



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I591206 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 11 日

(21) 申請案號：101110427

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 26 日

(51) Int. Cl. : C23C18/18 (2006.01)

C23C18/44 (2006.01)

(30) 優先權：2011/12/15 美國

61/576,077

(71) 申請人：漢高智慧財產控股公司 (德國) HENKEL IP & HOLDING GMBH (DE)
德國(72) 發明人：曹傑 CAO, JIE (CN)；黃文華 HUANG, WENHUA (CN)；肖越 XIAO, ALLISON
YUE (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

CN 1010544883A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 18 頁

(54) 名稱

銀於石墨上之無電電鍍

ELECTROLESS PLATING OF SILVER ONTO GRAPHITE

(57) 摘要

本發明揭示銀於石墨粉末上之無電電鍍之單鍋法。對於該石墨不需要粉末預處理步驟(其典型地需要過濾、洗滌或沖洗)。該發明方法包括將三種反應劑組合物一起混合於水中：包括石墨粉末及功能性矽烷的水性石墨活化組合物、包括銀鹽及銀錯合試劑的銀電鍍組合物、及還原劑組合物。

A one-pot process for the electroless-plating of silver onto graphite powder is disclosed. No powder pretreatment steps for the graphite, which typically require filtration, washing or rinsing, are required. The inventive process comprises mixing together three reactant compositions in water: an aqueous graphite activation composition comprising graphite powder and a functional silane, a silver-plating composition comprising a silver salt and a silver complexing agent, and a reducing agent composition.

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101110427

※申請日：101.3.26

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

C23C 18/18 (2006.01)

銀於石墨上之無電電鍍

C23C 18/18 (2006.01)

ELECTROLESS PLATING OF SILVER ONTO GRAPHITE

二、中文發明摘要：

本發明揭示銀於石墨粉末上之無電電鍍之單鍋法。對於該石墨不需要粉末預處理步驟(其典型地需要過濾、洗滌或沖洗)。該發明方法包括將三種反應劑組合物一起混合於水中：包括石墨粉末及功能性矽烷的水性石墨活化組合物、包括銀鹽及銀錯合試劑的銀電鍍組合物、及還原劑組合物。

三、英文發明摘要：

A one-pot process for the electroless-plating of silver onto graphite powder is disclosed. No powder pretreatment steps for the graphite, which typically require filtration, washing or rinsing, are required. The inventive process comprises mixing together three reactant compositions in water: an aqueous graphite activation composition comprising graphite powder and a functional silane, a silver-plating composition comprising a silver salt and a silver complexing agent, and a reducing agent composition.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於銀於石墨粉末上之無電電鍍。

【先前技術】

塊材的銀持續使得成本增加，促使尋求用於製造例如半導體及電子裝置之替代物。鍍銀之銅因其優良的初始導電性而係該等最佳替代物之一。然而，銅缺乏氧化穩定性，其限制其在高溫及高濕度條件下需要高可靠性的應用中使用。此外，鍍銀之銅其本身係相對昂貴的。具有絕緣子核的鍍銀之玻璃或任何其他鍍銀之填料具有低導電性能，並係銀或鍍銀之銅的不良取代物。

銀塗覆之石墨在成本上比塊材的銀或鍍銀之銅低，且可傳遞相當的初始導電性，而不存在與銅相關的氧化穩定性問題。然而用於製備銀塗覆之石墨的當前方法遭受生產難題。

該石墨之表面係惰性的且其在無電方法中被電鍍之前必須預處理。然而，石墨預處理方法包含以下步驟之至少一者：氧化、加熱或濕式化學活化，接著粉末分離、洗滌並沖洗。所有此等程序導致對於大規模製造之難題。

氧化對於在用於電鍍的石墨表面上引入活化位址係有效的，但是典型的氧化物，諸如硝酸、硫酸或過氧化氫由於其等腐蝕及爆炸性質而需要特殊操作步驟。此外，粉末分離、洗滌及沖洗產生有害的廢棄物。

加熱係在石墨上產生活化表面之另一方法。然而，加熱

需要特殊設備，對於操作存在窄的溫度窗口，且難以再現結果。

典型之濕式活化法包括在水性條件下使用錫或類似金屬化合物及敏化劑，諸如氯化鈹。在充分混合後，必須使用大量過濾、洗滌及沖洗步驟自該活化浴分離該石墨粉末，此花費時間並產生了有害廢棄物。

當前發明克服了此等問題。

【發明內容】

本發明係銀於石墨粉末上無電電鍍之單鍋法，對於該石墨不需要粉末預處理步驟(其典型地需過濾、洗滌或沖洗)。

本發明方法包括將三種反應劑組合物一起混合於水中。此等可同時一起或以階段之組合添加。

該第一組合物係包括石墨粉末及功能性矽烷的水性石墨活化組合物。該功能性矽烷與該活化組合物中的石墨相互作用並與該銀電鍍組合物之組分的銀鹽相互作用。

該第二組合物(銀電鍍組合物)包括銀鹽(其與該功能性矽烷相互作用)及銀錯合試劑。此等可呈固體或以水溶液之形式提供。

該第三組合物(還原組合物)包括該銀鹽之還原劑，其可呈固體或以水溶液之形式提供。

【實施方式】

該水性石墨活化組合物包括石墨粉末及含氮矽烷。該矽烷係矽氧烷或矽烷醇。

石墨粉末在其表面上具有少量(在該ppm範圍中)的相關氧；該氧可在水性條件下與該含氮矽烷中的矽烷相互作用以藉由水解形成矽氧醇基團。此反應將該含氮矽烷固定至該石墨。

該含氮矽烷中的氮接著將與該銀電鍍組合物中的銀鹽配位。此配位為在該整個石墨表面上電鍍銀提供活化或晶種位址。

示例性含氮矽烷包括3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷、2-氰基乙基三甲氧基矽烷、2-氰基乙基三乙氧基矽烷、3-氰基丙基三甲氧基矽烷、3-氰基丙基三乙氧基矽烷、3-氰基丙基甲基二甲氧基-矽烷、3-胺基丙基-三甲氧基-矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基-丙基甲基-二甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、4-胺基-丁基三乙氧基-矽烷、N-(2-胺基-乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基-矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基-矽烷、胺基丙基-矽烷三醇、N-(2-胺基乙基)-3-胺基-丙基矽烷三醇、胺基苯基三甲氧基-矽烷、3-氰硫基-丙基三乙氧基-矽烷及3-(2-咪唑啉-1-基)丙基三乙氧基-矽烷)。任意此等可與其他組合使用。

在一實施例中，該含氮矽烷在該石墨活化組合物中係以石墨重量之0.01-20重量%的量存在，較佳地石墨重量之0.1-10重量%。

該銀電鍍組合物包括銀鹽及銀錯合試劑。在一實施例

中，該銀鹽係水溶性的。示例性銀鹽包括硝酸銀、硫酸銀及氯化銀。在一實施例中，該銀鹽係硝酸銀。

在該電鍍浴中該銀鹽之濃度係介於0.01至50 g/L。在一實施例中，該銀鹽濃度係介於2至30 g/L。在另一實施例中，該銀鹽濃度係介於5至25 g/L。

示例性銀錯合試劑包括氫氧化銨、乙二胺、甲胺及乙胺。在一實施例中，該錯合試劑係在28至30重量%(重量百分數)之範圍內水溶液中的氫氧化銨。存在於該電鍍浴中的28至30重量%氫氧化銨溶液的量係介於0.01至35 g/L；在一實施例中，自1.4至20 g/L；在另一實施例中，自3.5至18 g/L。

在形成並混合該石墨組合物之後，該銀電鍍組合物可與該石墨活化組合物結合混合或分別添加。

該還原組合物包括該銀鹽之還原劑。示例性還原劑包括醛、多元醇、酒石酸鹽、酒石酸、單醣、二醣、多醣、胼、水合胼及苯胼。

在一實施例中，該還原劑係甲醛(典型上作為37重量%水溶液)及/或乙二醛(典型上作為40重量%水溶液)。在其中該還原劑係甲醛的實施例中，存在於該電鍍組合物中的37重量%甲醛水溶液之量係介於約0.01至150 g/L之間；在另一實施例中，自1至100 g/L；在另一實施例中，自5至50 g/L。

將該還原組合物添加至該石墨活化組合物與該銀電鍍組合物之組合中。

pH控制物質之使用係視情況的。示例性pH控制劑包括KOH、NaOH或任意銨、硝酸鹽或硼酸鹽。

有機共溶劑之使用係視情況的。示例性共溶劑包括醇、丙酮、四氫呋喃(THF)、乙酸乙酯及甲苯。

本發明之方法包括(A)將以下組合物一起混合在水中：
(1)包括石墨粉末及含氮矽烷的石墨活化組合物；(2)包括銀鹽及銀錯合試劑的銀電鍍組合物；及(3)該銀鹽的還原組合物；及(B)隔離該所得的銀塗覆之石墨。

在該等石墨活化及銀電鍍組合物之各者中的組分可一次性全部混合在一起，或其等可在添加組分之間延遲一段時間分階段混合以使混合發生。(該還原組合物僅具有一種組分)。混合典型地係藉由在室溫下攪拌完成。

在一實施例中，將一部份形成該銀電鍍組合物的銀鹽添加至該石墨活化組合物中。該部份銀鹽將為在該總石墨重量之0.1重量%至10重量%之範圍內的量。在一實施例中，將該銀鹽以該總石墨重量之1重量%至5重量%之範圍內的量添加至該石墨活化組合物。接著將該銀電鍍組合物(小於先前添加至該石墨活化組合物的銀鹽的量)添加至該石墨活化組合物並混合。將該銀鹽的還原組合物添加至該混合物。

在足以引起還原該銀鹽的溫度下將組合物之混合物攪拌在一起並電鍍在石墨上。在該含甲醛溶液之電鍍法中，該較佳的混合溫度或混合溫度之範圍係在20°C至25°C之範圍內。對於實驗室量，典型的反應時間係一小時以下；然

而，對於商業量，則期望更長的時間。

乙二醛可取代甲醛；然而，其反應性較低且需要更高反應溫度及更長混合時間。益處係其具有較低毒性。

可在彼此添加該等組合物之間無任何時間延遲地將該等石墨活化、銀電鍍及還原組合物混合在一起。在其它實施例中，該添加係依序地發生，使得首先製備該石墨活化組合物並混合一段時間；接著將該銀電鍍組合物(已製備及混合)添加至該石墨活化組合物。將該石墨活化及銀電鍍組合物混合一段時間，其後將該還原組合物(已製備及混合)添加至該等石墨活化及銀電鍍組合物之組合，並混合所有三種組合物。混合典型地係藉由在室溫下攪拌完成。

實例

實例 1. 將該石墨活化組合物及該銀電鍍組合物作為一種組合物一起製備，其後添加該還原組合物。該等組合物係在室溫下製備及混合。

將 3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷(0.1 g)、石墨(3 g)及含硝酸銀(11 g)、氫氧化銨(28重量%，9 g)及水(1000 mL)的硝酸銨銀水溶液添加至兩公升的燒杯中。將該混合物在室溫下攪拌 45 分鐘。伴隨攪拌，將含有甲醛(37重量%)水溶液(10 g)的還原劑混合物添加至此混合物中。在 15 分鐘內形成銀塗覆的石墨產物並沉降於該反應燒瓶底部。倒出該清澈的水層並每次用 200 g 水沖洗該銀塗覆的石墨產物三次，接著在 120°C 乾燥整夜。該產率係大於 95%。

實例 2. 將該石墨活化組合物(含有少量之硝酸銀作為晶

種化合物)獨立於該銀電鍍組合物製備。該等組合物係在室溫下製備及混合。

將3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷(0.1 g)、硝酸銀(0.1 g)、水(200 mL)、石墨(3 g)添加至兩公升的燒杯中。將該混合物在室溫下攪拌30分鐘。將含有硝酸銀(11 g)及氫氧化銨(28重量%，9 g)及水(800 mL)的銀電鍍水溶液添加至該石墨混合物。攪拌該等組合的溶液15分鐘。伴隨持續攪拌，將含有甲醛(37重量%)水溶液(10 g)的還原劑混合物添加至此溶液中。在15分鐘內形成銀塗覆的石墨產物並沉降於該反應燒瓶底部。倒出該清澈的水層並每次用200 g水沖洗該銀塗覆石墨產物三次，接著在120°C乾燥整夜。該產率係大於95%。

實例3. 將硝酸銀之晶種溶液添加至已製備及攪拌的石墨活化組合物。隨後，添加該銀電鍍的組合物。該等組合物係在室溫下製備及混合。

將3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷(0.1 g)、水(200 mL)及石墨(3.0 g)添加至兩公升的燒杯中。將此混合物在室溫下攪拌15分鐘。將溶於水(10 mL)的硝酸銀(0.1 g)之水溶液添加至該石墨混合物。持續攪拌15分鐘，其後將該含有硝酸銀(11 g)、氫氧化銨(28重量%，9 g)及水(800 mL)的銀電鍍水溶液添加至該石墨混合物並在室溫下另攪拌15分鐘。伴隨持續攪拌，將含有甲醛(37重量%)水溶液(10 g)的還原劑之混合物添加至此溶液中。在15分鐘內形成銀塗覆的石墨產物並沉降於該反應燒瓶底部。倒出該清澈的水層並每次用

200 g水沖洗該銀塗覆石墨產物三次，接著在120°C乾燥整夜。該產率係大於95%。

實例4. 比較。在此實例中，先前技術多步驟無電電鍍法係如製備銀塗覆之石墨材料的習知方式描述。該方法包括石墨活化、石墨敏化及電鍍浴之使用。浴與浴之間的移動需要分離溶液及粉末產物以最小化該等浴之交叉污染。

將含有 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 g)、 HCl (37重量%溶液)(0.3 g)、水(100 mL)及石墨(3 g)的石墨活化溶液添加至250 mL燒瓶中。在室溫下攪拌該活化混合物30分鐘；離心以沉降該石墨並倒出該溶液。用60 g水一次性沖洗該活化的石墨混合物，然後添加至含有 PdCl_2 (0.05 g)、 HCl (37重量%溶液)(0.1 g)及水(100 mL)的石墨敏化浴。攪拌該敏化混合物30分鐘，離心以沉降該石墨，並移除該敏化溶液。

然後用200 g水沖洗該敏化石墨混合物，接著離心直至該溶液pH值達到5至6之間。伴隨攪拌，將含有硝酸銀(11 g)、氫氧化銨(28重量%，9 g)及水(1100 mL)的銀電鍍水溶液添加至該敏化石墨混合物。伴隨持續攪拌將含有甲醛(37重量%)水溶液(10 g)的還原劑之混合物添加至此混合物中。在15分鐘內形成銀塗覆的石墨產物並沉降至該反應燒瓶之底部。倒出該清澈的水層並每次用200 g水沖洗該銀塗覆的石墨產物三次，接著在120°C乾燥整夜。該產率係大於95%。

實例5. 環氧樹脂調配物中的導電性能。

使用該銀塗覆的石墨之32體積%(vol%)裝載的環氧樹脂

(購自 DIC，正式名稱為 Dainippon Ink and Chemical 之 EPICLON 835 LV)，及基於總重量之 1 重量%(wt%)的 2-乙基-4-甲基咪唑由實例 1 至 4 之銀塗覆的石墨產物之各者製備導電性黏著劑調配物。

在載玻片上澆鑄該等調配物之膜並在 175°C 於空氣烘箱中固化一小時。該膜尺寸係：長度=75 mm、寬度=5 mm、厚度=0.1 mm。

在室溫下使用四探針檢測法檢測體積電阻率 (VR)。該等電阻率係如下：

實例	1	2	3	4
方法	單鍋式	單鍋式	單鍋式	多浴式
32 體積%(環氧樹脂)中的 VR (ohm·cm)	1.36E-03	1.34E-03	1.52E-03	3.21E-03

該等結果表明自實例 1 至 3 之單鍋式無電電鍍法產出得到比彼等由實例 4 之習知多步驟法製得者更高導電率之銀塗覆的石墨材料。

實例 6. 丙烯酸酯調配物中導電性能。使用該銀塗覆的石墨之 26 體積%裝載(或基於總重量之約 60 重量%填料裝載)的丙烯酸酯調配物由實例 1 至 4 的銀塗覆之石墨產物之各者製備導電性黏著劑調配物。

該丙烯酸酯組合物含有 49 重量%三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、46 重量%甲基丙烯酸異茨酯及 5 重量%過氧化二異丙苯。

將該等調配物之膜澆鑄在載玻片上並在 175°C 於 N₂ 烘箱中固化一小時。該膜尺寸係：長度=75 mm、寬度=5 mm、

厚度=0.1 mm。

在室溫下使用四探針檢測法檢測體積電阻率(VR)。該等電阻率係如下：

實例	1	2	3	4
方法	單鍋式	單鍋式	單鍋式	多浴式
26體積% (丙烯酸酯) 中VR (ohm.cm)	4.2 E-03	1.6 E-03	1.5 E-03	1.4 E-02

該等結果表明自實例1至3之單鍋式無電電鍍法產出得到比彼等由實例4之習知多步驟法製得者更高導電率之銀塗覆的石墨材料。

實例7. 使用含氮矽烷活化劑之效應。

根據實例2以基於總銀塗覆之石墨樣品(SCG)重量之多種銀裝載製備SCG。對於每一選擇的銀裝載，在該方法中同樣製備不使用矽烷活化劑之比較SCG樣品。

使用該銀塗覆的石墨(SCG)及其比較樣品製備黏著劑調配物。黏著劑樹脂為環氧組合物或丙烯酸酯組合物。

該等環氧樹脂組合物含有環氧樹脂(購自DIC，正式名稱為Dainippon Ink and Chemical的EPICLON 835 LV)及2.5重量%2-乙基-4-甲基-咪唑。

該等丙烯酸酯組合物含有49%三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、46重量%甲基丙烯酸異苧酯及5重量%過氧化二異丙苯。

該矽烷活化劑係3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷(ICPTES)。

該等調配物之膜係澆鑄在載玻片上。該膜尺寸係：長度=75 mm、寬度=5 mm、厚度=0.1 mm。

該等環氧樹脂調配物係在175°C於空氣烘箱中固化一小時。

該等丙烯酸酯調配物係在175°C於N₂烘箱中固化一小時。

在室溫下使用四探針檢測法測量體積電阻率(VR)。

該等結果係於下表中列出並顯示商業應用之適宜電阻率。

樣品	SCG中的Ag總量%	N-矽烷(石墨之重量%)	環氧樹脂中60重量% SCG的VR (ohm.cm)	丙烯酸中60重量% SCG的VR (ohm.cm)
A	30%	3.3%	9.5E-01	6.7E-02
A (比較)	30%	0%	1.5E+00	1.7E-01
B	40%	3.3%	2.0E-01	1.4E-02
B (比較)	40%	0%	2.0E+00	2.5E-01
C	70%	3.3%	2.2E-03	9.2E-04
C (比較)	70%	0%	1.4E-02	1.2E-02

該等結果同樣表明在單鍋式無電電鍍法中，相較未使用含氮矽烷活化劑時，在使用含氮矽烷活化劑時，產出具有更高導電率之銀塗覆的石墨材料。

實例8. 改變含氮矽烷活化劑。

根據實例2用如下表中列出的含氮矽烷活化劑製備銀塗覆之石墨(SCG)樣品。

使用該銀塗覆之石墨之26體積%裝載的環氧樹脂(購自DIC，正式名稱為Dainippon Ink and Chemical之EPICLON 835 LV)及基於總重量之1重量%之2-乙基-4-甲基咪唑由該等銀塗覆之石墨樣品之各者製備導電性黏著劑調配物。

將該等調配物之膜澆鑄在載玻片上。該等膜具有尺寸：
長度=75 mm、寬度=5 mm、厚度=0.1 mm。

將該等環氧調配物在175°C於空氣烘箱中固化一小時。

在室溫下使用四探針檢測法測量體積電阻率(VR)。

該等結果係於下表中列出並顯示商業應用之適宜的電阻率。

樣品	SCG中Ag的總量%	N-矽烷活化劑	N-矽烷(石墨之重量%)	環氧樹脂中26體積% SCG的VR(ohm.cm)
A	70%	無	0%	1.4E-02
B	70%	3-異氰酸基-丙基-三乙氧基矽烷	3.3%	2.2E-03
C	70%	3-氯基-丙基-三乙氧基矽烷	3.3%	5.4E-03
D	70%	3-胺基-丙基-三甲氧基矽烷	3.3%	5.5E-03
E	70%	N-(2-胺乙基)-3-胺丙基-三甲氧基矽烷	3.3%	5.5E-03
F	70%	胺基丙基-矽烷三醇	3.3%	5.5E-03

該等結果同樣說明在單鍋式無電電鍍法中相較未使用矽烷活化劑，當使用含氮矽烷活化劑時產出具有更高導電性之銀塗覆的石墨材料。

實例9. 組分濃度對於電鍍品質之效應。

根據實例2製備銀塗覆之石墨(SCG)的樣品，且與不同濃度的矽烷活化劑、硝酸銀晶種、溶於電鍍溶液之硝酸銀及還原劑調配。

使用該銀塗覆之石墨之26體積%裝載的環氧樹脂(購自DIC，正式名稱為Dainippon Ink and Chemical之EPICLON 835 LV)及基於總重量之1重量%之2-乙基-4-甲基咪唑由該

等銀塗覆之石墨樣品之各者製備導電性黏著劑調配物。

將該等調配物之膜澆鑄在載玻片上。該等膜具有尺寸：
長度=75 mm、寬度=5 mm、厚度=0.1 mm。

將該等環氧樹脂調配物在175°C於空氣烘箱中固化一小時。

使用四探針檢測法在室溫下測量體積電阻率(VR)。

該等結果係在下表中列出並顯示商業應用之適宜的電阻率及調配物之變數。相較無活化劑或較高量之活化劑，該相對較低量的N-矽烷活化劑顯示得到更佳的導電值。

樣品	電鍍溶液中石墨(g/L)	SCG中的Ag總量%	N-矽烷(石墨之重量%)	AgNO ₃ 晶種(石墨之重量%)	電鍍溶液中AgNO ₃ (g/L)	電鍍溶液中H ₂ CO(37%)(g/L)	環氧樹脂中26體積%SCG的VR ohm.cm
A	2.7	70%	0%	3.3%	10	9 (1.9 X AgNO ₃ 莫耳數)	1.4E-02
B	2.7	70%	0.1%	3.3%	10	9 (1.9 X AgNO ₃ 莫耳)	5.6E-03
C	2.7	70%	10%	3.3%	10	9 (1.9 X AgNO ₃ 莫耳)	2.2E-03
D	0.55	70%	3.3%	1.5%	2	6 (6.3 X AgNO ₃ 莫耳)	3.9E-03
E	2.73	70%	0.3%	0.3%	20	18 (1.9 X AgNO ₃ 莫耳)	9.6E-03

七、申請專利範圍：

1. 一種銀於石墨上之單鍋式無電電鍍之方法，其包括：

(A)藉由在水中將以下組合物混合在一起以製備電鍍溶液：

(1)包括石墨粉末及含氮矽烷之石墨活化組合物；

(2)包括銀鹽及銀錯合試劑的銀電鍍組合物；及

(3)包括針對該銀鹽之還原劑的還原組合物；及

(B)隔離該所得的銀塗覆之石墨。

2. 如請求項1之方法，其中該石墨活化組合物之含氮矽烷係選自於由3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸丙基三甲氧基矽烷、2-氰基-乙基三甲氧基矽烷；2-氰基乙基-三乙氧基矽烷、3-氰基丙基-三甲氧基-矽烷、3-氰基丙基三乙氧基矽烷、3-氰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基-甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、4-胺基丁基-三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基-乙基)-3-胺基丙基三乙氧基-矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基-甲基-二甲氧基矽烷、胺基丙基矽烷三醇、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基-矽烷三醇、胺基苯基三甲氧基矽烷、3-氰硫基丙基-三乙氧基矽烷、3-(2-咪唑啉-1-基)丙基三乙氧基矽烷及上述任意組合組成之群。

3. 如請求項1之方法，其中該含氮矽烷係以該石墨重量之0.1至10重量%之量存在。

4. 如請求項1之方法，其中該銀電鍍組合物之銀鹽係選自於由硝酸銀、硫酸銀及氯化銀組成之群；且其中該銀電鍍組合物之銀錯合試劑係選自於由氫氧化銨、乙二胺、甲胺及乙胺組成之群。
5. 如請求項1之方法，其中該銀鹽係以該電鍍溶液之0.01至50 g/L之量存在。
6. 如請求項1之方法，其中該銀鹽之還原劑係選自於由醛、多元醇、酒石酸鹽、酒石酸、單醣、二醣、多醣、肼及水合肼組成之群。
7. 如請求項1之方法，其中該銀鹽之還原劑係以該電鍍溶液中銀鹽之莫耳數的1至50倍之量存在。
8. 如請求項1之方法，其中該石墨活化組合物另外包括該銀電鍍組合物中該總石墨重量之0.1%至10%之量的銀鹽。
9. 如請求項5之方法，其中先將該銀鹽(該總石墨之0.1重量%至10重量%)添加至該石墨活化組合物，然後再混合該石墨活化組合物及該銀電鍍組合物。
10. 一種用於如請求項1所定義之單鍋式無電電鍍方法之水性無電電鍍組合物，其包括：
 - (A)未經預處理之石墨，以0.1至100 g/L之範圍存在；
 - (B)銀鹽，以0.01至50 g/L之範圍存在；
 - (C)銀錯合試劑，以0.01至35 g/L之範圍存在；
 - (D)含氮矽烷，以該石墨重量之0.01至20重量%之範圍存在；

(E)該銀鹽之還原劑，以銀鹽之莫耳數的1至50倍的範圍存在。

11. 如請求項10之電鍍組合物，其中該銀鹽係選自於由硝酸銀、硫酸銀及氯化銀組成之群。
12. 如請求項10之電鍍組合物，其中該銀錯合試劑係選自於由氫氧化銨、乙二胺、甲胺及乙胺組成之群。
13. 如請求項10之電鍍組合物，其中該含氮矽烷係選自於由3-異氰酸丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸丙基三甲氧基矽烷、2-氰基乙基三甲氧基矽烷；2-氰基乙基三乙氧基矽烷、3-氰基丙基三甲氧基矽烷、3-氰基丙基三乙氧基矽烷、3-氰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、4-胺基丁基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基-甲基二甲氧基矽烷、胺基丙基矽烷三醇、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基矽烷三醇、胺基苯基三甲氧基矽烷、3-氰硫基丙基三乙氧基矽烷及3-(2-咪唑啉-1-基)丙基三乙氧基矽烷組成之群。
14. 如請求項10之電鍍組合物，其中該還原劑係選自於由醛、多元醇、酒石酸鹽、酒石酸、單醣、二醣、多醣、肼及水合肼組成之群。