

(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
26. Mai 2011 (26.05.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/061111 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/067272

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2010 (11.11.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 053 943.3
19. November 2009 (19.11.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Relinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ARNING, Volker** [DE/DE]; Pfalzstrasse 22, 40477 Düsseldorf (DE). **STEIGER, Jürgen** [DE/DE]; Uhlandstraße 46, 40237 Düsseldorf (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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILVER-CONTAINING STRUCTURES, PRODUCTS COMPRISING SILVER-CONTAINING STRUCTURES AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG SILBERHALTIGER STRUKTUREN, DIE SILBERHALTIGEN STRUKTUREN AUFWEISENDE ERZEUGNISSE UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a silver-containing structure of at least one chemical silver compound, comprising the steps: a) providing a substrate, b) applying a composition containing the chemical silver compound on the substrate, c) optionally drying the substrate coated with the composition, and d) converting at least a part of the composition containing the chemical silver compound on the substrate into a silver-containing structure, wherein the chemical silver compound is silver lactate and the conversion is carried out by i) exposing the part of the silver lactate-containing composition, which is to be converted, on the substrate to a radiation selected from an electromagnetic radiation and an electron radiation and ii) supplying thermal energy to the entire coated substrate. The invention further relates to electric and electronic products comprising said silver-containing structures and to the use of said silver-containing structures.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer silberhaltigen Struktur aus mindestens einer chemischen Silberverbindung, umfassend die Schritte a) Bereitstellen eines Substrates, b) Aufbringen einer Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung auf das Substrat, c) ggf. Trocknen des mit der Zusammensetzung beschichteten Substrats, und d) Konvertieren mindestens eines Teils der Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung auf dem Substrat in eine silberhaltige Struktur, wobei die chemische Silberverbindung Silberlactat ist und die Konvertierung durch i) Bestrahlen des zu konvertierenden Teils der Silberlactat-haltigen Zusammensetzung auf dem Substrat durch Bestrahlen mit Strahlung ausgewählt aus elektromagnetischer Strahlung und Elektronenstrahlung und ii) Zuführen thermischer Energie zum gesamten beschichteten Substrat erfolgt, elektrische und elektronische Erzeugnisse, die die silberhaltige Strukturen aufweisen, sowie die Verwendung der silberhaltigen Strukturen.



WO 2011/061111 A2

Verfahren zur Erzeugung silberhaltiger Strukturen, die silberhaltigen Strukturen aufweisende Erzeugnisse und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Erzeugung silberhaltiger Strukturen, elektrische und elektronische Erzeugnisse aufweisend mindestens eine nach dem Verfahren erzeugbare silberhaltige Struktur und die Verwendung der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugbaren silberhaltigen Strukturen.

Die Drucktechnologie ist eine interessante und effiziente Methode, um elektronische Strukturen, insbesondere Schaltkreise zu fertigen, da sie eine einfache und effiziente Herstellung unterschiedlichster Strukturen ermöglicht. Insofern besteht ein großes Interesse an Druckverfahren zur Herstellung elektronischer Strukturen. Für die Herstellung der jeweiligen Strukturen, insbesondere der Schaltelemente, und zur Erzielung der jeweils gewünschten Eigenschaften sind dabei zur Erzeugung gedruckter Elektronik elektrisch funktionelle Drucktinten erforderlich.

Neben den Isolatoren und den aktiven halbleitenden Materialsysteme ist dabei eine essentiell wichtige Klasse elektronischer Strukturen die der Leiter. Die Funktion der Leitfähigkeit kann zwar im Prinzip durch Ruß- oder Graphit-Systeme oder elektrisch leitfähige Polymere (z.B. PEDOT:PSS oder Polyanilin) realisiert werden, die Leitfähigkeit dieser Strukturen reicht aber für viele Anwendungen bei weitem nicht aus.

Von daher werden bevorzugt metallische Strukturen bei Anwendungen eingesetzt, bei denen ein geringer elektrischer Widerstand erreicht bzw. Strukturen mit hoher Leitfähigkeit erzielt werden sollen. Besonders bevorzugt bestehen die metallischen Strukturen dabei aus Kupfer oder Silber.

Da die Oberfläche gedruckter Systeme auf Grund der dünnen Schichten sehr groß ist, spielen Reaktionen an der Oberfläche (wie z.B. eine Oxidation) eine bedeutende Rolle. Silberoxid ist im Vergleich zu anderen Oxiden wie CuO oder Al_2O_3 sehr leitfähig und beeinträchtigt die Leitfähigkeit einer Silberschicht entsprechend weniger. Aus diesem

Grund sind Silbersysteme für gedruckte Leiterbahnen besonders gut geeignet, da sie auch im Falle einer Oberflächenoxidation der Silberstruktur die hohe Leitfähigkeit beibehalten.

Bei vielen Anwendungen, z.B. bei RFID-Antennen oder Solarzellen-Elektroden, werden Silberpartikel enthaltende Silberpasten zur Erzeugung silberhaltiger Strukturen eingesetzt. Diese Systeme sind jedoch zum einen aufgrund der Partikel-Partikel-Widerstände nicht so leitfähig (nur ca. 1/10 der Volumenleitfähigkeit von elementarem Silber), zum anderen sind die Systeme aufgrund der Mikrometer großen Partikeln zu dick und zu rau für den Einsatz in vielen elektrischen Elementen, insbesondere Transistoren, Dioden und Speichern.

Nanopartikuläre Systeme können zwar prinzipiell stattdessen eingesetzt werden, um dünne leitfähige Schichten herzustellen. Das Problem der Partikel-Partikel-Widerstände besteht jedoch weiter. Die Herstellung der silberhaltigen Nanopartikel und insbesondere ihre Stabilisierung in Lösung sind weiterhin extrem aufwändig.

Eine Alternative sollten somit chemische Silberverbindungen (Verbindungen kovalenter Natur und Salze) darstellen, da die daraus herstellbaren Schichten mindestens ähnlich gute, wenn nicht bessere Eigenschaften als Nanopartikel-Systeme zeigen sollten und die Herstellung der entsprechenden Drucktinten viel einfacher ist und sich diese einfacher stabilisieren lassen.

Nicht alle Silbersalze bzw. Silberverbindungen sind jedoch gleichermaßen für die Herstellung von elektronischen Strukturen geeignet, da beispielsweise die Filmbildungseigenschaften eine wichtige Rolle zur Ausprägung einer geschlossenen Schicht spielen.

So lehren zum Beispiel K.F. Teng und R.W. Vest in IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, Vol. 11, No. 3, 1988, die Erzeugung metallischer Strukturen durch das Verdrucken von Silber-Neodecanoat-Lösungen, die

thermisch zu Silber konvertiert werden können. Den Effekt der Temperatur bei dieser thermischen Konvertierung untersuchen weiterhin A.L. Dearden et al., *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 315-318. Es entstehen zwar leitfähige Schichten, die für die Konvertierung erforderlichen Zeiten sind jedoch zu lang (50 bzw. mindestens 5 Minuten), um in herkömmliche Druckanlagen ohne Verzögerung des Gesamtprozesses realisiert werden zu können. Weiterhin sind die erzielbaren Leitfähigkeiten in vielen Fällen nicht ausreichend.

Eine auf Silber-Trifluoroacetat basierende metallorganische Tinte beschreiben Kaydanova et al. in dem Conference Paper NREL/CP-520-33594. Curtis et al. beschreiben in NREL/CP-520-31020 Tinten enthaltend u.a. Silber-Hexafluoroacetylacetonat-1,5-cyclooctadien. Auch diese Tinten führen jedoch nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

Das Samsung Advanced Institute of Technology beschreibt in *Materials Science and Engineering B* 117 (2005), 11-16 einen Prozess, bei dem Silbersalze in Kombination mit Aminen eingesetzt werden. Zur strukturierten Erzeugung von Silberbahnen auf Oberflächen wird zunächst ein aminhaltiger Silberkomplex auf die Oberfläche gebracht und dieser dann mit UV-Licht bestrahlt. Nachfolgend muss die Schicht jedoch zur Erzeugung von elementarem Silber mit Reduktionsmitteln wie Hydrazin oder Natriumborhydrid umgesetzt werden. Nachteilig hierbei ist, dass somit sehr reaktive und gefährliche Substanzen eingesetzt werden. Weiterhin sind die resultierenden Schichten noch nicht von ausreichender Leitfähigkeit.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von silberhaltigen Schichten lehren Bidoki et al., *J. Mikromech. Microeng.* 17 (2007), 967-974. Sie beschreiben den Einsatz silber-salzhaltiger Lösungen auf Basis von Silberacetat, -lactat, -nitrat, -carbonat, -chlorid oder -salicylat, die sich nach dem Aufbringen auf eine Oberfläche mit einem Reduktionsmittel konvertieren lassen. Wie bereits zuvor erwähnt, ist jedoch der Einsatz von Reduktionsmitteln nachteilig.

JP 10-312715 A lehrt schließlich die Herstellung von Silberstrukturen aus organischen oder anorganischen Silberverbindungen über Bestrahlung, vorzugsweise UV-Strahlung. Als einsetzbare organische Silberverbindungen werden dabei Silberacetat, Silberlactat, Silberoxalat, Silbercitrat, Silberacrylat, Silbertartrat, Silberglutamat, Silberalginat und Silbergluconat erwähnt. Als anorganische Silberverbindung wird Silbernitrat erwähnt. Die resultierenden Strukturen sind jedoch kraterförmig und nicht für Zwecke einsetzbar, bei denen feine Strukturen erforderlich sind. Weiterhin ist die resultierende Leitfähigkeit der hier beschriebenen Strukturen nicht zufriedenstellend.

Es ist somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein auf chemischen Silberverbindungen basierendes Verfahren bereitzustellen, mit dem reproduzierbar auch sehr feine Silberstrukturen mit besonders hoher Leitfähigkeit über einen in herkömmliche Druckanlagen integrierbaren Prozess (insbesondere mit kurzen Konvertierungszeiten für die Umwandlung der löslichen Silberverbindungen in Silber) hergestellt können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch das im Hauptanspruch genannte Verfahren zur Erzeugung einer silberhaltigen Struktur aus mindestens einer chemischen Silberverbindung, umfassend die Schritte a) Bereitstellen eines Substrates, b) Aufbringen einer Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung auf das Substrat, c) ggf. Trocknen des mit der Zusammensetzung beschichteten Substrats und d) Konvertieren mindestens eines Teils der Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung auf dem Substrat in eine silberhaltige Struktur, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die chemische Silberverbindung Silberlactat ist und die Konvertierung durch i) Bestrahlen des zu konvertierenden Teils der Silberlactathaltigen Zusammensetzung auf dem Substrat durch Bestrahlen mit Strahlung ausgewählt aus elektromagnetischer Strahlung und Elektronenstrahlung und ii) Zuführen thermischer Energie zum gesamten beschichteten Substrat erfolgt.

Unter einer silberhaltigen „Struktur“ im Sinne der vorliegenden Erfindung ist dabei jede auf dem Substrat durch einen Beschichtungsprozess erzeugbare, d.h. im Wesentlichen (d.h. unter Vernachlässigung der Dicke der erzeugten Beschichtung) zweidimensionale

silberhaltige Gestaltung (insbesondere flächige Teilbeschichtungen des Substrats und/oder im Wesentlichen aus mehreren linienförmigen Teilstrukturen zusammengesetzte Leiterbahnen) zu verstehen. Unter einer „silberhaltigen“ Struktur ist dabei eine Struktur zu verstehen, die nach Konvertieren elementares Silber umfasst.

Bevorzugt handelt es sich bei der silberhaltigen Struktur um eine reine Silberstruktur. Diese Strukturen haben den Vorteil, dass sich mit ihnen besonders gute Leitfähigkeiten erzielen lassen. Reine Silberstrukturen können dadurch erzielt werden, dass die Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung als einzige Precursor-Verbindung eines Leiters Silberlactat enthält.

Bei dem Substrat, das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, handelt es sich bevorzugt um ein Substrat bestehend aus Glas, Silicium, Siliciumdioxid, einem Metall- oder Übergangsmetalloxid, einem Metall oder einem polymeren Material, insbesondere PI oder PET. Dabei kann die silberhaltige Struktur sowohl direkt auf die Oberfläche des Substrates aufgebracht als auch auf selbst wiederum das Substrat zumindest zum Teil beschichtende Leiter-, Halbleiter- und/oder Isolator-Schichten aufgebracht werden.

Das Substrat kann, muss aber nicht zwangsläufig vorbehandelt sein. Um eine optimale Benetzung des Substrates zu gewährleisten, sollte jedoch das Substrat vor dem Aufbringen der Zusammensetzung durch zum Beispiel einen Corona-Prozeß oder einen chemischen Prozeß (insbesondere durch Aufbringen eines entsprechend geeigneten Primers) vorbehandelt werden.

Ganz besonders gute Leitfähigkeiten können erzielt werden, wenn die Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung aus 10 – 30 Gew.-% Silberlactat, 70 – 90 Gew.-% Lösemittel und 0 – 1 Gew.-% eines Tensides besteht.

Überraschender Weise wurde weiterhin gefunden, dass Schichten aus erwärmten Lösungen von Silberlactat besonders gute Leitfähigkeiten zeigten.

In der Zusammensetzung können ein oder mehrere Lösemittel verwendet werden, d.h. die Zusammensetzung kann sowohl ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel enthalten. Vorzugsweise für das erfindungsgemäße Verfahren in der Formulierung einsetzbar sind aprotische und schwach protische Lösemittel, d.h. solche ausgewählt aus der Gruppe der aprotischen unpolaren Lösemittel, d.h. der Alkane, substituierten Alkane, Alkene, Alkine, Aromaten ohne oder mit aliphatischen oder aromatischen Substituenten, halogenierten Kohlenwasserstoffe, Tetramethylsilan, der Gruppe der aprotischen polaren Lösemittel, d.h. der Ether, aromatischen Ether, substituierten Ether, Ester oder Säureanhydride, Ketone, tertiäre Amine, Nitromethan, DMF (Dimethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid) oder Propylencarbonat und der schwach protischen Lösemittel, d.h. der Alkohole, der primären und sekundären Amine und Formamid, sowie Wasser. Besonders bevorzugt einsetzbare Lösemittel sind Wasser, Alkohole sowie Toluol, Xylol, Anisol, Mesitylen, n-Hexan, n-Heptan, Tris-(3,6-dioxaheptyl)-amin (TDA), 2-Aminomethyltetrahydrofuran, Phenetol, 4-Methylanisol, 3-Methylanisol, Methylbenzoat, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Tetralin, Ethylbenzoat und Diethylether. Ganz besonders bevorzugte Lösemittel sind Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, tert-Butanol und Toluol sowie ihre Gemische.

Bevorzugt einsetzbare Tenside, mit denen eine verbesserte Benetzung der Oberfläche erreicht werden kann, sind beispielsweise unter den Handelsnamen Tego[®] Wet 250, Tego[®] Wet 270, Tego[®] Wet 505, Tego[®] Wet 260, Tego[®] Wet 280, Tego[®] Wet 510, Tego[®] Wet 265, Tego[®] Wet 500, Tego[®] Wet KL 245 (alle von der Evonik Goldschmidt GmbH) und BYK 340, BYK 345, BYK 347 oder BYK 348 (alle zuletzt genannten von der Firma Byk Additives, Wesel, Deutschland). Ganz besonders bevorzugt wird ein unter der Handelsbezeichnung Tego[®] WET 505 erhältliches Alkoholalkoxylat der Firma Evonik Goldschmidt GmbH, Essen, Deutschland eingesetzt.

Das Aufbringen der Zusammensetzung erfolgt besonders vorteilhaft mit einem Beschichtungsverfahren ausgewählt aus Druckverfahren (insbesondere Flexo/Gravur-Druck, Inkjet-Druck, Offset-Druck, digitalem Offset-Druck und Siebdruck), Sprühverfahren, Rotationsbeschichtungsverfahren („Spin-coating“), Tauchverfahren

(„Dip-coating“) und Verfahren ausgewählt aus Meniscus Coating, Slit Coating, Slot-Die Coating, und Curtain Coating. Ganz besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäß eingesetzte Beschichtungsverfahren ein Druckverfahren.

Nach dem Aufbringen und vor der Konvertierung kann das beschichtete Substrat weiterhin getrocknet werden. Dabei wird im Wesentlichen das Lösemittel entfernt, ohne dass das Silberlactat bereits in elementares Silber konvertiert wird. Entsprechende Maßnahmen und Bedingungen hierfür sind dem Fachmann bekannt. Typischerweise überschreiten die Trocknungstemperaturen dabei 100 °C nicht.

Die Konvertierung des Silberlactats erfolgt vorliegend durch i) Bestrahlen des zu konvertierenden Teils der Silberlactat-haltigen Zusammensetzung auf dem Substrat durch Bestrahlen mit Strahlung ausgewählt aus elektromagnetischer Strahlung und Elektronenstrahlung und ii) Zuführen thermischer Energie.

Dabei kann die Zufuhr thermischer Energie prinzipiell vor, während oder nach dem Bestrahlen erfolgen. Besonders gute Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn das Zuführen thermischer Energie zeitlich nach dem Bestrahlen des zu konvertierenden Teils der Silberlactat-haltigen Zusammensetzung erfolgt.

Das Bestrahlen des zu konvertierenden Teils der Silberlactat-haltigen Zusammensetzung erfolgt mit Strahlung ausgewählt aus elektromagnetischer Strahlung, bevorzugt UV-Strahlung, Röntgen- oder Gammastrahlung, und Elektronenstrahlung. Ganz besonders bevorzugt ist UV-Strahlung. Diese kann bevorzugt durch Verwendung einer Quecksilberdampf Lampe eingestrahlt werden.

Die Bestrahlungsdosis sollen dabei zur Erreichung besonders guter Ergebnisse mindestens 3 J/cm² betragen. Diese kann zum Beispiel bei der Verwendung einer handelsüblichen 133W/cm Lampe in 20 Sekunden erzielt werden.

Ganz besonders feine und somit bevorzugte Strukturen, die den Vorteil haben, sich besonders gut für feine Leiterbahnen zu eignen, können dadurch hergestellt werden, dass das Bestrahlen des mindestens einen Teils der Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung durch eine entsprechende Struktur vorgegebende Maske erfolgt. Für Strukturen mit Stärken von mindestens einem Mikrometer erfolgt dies bevorzugt in einem direkten Belichtungsprozess, bei dem die Maske sich unmittelbar im Strahlengang zwischen Strahlungsquelle und beschichtetem Substrat befindet. Zur Erzeugung feinerer Strukturen können bevorzugt Verkleinerungsoptiken, insbesondere Linsensysteme oder Spiegeloptiken, eingesetzt werden, mit denen auf der beschichteten Oberfläche ein verkleinertes Abbild der Maske erzeugt werden kann. Entsprechende Geräte und Verfahren hierfür sind dem Fachmann bekannt und werden häufig Photolithographie genannt.

Die Zufuhr thermischer Energie kann nach den dem Fachmann bekannten Methoden, z.B. unter Verwendung von Heißluft, einer Heizplatte, IR-Strahlung oder einer Mikrowellenbehandlung, erfolgen. Dabei ist die nach einer vorherigen Bestrahlung final erreichbare Leitfähigkeit nicht von der Temperatur abhängig, die zur Umwandlung benutzt wird. Jedoch erfolgt das Erreichen der final erreichbaren Leitfähigkeit umso schneller, je höher die eingesetzte Temperatur ist. Um innerhalb schneller Zeit (maximal 10 Minuten Zufuhr thermischer Energie) die final erreichbare Leitfähigkeit zu erreichen, sollten das beschichtete Substrat mindestens auf 160 °C erhitzt werden.

Neben den bereits erwähnten überwunden Nachteilen hat das erfindungsgemäße Verfahren darüber hinaus gehend den Vorteil, dass im dem Fall, dass nur ein Teil der Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung auf dem Substrat in eine silberhaltige Struktur konvertiert werden soll und demzufolge auch nur dieser Teil bestrahlt wurde, der nicht bestrahlte Teil einfach durch ein Abwaschen mit geeigneten Lösemitteln entfernt werden kann. Prinzipiell ist dies zwar nicht erforderlich, da die nicht konvertiertes Silberlactat aufweisende Teilschicht auf der Oberfläche nicht ausreichend leitet, um bei elektronischen Anwendungen stark störend zu wirken. Zu Erzielung besonders guter Leiterbahnen für elektronische Anwendungen kann jedoch bevorzugt

nicht konvertiertes Silberlactat auf der Oberfläche des Substrates mit geeigneten Lösemitteln wie Wasser oder den zuvor genannten organischen Lösemitteln abgewaschen werden. Besonders bevorzugt wird als Lösemittel Wasser eingesetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen elektrischen oder elektronischen Erzeugnisse, die ein Substrat und mindestens eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgebrachte Silberstruktur aufweisen. Wie bereits zuvor ausgeführt handelt es sich bevorzugt bei einem solchen Substrat um ein Substrat bestehend aus Glas, Silicium, Siliciumdioxid, einem Metall- oder Übergangsmetalloxid, einem Metall oder einem polymeren Material, insbesondere PI oder PET. Dabei kann die silberhaltige Struktur sowohl direkt auf die Oberfläche des Substrates aufgebracht als auch auf selbst wiederum das Substrat zumindest zum Teil beschichtende Leiter-, Halbleiter- und/oder Isolator-Schichten aufgebracht werden. Selbstverständlich muss das elektrische oder elektronische Erzeugnis die silberhaltige Struktur nicht als zuletzt aufgebrachte oberste Beschichtung aufweisen, sondern kann nach dem Aufbringen der silberhaltigen Struktur ebenfalls zumindest zum Teil mit mindestens einer Leiter-, Halbleiter- und/oder Isolator-Schicht beschichtet sein.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten silberhaltigen Strukturen zur Herstellung elektronischer Bauteile, insbesondere von RFID-Etiketten, Transistoren, Dioden, Speichern, Displays und Sensoren.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern den Gegenstand der vorliegenden Erfindung näher, ohne selbst beschränkend zu wirken.

Beispiele**Beispiel 1**

Einheitlich konzentrierte 15%ige Silbersalzlösungen (Silberneodecanoat in Xylol, Silberlactat in Wasser) werden durch Spincoating auf ein Glas-Substrat aufgebracht und gemäß den in der nachfolgend abgebildeten Tabelle angegebenen Bedingungen unter Erzielung der ebenfalls angegebenen Leitfähigkeiten konvertiert.

	Silberneodecanoat		Silberlactat	
	Leitfähigkeit [S/cm]	thermische Konvertierungszeit	Leitfähigkeit [S/cm]	thermische Konvertierungszeit
nur mit UV-Strahlung (15J/cm ²)	keine leitfähige Schicht	-	50	-
nur thermisch (160 °C)	83.000 100.000	30 min. 60 min.	0,5	30 min.
UV-Strahlung (15 J / cm ²) und anschließend thermisch (160°)	17.000 63.000	20 min. 110 min.	140.000	20 min.

Im Gegensatz zu entsprechenden Silberneodecanoat-Lösungen lassen sich somit Silberlactatlösungen durch eine Kombination von UV-Strahlung und anschließender thermischer Energie zu leitenden Strukturen mit besonders hohen Leitfähigkeiten konvertieren.

Für die Anwendung ist auch interessant, dass das Silberlactat nach thermischer Behandlung ohne vorherige UV-Behandlung nicht oder nur wenig leitfähig ist.

Beispiel 2

Silberlactat wurde durch die Zugabe von Silberoxid (Riedel de Haën, Seelze, Germany) zu gelöster Milchsäure (Sigma Aldrich, Seelze, Germany) in Wasser synthetisiert. Nicht umgesetztes Silberoxid wurde durch Filtern entfernt. Das Wasser wurde abgedampft und das Silberlactat bei 35°C bei Unterdruck getrocknet.

Es wurde aus der erhaltenen Substanz eine 17 Gew.-%ige wässrige Silverlactat-Lösung bei 35°C angesetzt. Die Oberflächenenergie der Lösung wurde durch Zugabe von 1 Promille eines Tensids (Tego Wet 505, Evonik Goldschmidt GmbH, Essen, Deutschland) herabgesetzt, um ein besseres Benetzen der Substrate zu erzielen.

Vor dem Spincoating wurde die Lösung durch einen hydrophilen 0.45 µm PVDF Filter (Millipore Millex HV PVDF, Schwalbach, Germany) filtriert.

Spin coating wurde mit folgenden Parametern durchgeführt: 1) Beschleunigung auf 750 U/min innerhalb von 2 s; 2) Spinnen bei 750 U/min für 20 s; 3) Abbremsen auf 0 U/min innerhalb von 5 s. Die Schichtdicke wurden nach dem thermischen Ausheizen mit einem Oberflächenprofilometer (KLA Tencor, San Jose/CA, USA, P15) durchgeführt. Es werden Schichtdicken von 100-120 nm erreicht..

Das Bestrahlen mit UV-Licht wurde mit einer handelsüblichen Quecksilberdampf Lampe (133W/cm) in einem UV-Band-System durchgeführt (UV-Tech Silberberger + Co, Stuttgart, Model 6019). Dabei wurden Dosen zwischen 0 und 15 J/cm² verwendet.

Die UV-Dosis wurde mit einem UV-Puck der Firma EIT, Pfungstadt, unter Berücksichtigung von UVA, UVB und UVC Licht (230-390nm Wellenlänge) bestimmt.

Anschließend wurden die Filme auf einer Präzisionsheizplatte (Präzitherm PZ28-2, Harry Gestigkeit, Düsseldorf) bei verschiedenen eingestellten Temperaturen zwischen 120 und 220 °C, insbesondere 140, 160 und 180 °C, ausgeheizt.

Die Echtzeit-Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Vierpunktmesskopf durchgeführt (Model SP4-62-085-TBY, Sel-Tek, Motherwell, UK), der über der Heizplatte installiert war und an ein SourceMeter (Model 2400, Keithley Instruments, Cleveland/Ohio, USA) angeschlossen war.

Ergebnisse:

Die Leitfähigkeit der resultierenden Silberlactat-Filmen bei einer konstanten Temperatur für die Zufuhr thermischer Energie ist von der UV-Dosis und der Bestrahlzeit abhängig. Optimale Ergebnisse, dass heißt, ausreichende Leitfähigkeiten innerhalb einer kurzen Zeit, können bei 160 ° bei Bestrahlungs-Dosen von mindestens 3 J/cm² erreicht werden. Vgl. Abbildung 1.

Bei konstanter UV-Dosis (15 J/cm²) können optimale Leitfähigkeiten innerhalb ausreichend kurzer Zeiten durch Temperaturen von mindestens 160 °C realisiert werden. Vgl. Abbildung 2.

Bei entsprechender Wahl von Temperatur und UV-Stärke kann das Verfahren somit in übliche Druckprozesse integriert werden.

Beispiel 3

Es wurden Organische Feld Effekt Transistoren aufgebaut, indem Silberlactat auf N-dotierte Silizium-Wafer gecoatet wurde, die benötigten Strukturen durch eine UV-Bandanlage mittels einer Maske belichtet wurde und die nicht entwickelten Bereiche mit Wasser abgewaschen wurden. Die Leitfähigkeit der Strukturen lag nach der thermischen Umwandlung bei ca. 2 Ohm/Quadrat und die zwei Fingerstrukturen (Source und Drain) waren elektrisch isoliert.

Poly-3-hexylthiophen (Sepiolid P100, BASF, Ludwigshafen) wurde aus 5%iger Chloroform-Lösung aufgespinnt und im Gelbraum vermessen. Die Kanallänge des

Transistors betrug 170 μm . Das Weite-zu-Länge-Verhältnis betrug 150 μm . Vgl. Abbildung 3.

Durch selektive Belichtung durch eine Photomaske wurden Source-Drain-Strukturen erzeugt, aus denen Dünnschichttransistoren aufgebaut werden konnten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung einer silberhaltigen Struktur aus mindestens einer chemischen Silberverbindung, umfassend die Schritte
 - a) Bereitstellen eines Substrates,
 - b) Aufbringen einer Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung auf das Substrat,
 - c) ggf. Trocknen des mit der Zusammensetzung beschichteten Substrats und
 - d) Konvertieren mindestens eines Teils der Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung auf dem Substrat in eine silberhaltige Struktur dadurch gekennzeichnet, dass
 - die chemische Silberverbindung Silberlactat ist und
 - die Konvertierung durch i) Bestrahlen des zu konvertierenden Teils der Silberlactat-haltigen Zusammensetzung auf dem Substrat durch Bestrahlen mit Strahlung ausgewählt aus elektromagnetischer Strahlung und Elektronenstrahlung und ii) Zuführen thermischer Energie zum gesamten beschichteten Substrat erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung als einzige Precursor-Verbindung eines Leiters Silberlactat enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung aus 10 – 30 Gew.-% Silberlactat, 70 – 90 Gew.-% Lösemittel und 0 – 1 Gew.-% eines Tensides besteht.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

das Aufbringen der Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung mit einem Beschichtungsverfahren ausgewählt aus Druckverfahren, Sprühverfahren, Rotationsbeschichtungsverfahren, Tauchverfahren und Verfahren ausgewählt aus Meniscus Coating, Slit Coating, Slot-Die Coating und Curtain Coating erfolgt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Zuführen thermischer Energie zeitlich nach dem Bestrahlen des zu konvertierenden Teils der Silberlactat-haltigen Zusammensetzung erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bestrahlen mit Strahlung ausgewählt aus UV-Strahlung, Röntgen- oder Gammastrahlung erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bestrahlen des mindestens einen Teils der Zusammensetzung enthaltend die chemische Silberverbindung durch eine entsprechende Struktur vorgegebende Maske erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nicht konvertiertes Silberlactat auf der Oberfläche des Substrates mit einem Lösemittel ausgewählt aus der Gruppe der aprotischen und schwach protischen Lösemitteln, der Gruppe der aprotischen polaren Lösemittel, der Gruppe der schwach protischen Lösemittel und Wasser abgewaschen wird.

9. Elektrisches oder elektronisches Erzeugnis, aufweisend ein Substrat und mindestens eine nach einem Verfahren gemäß der vorherigen Ansprüche aufgebraute silberhaltige Struktur.
10. Verwendung mindestens einer nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 herstellbaren silberhaltigen Struktur zur Herstellung elektronischer Bauteile.

Abbildung 1 – Leitfähigkeitsentwicklung von Silberlactat bei 160°C und variierender UV-Dosis

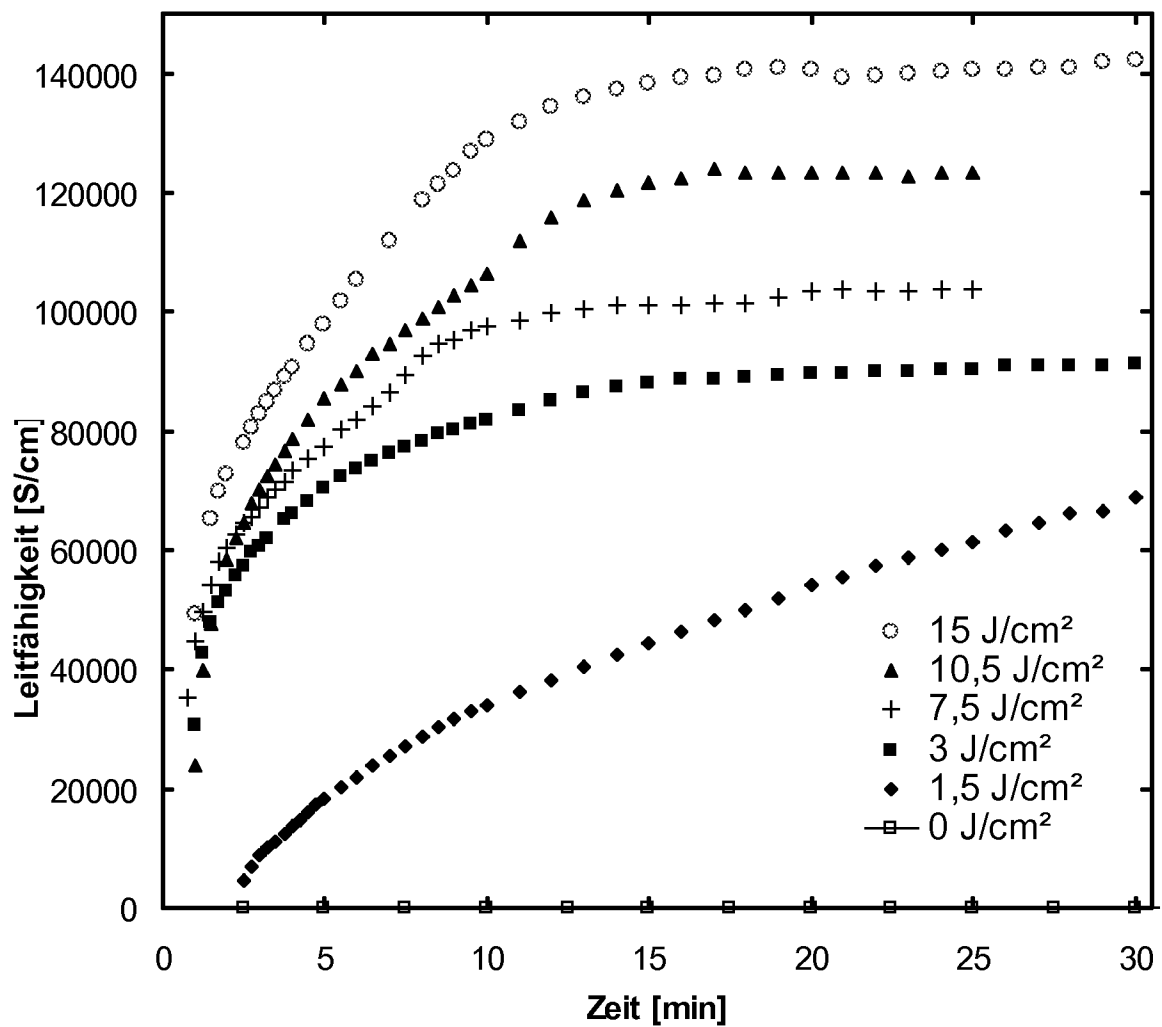


Abbildung 2 – Leitfähigkeitsentwicklung bei konstanter UV-Dosis ($15\text{J}/\text{cm}^2$) und unterschiedlichen Temperaturen

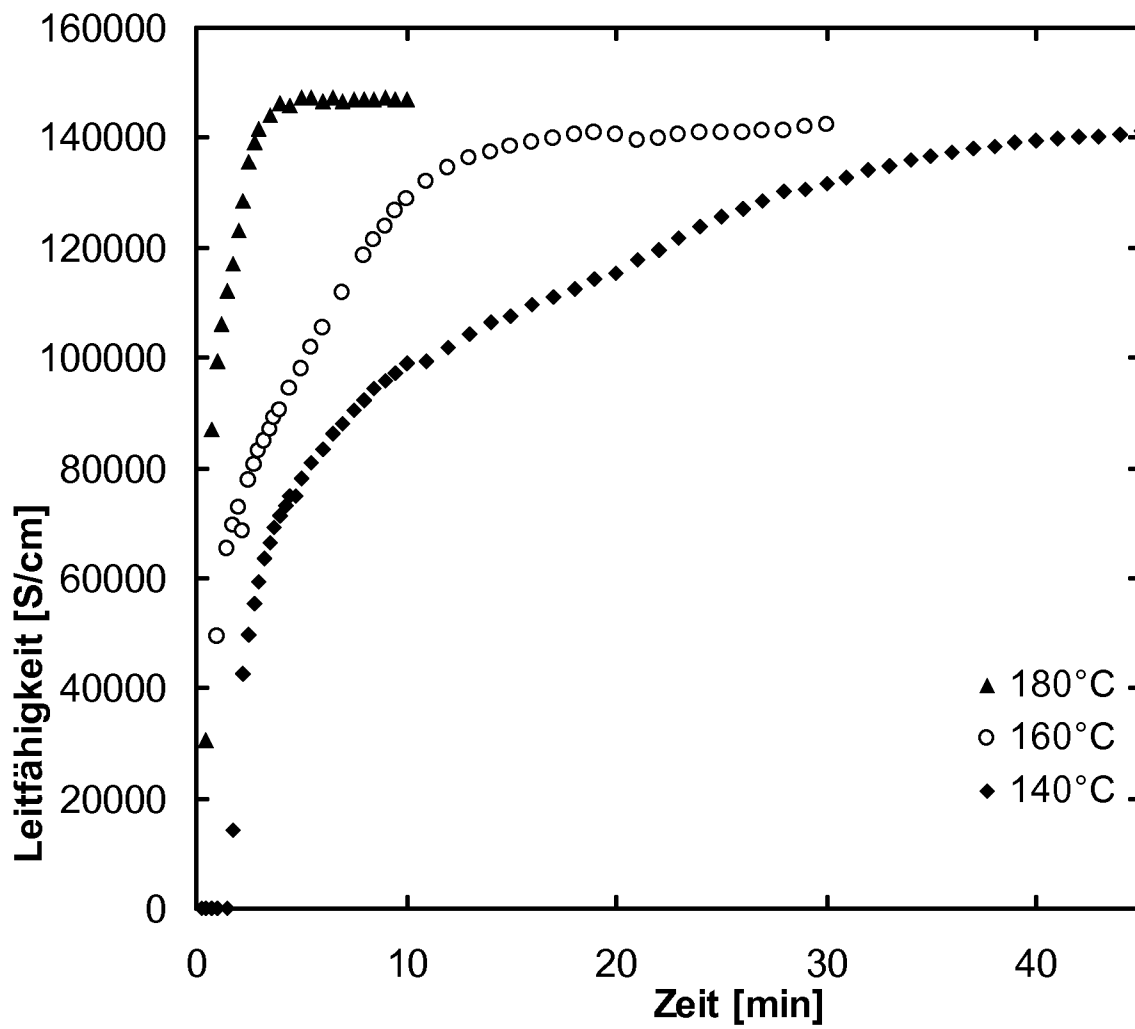


Abbildung 3. Fingerstrukturen eines Transistors aus Silberlactat nach selektiver Belichtung und Waschen

