	0
	C18脂肪酸	70	30	0	0	100
脂肪酸的包覆量 (wt.%)		0.15	0.15	0	0.3	0.3
粘度 (100转/分钟, kcPs)		42	63	-	51	46
粘度比 (10转/分钟/100转/分钟)		4.53	2.71	-	4.04	3.93
连续可印刷性		一般	差	-	一般	差
电极电阻 (mΩ, 指状部分)		49.66	58.66	-	54.26	53.14
太阳能电池的光电转换效率 (%)		18.154	18.338	-	18.212	18.115

[0205] 如以上表1和表2所示,在实施例1至6中,将两种具有不同特性的球形银粉混合,并将两种表面处理剂涂覆在表面上,使得导电糊的粘度、粘度比、连续可印刷性和电极电阻以及太阳能电池的光伏转换效率优异。

[0206] 相反,在比较例1和2中只使用了一种银粉,而在比较例4和5中只吸附了一种表面处理剂。结果,导电糊的粘度、粘度比、连续可印刷性和电极电阻以及太阳能电池的光电转

换效率中至少有一项是差的。

[0207] 同时,在比较例3中,表面处理剂没有被吸附到银粉上。结果,银粉没有分散在有机载体中,并且在丝网印刷过程中没有涂覆到晶片上,因此无法进行评估。

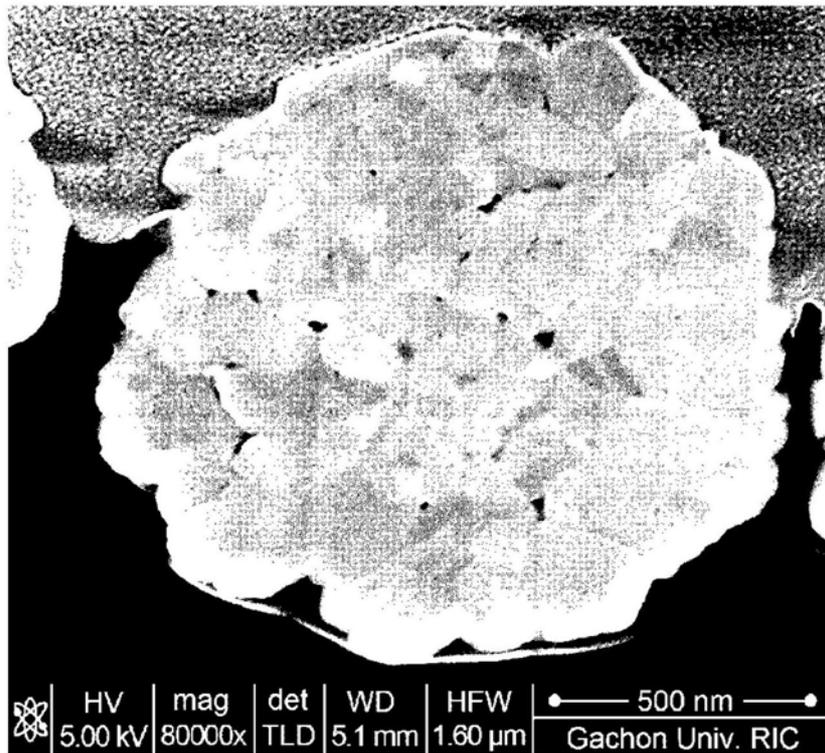


图1

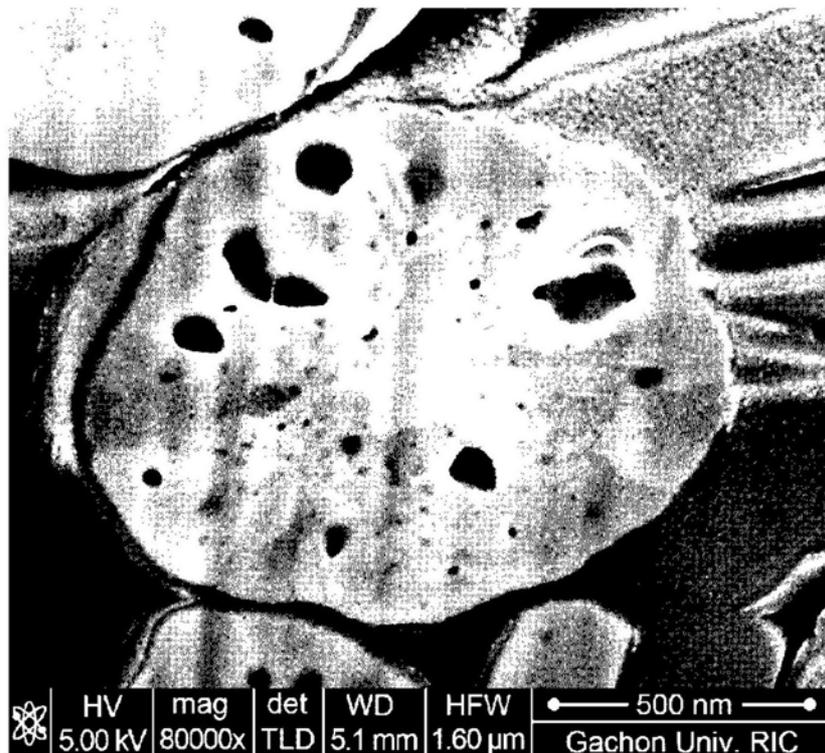


图2

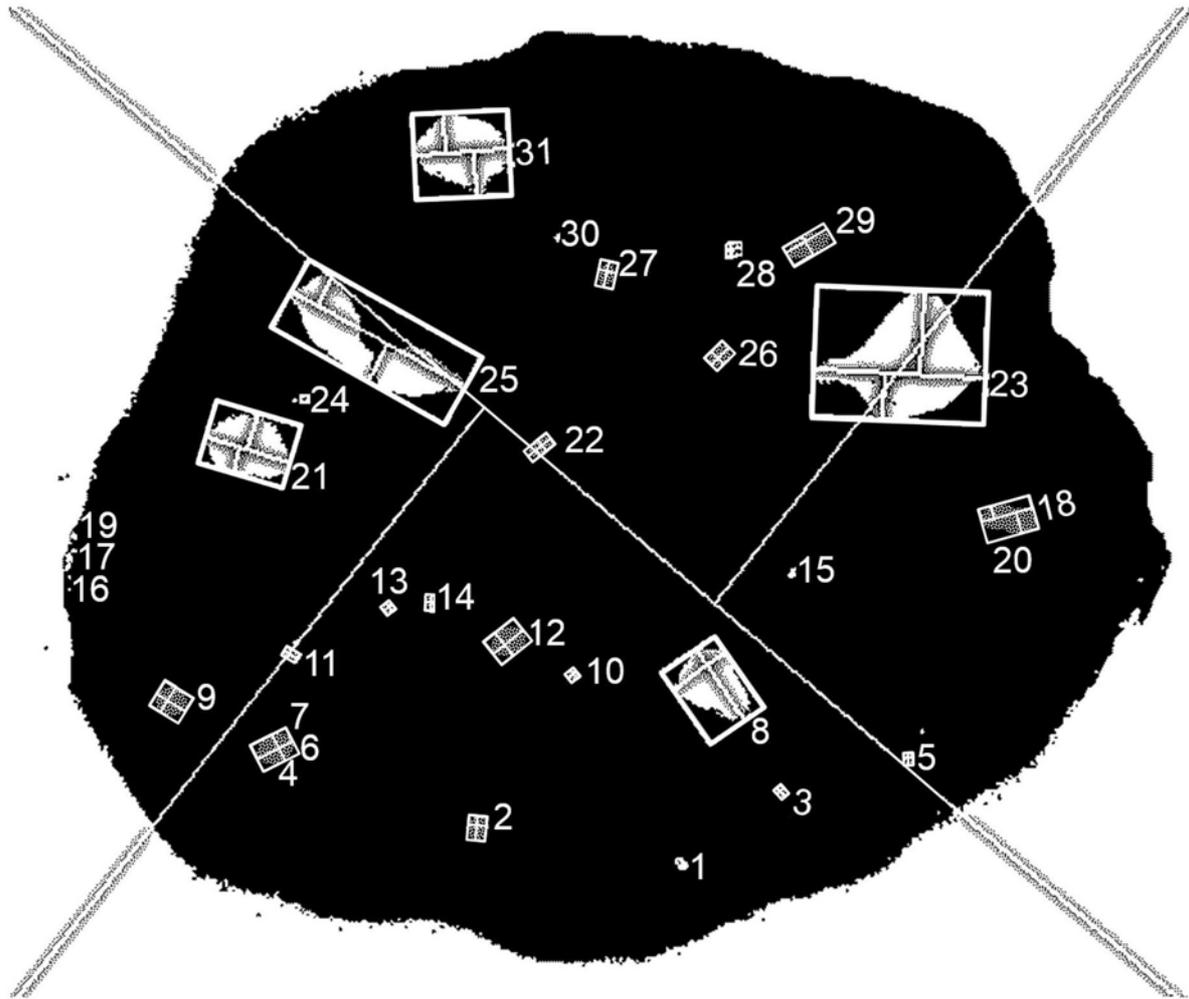


图3

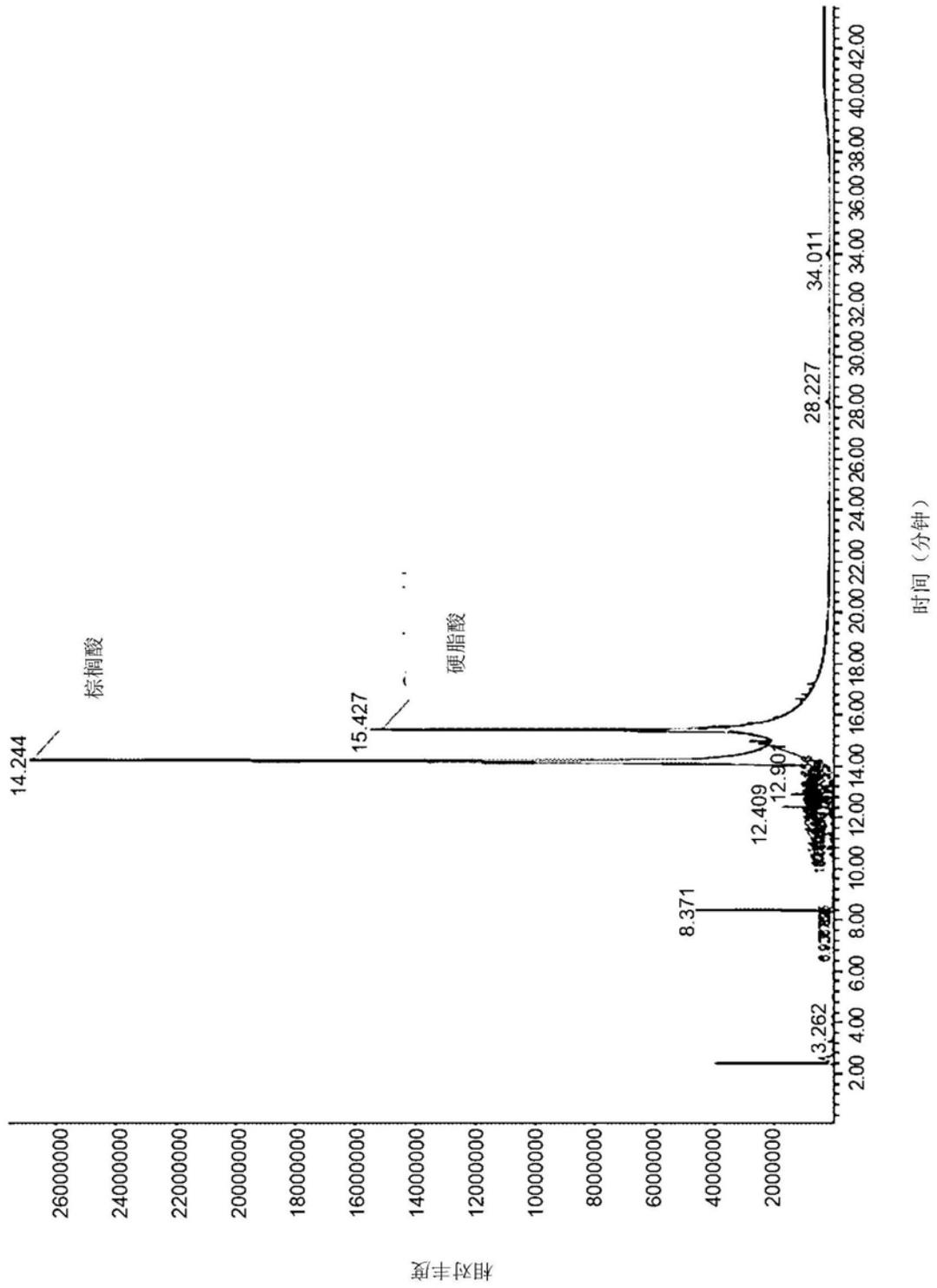
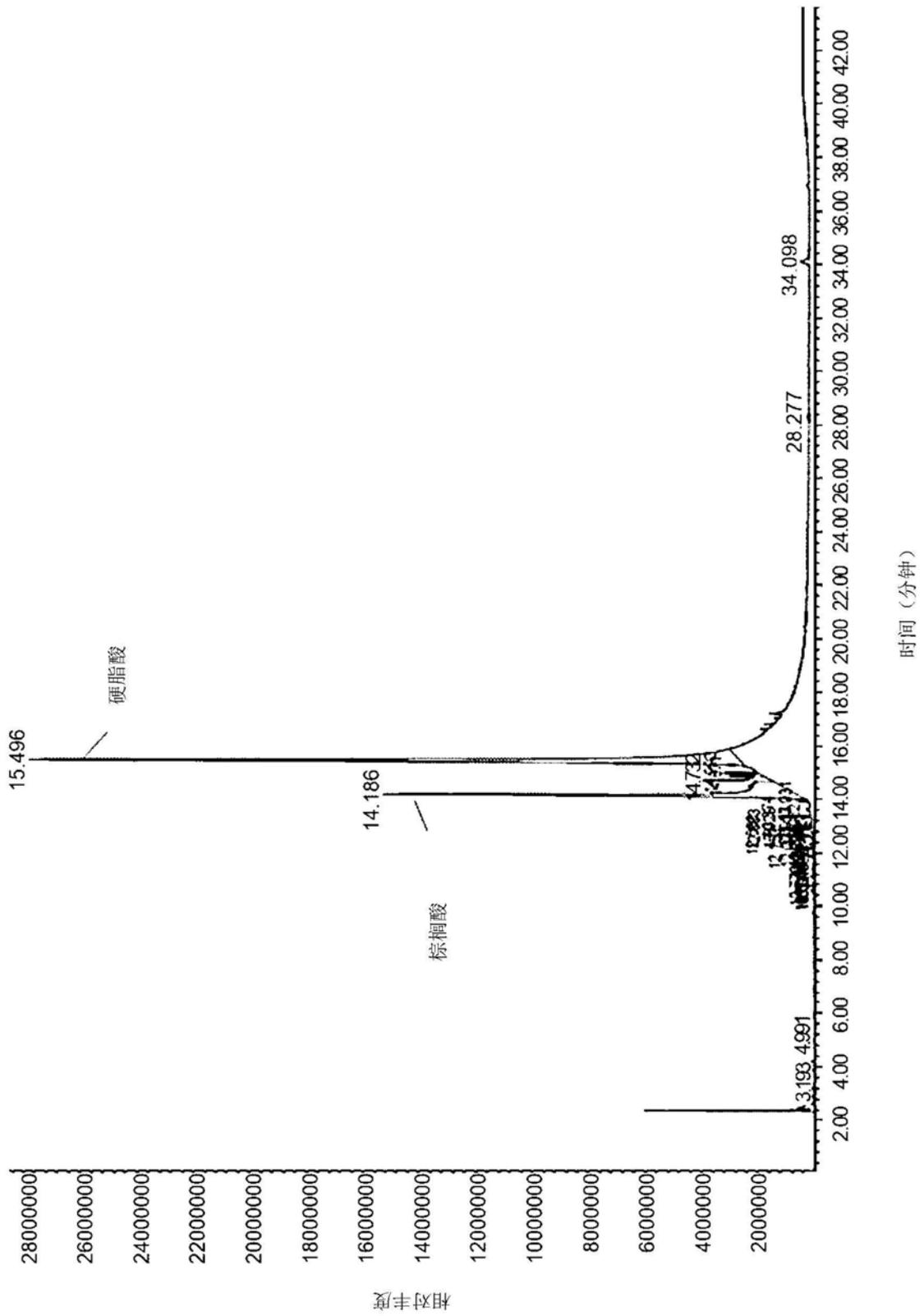


图4



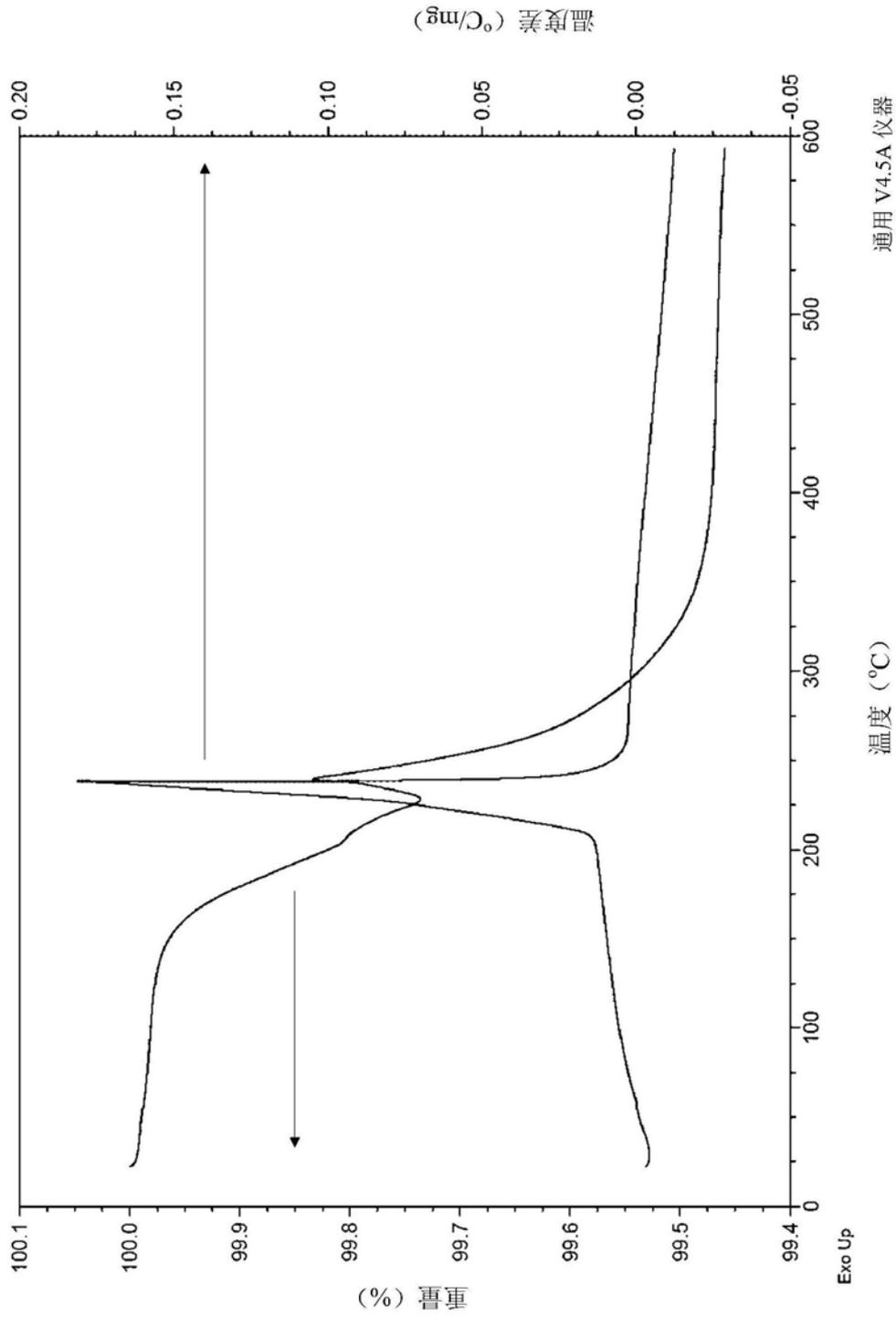


图6