

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
24. Januar 2013 (24.01.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/010858 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01B 1/02 (2006.01) **C09D 5/24** (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/063504

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juli 2012 (10.07.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 108 089.2 18. Juli 2011 (18.07.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN**
[DE/DE]; Mommsenstraße 13, 01069 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRITSCH, Julia**
[DE/DE]; Bernhardstraße 25, 01069 Dresden (DE).
SCHUMM, Benjamin [DE/DE]; Neubertstraße 21, 01307
Dresden (DE). **GROTHER, Julia** [DE/DE]; Nordstraße 27,
01099 Dresden (DE). **KASKEL, Stefan** [DE/DE];
Hainichener Straße 26, 01159 Dresden (DE).

(74) Anwalt: **PFFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**; An
der Frauenkriche 20, 01067 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING THIN ELECTRICALLY CONDUCTIVE LAYERS OF SILVER, A SILVER LAYER, A SILVER
COMPLEX, THE SOLUTION OF SAID SILVER COMPLEX, AND THE USE OF THE SILVER COMPLEX IN A SOLUTION

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DÜNNER ELEKTRISCH LEITFÄHIGER SCHICHTEN AUS SILBER, EINE
SILBER-SCHICHT, EINEN SILBERKOMPLEX, DESSEN LÖSUNG SOWIE EINE VERWENDUNG DES SILBERKOMPLEXES IN EINER
LÖSUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing thin electrically conductive layers of silver on a surface of substrates,
electrically conductive layers, a silver complex and a solution of the silver complex, and also the use of a silver complex solution. In
a method for producing thin electrically conductive layers of silver on a surface of substrates, in a first method step, silver nitrate and
2-pyrrolidone are dissolved in a solvent, preferably water or an ethanol/water mixture, and in the process $[Ag(PyI)_2]NO_3$ is formed
by complexing. In a second method step, the solution is applied to a surface of the substrate which is to be coated and then, in a third
method step, chemical reduction, which leads to the separation of silver from the other contained chemical components, is carried
out by irradiation with electromagnetic radiation from the wavelength spectrum of UV light over a period of at least 15 minutes.
Then, in a fourth method step, heat treatment at a temperature of at most 500°C, preferably at 220°C, is carried out over a period of
at least 30 minutes, preferably 60 minutes, and in the process a layer which is formed at least virtually exclusively from silver is
obtained on the surface of the substrate.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dünner elektrisch leitfähiger Schichten aus Silber auf
einer Oberfläche von Substraten, elektrisch leitfähige Schichten, einen Silberkomplex und eine Lösung des Silberkomplexes sowie
die Verwendung einer Silberkomplex-Lösung. Bei einem Verfahren zur Herstellung dünner elektrisch leitfähiger Schichten aus
Silber auf einer Oberfläche von Substraten wird in einem ersten Verfahrensschritt Silbernitrat und 2-Pyrrolidon in einem
Lösungsmittel, bevorzugt Wasser oder einem Ethanol- Wassergemisch gelöst und dabei durch Komplexbildung die Bildung von
 $[Ag(PyI)_2]NO_3$ erfolgt. In einem zweiten Verfahrensschritt wird die Lösung auf eine Oberfläche des zu beschichtenden Substrats
aufgebracht und dann in einem dritten Verfahrensschritt eine chemische Reduktion, die zur Trennung von Silber von den anderen
enthaltenen chemischen Komponenten führt, durch eine Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung aus dem
Wellenlängenspektrum des UV-Lichts über einen Zeitraum von mindestens 15 min durchgeführt. Im Anschluss

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/010858 A1



daran wird bei einem vierten Verfahrensschritt eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von maximal 500 °C, bevorzugt bei 220 °C über einen Zeitraum von mindestens 30 min, bevorzugt 60 min durchgeführt und dabei eine zumindest nahezu ausschließlich aus Silber gebildete Schicht auf der Oberfläche des Substrats erhalten.

Verfahren zur Herstellung dünner elektrisch leitfähiger Schichten aus Silber,
eine Silber-Schicht, einen Silberkomplex, dessen Lösung sowie eine
Verwendung des Silberkomplexes in einer Lösung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dünner elektrisch leitfähiger Schichten aus Silber auf einer Oberfläche von Substraten, elektrisch leitfähige Schichten, einen Silberkomplex und eine Lösung des Silberkomplexes sowie die Verwendung einer Silberkomplex-Lösung. Sie kann bevorzugt für die Herstellung elektrisch leitender Strukturelemente, wie Elektroden oder
10 Leiterbahnen, die auch optisch transparent sein können, eingesetzt werden, wie dies beispielsweise bei Dünnschichtsolarzellen oder Leuchtdioden der Fall ist.

Für diese Anwendungen ist der Einsatz unterschiedlicher Stoffe, wie z.B. elektrisch leitfähiger Oxide (TCO's), Modifikationen von Kohlenstoff (CNT's), elektrisch leitfähiger Polymere und von Metallen bekannt. Bis auf die Metalle weisen die anderen Stoffe jedoch einen erhöhten elektrischen Widerstand auf,
15

wenn die ausgebildeten Schichten auch optisch transparent sein sollen. Zusätzlich ist ihr Einsatz mit erhöhten Kosten verbunden.

5 Metallschichten, die bevorzugt aus Silber hergestellt werden, können bisher in der erforderlichen Dicke lediglich mit bekannter Vakuumbeschichtungstechnik, in der erforderlichen Homogenität bei gleichzeitiger Einhaltung ausreichender optischer Transparenz, hergestellt werden, was ebenso die Herstellungskosten anhebt.

10 Außerdem sind verschiedene Möglichkeiten für die Reduktion von Silberverbindungen zu reinem Silber bekannt. Dabei ist aber ein hoher Aufwand und/oder ein erhöhter Energieeinsatz erforderlich.

15 Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Möglichkeiten für eine Herstellung elektrisch leitfähiger dünner Schichten auf Substratoberflächen anzugeben, die kostengünstig und flexibel herstellbar sind und eine einfache Möglichkeit für eine Reduktion einer Silberverbindung zu reinem Silber anzugeben.

20 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Verfahren, das die Merkmale des Anspruchs 1 aufweist, gelöst. Eine elektrisch leitfähige Silber-Schicht ist mit Anspruch 8 definiert. Der Anspruch 11 betrifft einen Silberkomplex und der Anspruch 12 eine Lösung des Silberkomplexes. Eine Verwendung ist im Anspruch 15 angegeben. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung können mit in untergeordneten Ansprüchen bezeichneten
25 Merkmalen erreicht werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung dünner elektrisch leitfähiger Schichten aus Silber auf einer Oberfläche von Substraten wird so vorgegangen dass, in einem ersten Verfahrensschritt Silbernitrat (AgNO_3) und
30 2-Pyrrolidon in einem Lösungsmittel, bevorzugt Wasser oder einem Ethanol-Wassergemisch gelöst werden. Es können beispielsweise auch Wasser/Aceton oder Wasser/THF als Lösungsmittel eingesetzt werden.

35 Im Anschluss an das Lösen kann die erhaltene Lösung direkt einem zweiten Verfahrensschritt unterzogen werden. Es ist aber günstig, dass die Lösung bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht über mehrere Tage gehalten

wird, und dabei ein Verdampfen von Flüssigkeit erfolgt.

An Stelle von 2-Pyrrolidon könnte man auch 3-Pyrrolidon einsetzen. Aufgrund der abweichenden Sauerstoffatomposition könnte sich eine andere Kristallstruktur und ein etwas anderes Reduktionsverhalten zu Silber auftreten.

Im Anschluss an diesen Verfahrensschritt wird in einem zweiten Verfahrensschritt die Lösung auf eine Oberfläche des zu beschichtenden Substrats aufgebracht und dann nachfolgend in einem dritten Verfahrensschritt eine chemische Reduktion, die zur Trennung von Silber von den anderen enthaltenen chemischen Komponenten führt, durch eine Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung aus dem Wellenlängenspektrum des UV-Lichts über einen Zeitraum von mindestens 15 min, bevorzugt 20 min durchgeführt. Im Anschluss daran wird bei einem vierten Verfahrensschritt eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von maximal 500 °C, bevorzugt bei 250 °C, besonders bevorzugt 220 °C über einen Zeitraum von mindestens 30 min, bevorzugt 60 min durchgeführt und dabei eine zumindest nahezu ausschließlich aus Silber gebildete Schicht auf der Oberfläche des Substrats erhalten. In der Schicht können dabei Reste anderer chemischer Elemente und Verbindungen mit einem Anteil < 2 % verbleiben.

Die maximale Temperatur richtet sich dabei nach der für ein zu beschichtendes Substrat zulässigen Temperatur und ggf. nach der Schmelztemperatur von Silber. So sollte der Substratwerkstoff durch die eingesetzte Temperatur nicht negativ beeinträchtigt werden und sich zumindest weder verformen noch chemisch reagieren. Es sollten auch Diffusionsprozesse mit im Substratwerkstoff enthaltenen Komponenten vermieden werden.

Im ersten Verfahrensschritt wird aus dem Silbernitrat und dem 2-Pyrrolidon $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$ - ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Ag}_1\text{N}_3\text{O}_5$) als Komplex gebildet, der kristallisieren kann. Dabei bildet sich die monokline Raumgruppe C_2/c (No. 15) mit vier Formeleinheiten zu einer Zelleinheit. Die asymmetrische Einheit enthält die 2-Pyrrolidonmoleküle, ein halbes Silberatom, ein halbes Nitratanion, die bestimmte Positionen einer zweifachen Achse, von denen eine durch die N1-O4 Bindung führt, besetzen, wie dies aus der Darstellung von Figur 1 hervorgeht.

Das Silberatom weist eine gestörte irreguläre AgO_6 Geometrie auf, die aus zwei Sauerstoffatomen eines Pyrrolidonmoleküls und vier Sauerstoffatomen des Nitratanions besteht. Die Abstände zwischen dem Silberatom und den Sauerstoffatomen liegen im Bereich 2,358 bis 2,683 Angström. Die Nitratanionen haben eine Linkerfunktion und verbinden die Struktur in 1-D-Polymerketten in eine Richtung. Die Silberatome sind mit linearen Polymerketten durch μ^2 -O Sauerstoffbrückenatomen mit signifikant größeren Abständen zwischen Ag1 und O4 von 2,683 Angström im Vergleich zum Abstand zwischen Ag1 zu O2 in Höhe von 2,536 Angström angeordnet. In der Kristallstruktur sind die 1-D-Polymerketten im 2D-Netzwerk durch intermolekulare N-H...O-Bindungen verbunden.

Um die Kristallisation des $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$ während des Auftrags auf die Substratoberfläche, die durch Verdampfen des Lösungsmittels auftreten kann, zu vermeiden oder zumindest zu reduzieren kann ein Pyrrolidon-derivat als Kristallisationsinhibitor, bevorzugt tert-Butylpyrrolidon mit einem Anteil von mindestens 2-Masse-% bis maximal 20 Masse-% der Lösung zugegeben werden. Diese Zugabe kann vor dem, während der Durchführung oder nach dem ersten Verfahrensschritt erfolgen. Durch den Einsatz eines Kristallisationsinhibitors kann eine homogene und gleichmäßige Silberschicht erhalten werden.

Beim ersten Verfahrensschritt zur Herstellung der Lösung sollte ein Verhältnis von Wasser zu Ethanol von 1 zu 4, es können aber auch kleinere Anteile an Wasser gewählt werden.

Bei Silber und 2-Pyrrolidon sollte ein Mol-Verhältnis von 1 zu 2 eingehalten werden.

Außerdem sollte während des ersten Verfahrensschritts jeglicher Einfluss elektromagnetischer Strahlung vermieden und die Lösung in einem hermetisch geschlossenen optisch nichttransparentem Behälter eingeschlossen sein.

Vor der Durchführung des zweiten Verfahrensschritts sollte die Oberfläche des Substrats gereinigt werden. Hierfür kann eine geeignete Flüssigkeit, die unter Berücksichtigung des Substratmaterials ausgewählt werden kann, eingesetzt werden. Bei einem Substrat aus Glas kann dies beispielsweise „Piran-

ha-Lösung“, also eine wässrige Lösung von Peroxomonoschwefelsäure sein. Es kann mit Ultraschallunterstützung gereinigt werden.

5 Der Auftrag der Lösung nach dem ersten Verfahrensschritt auf die Oberfläche des Substrats, das neben dem bereits erwähnten Glas auch aus einem bevorzugt optisch transparenten Polymer bestehen kann, kann durch ein Tauch-, Rotationsbeschichtung oder ein Druckverfahren erfolgen. Es sollte lediglich gesichert sein, dass eine konstante Schichtdicke erreicht werden kann, um über die beschichtete Fläche homogene elektrische und/oder optische Eigenschaften der ausgebildeten Schicht zu erreichen.

15 Als Druckverfahren können beispielsweise und bevorzugt solche eingesetzt werden, die der Nanoimprint Lithografie oder dem Mikrokontaktdrucken zuzuzählen sind. Damit lassen sich auch geometrisch unterschiedlich strukturierte Schichten auf Substratoberflächen herstellen. Dies ist auch mit Siebdrucktechnik möglich. In einfachster Weise kann ein Substrat auch in die vorbereitete Lösung eingetaucht und wieder herausgezogen werden (dipcoating), bevor der dritte und vierte Verfahrensschritt durchgeführt werden. Die Ausbildung der Schichten kann auch durch Spincoating erfolgen.

20 Es sollte darauf geachtet werden, dass die mit der Erfindung ausgebildeten Schichten eine maximale Schichtdicke von 200 nm nicht überschreiten sollten. Schichtdicken im Bereich 50 nm bis 100 nm sind zu bevorzugen, um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit einhalten zu können.

25 Das tert-Butylpyrrolidon kann aus 20 ml Tetrahydrofuran (THF), Triethylamin und tert-Butylamin hergestellt werden, die mit Argon gespült und miteinander bei einer Temperatur von 0 °C vermischt werden. Der Mischung wird 4-Chlorbutyrylchlorid zugegeben und ein intensives Rühren bei dieser Temperatur durchgeführt. Anschließend wird Triethylamin-Hydro-Chlorid ausgefiltert und es wird ein zweifaches Waschen mit THF durchgeführt. Das erhaltene Filtrat wird bei verringertem Umgebungsdruck konzentriert und das so erhaltene Ausgangsprodukt mit Acetat vermischt und dann einmal mit HCL und zweimal mit Lauge gewaschen. Die gebildete organische Phase kann auf einem Substrat mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt werden.

- Das dann erhaltene tert-Buty-4-Chlorbutanamid wird in THF gelöst und einer Lösung von Kalium tert-Butylat mit THF zugegeben. Nach längerem Rühren im Eisbad kann diese Mischung aus dem Behälter in ein anderes Behältnis gegeben und darin mit Ethylacetat vermischt und dann zweimal mit Lauge gewaschen werden. Die erhaltene organische Phase kann wieder mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel mit Unterdruck entzogen werden. Nach einer Destillation bei reduziertem Druck und einer Temperatur von 75 °C kann das tert-Butylpyrrolidon als farblose Flüssigkeit erhalten werden.
- Diese Herstellung ist beispielsweise von K. Takao u.a. in „Molecular and Crystal Structures of Uranyl Nitrate Complexes with N-Alkylated 2-Pyrrolidone Derivates: Design and Optimization of Promising Precepitant for Uranyl Ion,,; Cristal Growth&Design; 2008; 8(7); S. 2364-2376 beschrieben.
- Mit der Erfindung können ausreichend leitfähige dünne Silberschichten hergestellt werden, die bei einer Dicke von 100 nm elektrische Schichtwiderstände $< 10 \Omega/\square$ aufweisen, wobei es sich hier um einen Flächenwiderstand handelt, was mit dem „ $\square$ “ zum Ausdruck gebracht ist.
- Nachfolgend soll die Erfindung an einem Beispiel näher erläutert werden.
- Dabei zeigt Figur 1 – in schematischer Form die Linkfunktion von Nitratanionen, die die 1-D-Polymerketten des $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$ verbinden.
- Bei der Herstellung einer dünnen Silberschicht auf einem Substrat wurden zuerst 0,34 g (2 mmol) Silbernitrat in 1 ml deionisiertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,34 g (4 mmol) 2-Pyrrolidon gegeben. Bereits bei der Herstellung dieser Lösung oder auch danach wurde der Einfluss elektromagnetischer Strahlung, insbesondere der von Licht, durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. durch den Einsatz eines strahlungsundurchlässigen Gefäßes unterbunden.
- Das gebildete Reaktionsprodukt $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$ kristallisiert während einer Lagerung bei normaler Raumtemperatur aus und das Wasser als Lösungsmittel verdampft langsam.

Für die Herstellung dünner Schichten kann der vorzugsweise nach mehrtägiger Lagerung der vorab in einem ersten Verfahrensschritt hergestellten Lösung zusätzliches Wasser mit Ethanol zugegeben werden, so dass ein Verhältnis von Wasser zu Ethanol von 1 zu 4 eingehalten und eine 0,8 M Lösung erhalten worden ist.

Das Substrat wurde vorab mit einer aus einem Teil 30 % H_2O_2 und drei Teilen konzentrierter H_2SO_4 gebildeten Lösung über einen Zeitraum von 30 min gereinigt und anschließend mit deionisiertem Wasser sorgfältig gewaschen und danach getrocknet.

Auf die Oberfläche des so vorbereiteten Substrats wurde die vorher hergestellte Lösung mit dem $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$ durch eintauchen und wieder herausziehen aufgebracht und dann über einen Zeitraum von 20 min mit elektromagnetischer Strahlung in einer UV-Box mit einem F-Strahler bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgte im Wellenlängenbereich zwischen 280 nm und 400 nm, so dass ein Teilbereich der eingesetzten Strahlung oberhalb 315 nm und der Rest im UV-Bereich lag.

Bei dieser Bestrahlung erfolgt die Reduktion des $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$ und es wurde reines Silber erhalten.

Im Anschluss daran erfolgte eine Wärmebehandlung bei der mit einer Heizrate von 5 K/min auf eine maximale Temperatur von 220 °C erwärmt und die Temperatur über 60 min gehalten wurde, um die restlichen Bestandteile des Pyrrolidons zu entfernen.

Dabei konnte eine ca. 100 nm dicke Schicht auf dem Substrat erhalten werden, die einen elektrischen Widerstand von $< 10 \Omega/\square$ aufwies.

Bei einem Auftrag der Lösung auf die Substratoberfläche durch Mikrokontaktdruck konnte eine Schichtdicke von 60 nm der Silberschicht erreicht werden. Es können dabei Linienstrukturen mit einer Breite von 20 μm gedruckt werden. Es besteht aber die Möglichkeit kleinere, filigranere Strukturen bis in den „Nanometerbereich“ zu drucken.

Der mit dem ersten Verfahrensschritt erhaltenen Lösung können zur Unterdrückung der Kristallisation des $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$ Komplexes 10 Masse-% des Pyrrolidondervats tert-Butylpyrrolidon zugegeben werden. Dadurch kann eine Fehlordnung in der Polymerkette erreicht werden, die die Kristallisation verhindert, was das Auftragen der Lösung auf die Substratoberfläche erleichtert.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung dünner elektrisch leitfähiger Schichten aus Silber auf einer Oberfläche von Substraten, bei dem

10

in einem ersten Verfahrensschritt Silbernitrat und 2-Pyrrolidon in einem Lösungsmittel, bevorzugt Wasser oder einem Ethanol-Wassergemisch gelöst und dabei durch Komplexierung die Bildung von $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$ erfolgt und im Anschluss an diesen Verfahrensschritt

15

in einem zweiten Verfahrensschritt die Lösung auf eine Oberfläche des zu beschichtenden Substrats aufgebracht und dann

20

in einem dritten Verfahrensschritt eine chemische Reduktion, die zur Trennung von Silber von den anderen enthaltenen chemischen Komponenten führt, durch eine Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung aus dem Wellenlängenspektrum des UV-Lichts über einen Zeitraum von mindestens 15 min und im Anschluss daran

25

bei einem vierten Verfahrensschritt eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von maximal 500 °C, bevorzugt bei 220 °C über einen Zeitraum von mindestens 30 min, bevorzugt 60 min durchgeführt und dabei eine zumindest nahezu ausschließlich aus Silber gebildete Schicht auf der Oberfläche des Substrats erhalten wird.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die im ersten Verfahrensschritt erhaltene Lösung bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht über mehrere Tage gehalten wird, und dabei ein Verdampfen von Flüssigkeit erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass beim vierten Verfahrensschritt eine Heizrate im Bereich von 3K/min bis 10 K/min, bevorzugt von 5 K/min eingehalten wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Molverhältnis von Silber zu 2-Pyrrolidon von 1 zu 2 eingehalten wird.
- 10 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass beim oder unmittelbar nach dem ersten Verfahrensschritt der Lösung ein Pyrrolidonderivat, bevorzugt tert-Butylpyrrolidon mit einem Anteil von mindestens 2-Masse-% bis maximal 20 Masse-% zugegeben wird.
- 15 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Verfahrensschritt die Beschichtung mit einem Druck- oder Tauchverfahren durchgeführt wird.
- 20 7. Elektrisch leitfähige Silber-Schicht auf einer Substratoberfläche herstellbar nach dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
8. Elektrische leitfähige Silber-Schicht nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht eine Schichtdicke im Bereich von 1 bis 200 nm, insbesondere von 50 bis 100 nm aufweist.
9. Elektrisch leitfähige Silber-Schicht nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht einen absoluten elektrischen Schichtwiderstand im Bereich von kleiner 10 $\Omega/\square$ aufweist.
- 25 10. Elektrisch leitfähige Silber-Schicht nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht strukturiert ist.
11. Silberkomplex mit der Formel
 $[\text{Ag}(\text{2-Pyrrolidon})_2]\text{NO}_3$.
12. Lösung des Silberkomplexes nach Anspruch 12 enthaltend Silbernitrat, 2-Pyrrolidon und Wasser.

13. Lösung nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung zusätzlich einen Kristallisati-
onsinhibitor, bevorzugt ein Pyrrolidon-Derivat, besonders bevorzugt
tert-Butylpyrrolidon aufweist.
- 5 14. Lösung nach Anspruch 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung weitere organische Lö-
sungsmittel, insbesondere Ethanol und Tetrahydrofuran oder Aceton
enthält.
- 10 15. Verwendung von $[\text{Ag}(\text{Pyrrolidon})_2]\text{NO}_3$ in einer Lösung, bevorzugt
wässrigen Lösung zur Herstellung dünner Schichten aus Silber.

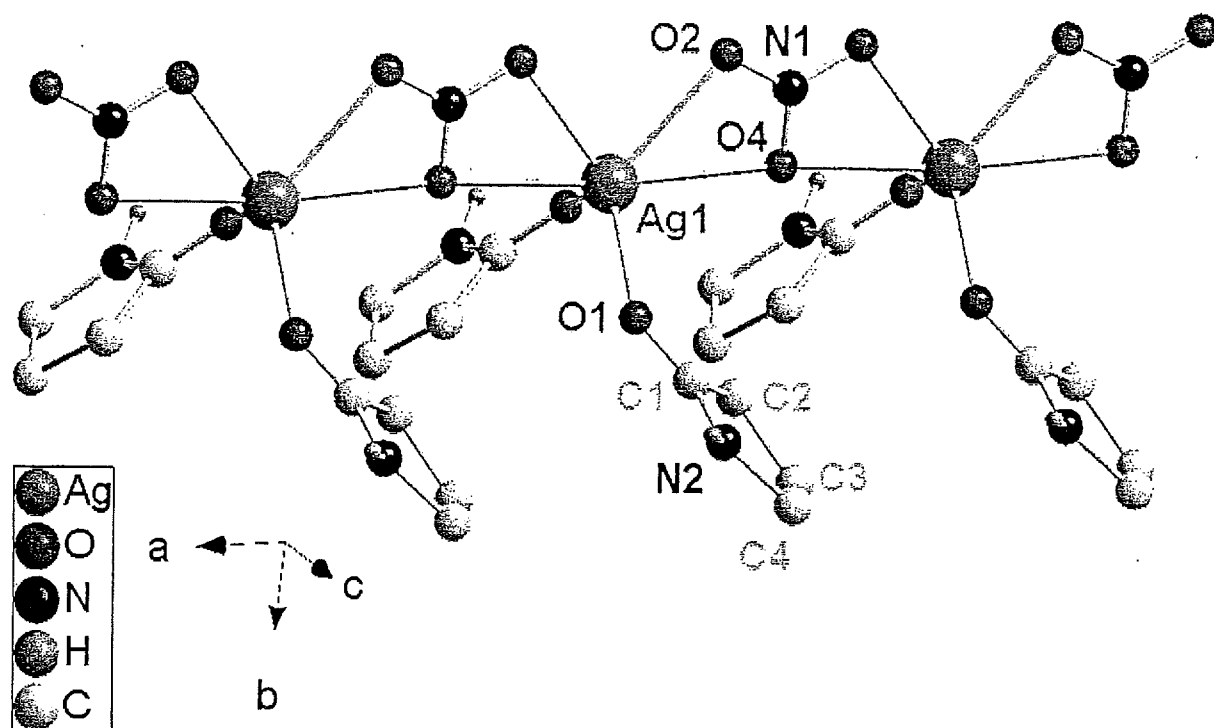


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/063504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01B1/02 H01B1/22 C09D5/24
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000 144440 A (NIPPON KOJUNDO KAGAKU KK) 26 May 2000 (2000-05-26)	7-15
A	abstract	1-6
X	----- WO 2006/076611 A2 (CABOT CORP [US]; VANHEUSDEN KAREL [US]; KUNZE KLAUS [US]; KIM HYUNGRAG) 20 July 2006 (2006-07-20)	7-15
A	paragraphs [0112], [0115], [0117], [0141] - [0146]; claim 34	1-6
A	----- DATABASE WPI Week 200837 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-F79212 XP002681872, & RU 2 323 276 C2 (DRAGTSVETMET STOCK CO) 27 April 2008 (2008-04-27) abstract ----- -/-	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2012

Date of mailing of the international search report

27/08/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/063504

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/149885 A2 (CABOT CORP [US]; KODAS TOIVO T [US]; OLJACA MIODRAG [US]; HAMPDEN-SMIT) 27 December 2007 (2007-12-27) example 13 -----	1-15
A	AN B ET AL: "Preparation of micro-sized and uniform spherical Ag powders by novel wet-chemical method", TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA, NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA, CN, vol. 20, no. 8, 1 August 2010 (2010-08-01) , pages 1550-1554, XP027396444, ISSN: 1003-6326 [retrieved on 2010-08-01] the whole document -----	1-15
A	EP 1 571 186 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 7 September 2005 (2005-09-07) example 6 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/063504

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000144440 A	26-05-2000	JP 2000144440 A WO 0029638 A1	26-05-2000 25-05-2000
WO 2006076611 A2	20-07-2006	US 2006159603 A1 US 2006189113 A1 US 2007034052 A1 US 2010269634 A1 WO 2006076611 A2 WO 2006076612 A2 WO 2006076613 A2	20-07-2006 24-08-2006 15-02-2007 28-10-2010 20-07-2006 20-07-2006 20-07-2006
RU 2323276 C2	27-04-2008	NONE	
WO 2007149885 A2	27-12-2007	CN 101500733 A CN 101501864 A EP 2032290 A2 EP 2032291 A2 EP 2033229 A1 JP 2009541588 A JP 2009542006 A KR 20090023492 A KR 20090033227 A US 2010021634 A1 US 2010151267 A1 WO 2007149881 A2 WO 2007149883 A1 WO 2007149885 A2	05-08-2009 05-08-2009 11-03-2009 11-03-2009 11-03-2009 26-11-2009 26-11-2009 04-03-2009 01-04-2009 28-01-2010 17-06-2010 27-12-2007 27-12-2007 27-12-2007
EP 1571186 A1	07-09-2005	DE 602005002162 T2 EP 1571186 A1 KR 20060043182 A TW I318173 B US 2005189520 A1 US 2008308001 A1	29-05-2008 07-09-2005 15-05-2006 11-12-2009 01-09-2005 18-12-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01B1/02 H01B1/22 C09D5/24 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01B C09D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2000 144440 A (NIPPON KOJUNDO KAGAKU KK) 26. Mai 2000 (2000-05-26)	7-15
A	Zusammenfassung	1-6
X	WO 2006/076611 A2 (CABOT CORP [US]; VANHEUSDEN KAREL [US]; KUNZE KLAUS [US]; KIM HYUNGRAG) 20. Juli 2006 (2006-07-20)	7-15
A	Absätze [0112], [0115], [0117], [0141] - [0146]; Anspruch 34	1-6
A	DATABASE WPI Week 200837 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-F79212 XP002681872, & RU 2 323 276 C2 (DRAGTSVETMET STOCK CO) 27. April 2008 (2008-04-27) Zusammenfassung	1-15
	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. August 2012		27/08/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lehnert, Andreas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2007/149885 A2 (CABOT CORP [US]; KODAS TOIVO T [US]; OIJACA MIODRAG [US]; HAMPDEN-SMIT) 27. Dezember 2007 (2007-12-27) Beispiel 13 -----	1-15
A	AN B ET AL: "Preparation of micro-sized and uniform spherical Ag powders by novel wet-chemical method", TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA, NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA, CN, Bd. 20, Nr. 8, 1. August 2010 (2010-08-01) , Seiten 1550-1554, XP027396444, ISSN: 1003-6326 [gefunden am 2010-08-01] das ganze Dokument -----	1-15
A	EP 1 571 186 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 7. September 2005 (2005-09-07) Beispiel 6 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/063504

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2000144440	A	26-05-2000	JP	2000144440	A	26-05-2000
			WO	0029638	A1	25-05-2000

WO 2006076611	A2	20-07-2006	US	2006159603	A1	20-07-2006
			US	2006189113	A1	24-08-2006
			US	2007034052	A1	15-02-2007
			US	2010269634	A1	28-10-2010
			WO	2006076611	A2	20-07-2006
			WO	2006076612	A2	20-07-2006
			WO	2006076613	A2	20-07-2006

RU 2323276	C2	27-04-2008	KEINE			

WO 2007149885	A2	27-12-2007	CN	101500733	A	05-08-2009
			CN	101501864	A	05-08-2009
			EP	2032290	A2	11-03-2009
			EP	2032291	A2	11-03-2009
			EP	2033229	A1	11-03-2009
			JP	2009541588	A	26-11-2009
			JP	2009542006	A	26-11-2009
			KR	20090023492	A	04-03-2009
			KR	20090033227	A	01-04-2009
			US	2010021634	A1	28-01-2010
			US	2010151267	A1	17-06-2010
			WO	2007149881	A2	27-12-2007
			WO	2007149883	A1	27-12-2007
			WO	2007149885	A2	27-12-2007

EP 1571186	A1	07-09-2005	DE	602005002162	T2	29-05-2008
			EP	1571186	A1	07-09-2005
			KR	20060043182	A	15-05-2006
			TW	I318173	B	11-12-2009
			US	2005189520	A1	01-09-2005
			US	2008308001	A1	18-12-2008
