



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **249 808 A3**

4(51) B 22 F 9/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP B 22 F / 276 664 7	(22)	24.05.85	(45)	23.09.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, 9200 Freiberg, Straße des Friedens 8, DD
(72)	Martin, Margit, Dipl.-Chem.; May, Eva-Maria, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Silberpulver**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silberpulver mit definierter BET-Oberfläche, das insbesondere die Herstellung von spezifischen Leitpasten für die Dickschichthybridtechnik gewährleistet. Verfahrensgemäß wird aus einer Silbernitratlösung zunächst Silberkarbonat gefällt, das in der Suspension bei pH 8 bis 10 mittels einer hydrazinhaltigen Lösung mit einer Umsetzungsgeschwindigkeit von 15 bis 25 g Ag · min⁻¹ zu Silberpulver reduziert wird. Das Silberpulver wird von der Lösung getrennt und unter definierten Bedingungen in mehreren Schritten getrocknet. Es wird mit hoher Reproduzierbarkeit ein Silberpulver mit einer in einem engen Bereich liegenden BET-Oberfläche von 1,0 bis 2,0 m² · g⁻¹ erzielt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Silberpulver mit definierter Oberfläche durch Fällung aus einer Silbernitratlösung, indem mittels einer Alkalikarbonatlösung zunächst Silbercarbonat gefällt wird, das anschließend in der Suspension bei einem pH-Wert pH 8 bis 10 reduziert wird, und das erhaltene Silberpulver von der flüssigen Phase getrennt und in mehreren Schritten getrocknet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fällung des Silbercarbonats mittels einer 15%igen Kaliumcarbonatlösung in Gegenwart eines Dispersionsmittels mit einer Fällgeschwindigkeit von 90 bis 110 g Ag · min⁻¹ erfolgt, daß die Reduktion des Silbercarbonats zu Silberpulver mittels einer 1,0 bis 5,0% Hydrazin enthaltenden Lösung mit einer Umsatzgeschwindigkeit von 15 bis 25 g Ag · min⁻¹ erfolgt und daß die Trocknung des von der flüssigen Phase abgetrennten Silberpulvers in einem ersten Schritt mechanisch, vorzugsweise mittels eines keramischen Filters, in einem zweiten Schritt durch mehrfaches Waschen, vorzugsweise mittels Aceton, und in einem dritten Schritt thermisch bei einer Temperatur ≤ 40°C erfolgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fällung des Silbercarbonates und die Reduktion zu Silberpulver im Temperaturbereich von 20 bis 35°C durchgeführt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silberpulver mit definierter Oberfläche durch Reduktion einer Silberverbindung in wäßriger Phase.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, aus einer wäßrigen Silbersalzlösung durch Zugabe eines Reduktionsmittels Silberpulver mit definierter Oberfläche herzustellen.

Gemäß DE-OS 2.219.531 wird aus einem Silbersalz mittels Ammoniak bzw. eines Amins eine in Wasser gelöste Silberkomplexverbindung hergestellt und aus der Lösung anschließend durch Zugabe eines Reduktionsmittels feinkörniges Silberpulver ausgefällt. Bei einem pH-Wert von 8 bis 14 ist im Temperaturbereich von 10 bis 40°C Silberpulver mit einer BET-Oberfläche von 0,5 bis 10 m² · g⁻¹ und bei einer Temperatur oberhalb 50°C Silberpulver mit einer BET-Oberfläche von 0,05 bis 0,5 m² · g⁻¹ erzielbar.

Gemäß DE-OS 2.161.517 wird aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung mittels Hydrazin Silberpulver reduktiv gefällt und die entstehende Suspension mit einer wäßrigen Lösung aus Triäthanolamminiumseife der 2-Äthylcapronsäure behandelt. Die Verfahren haben den Nachteil, daß die Reproduzierbarkeit der erhaltenen BET-Oberfläche nicht gewährleistet ist, was weitgehend in einem sehr diffizilen Fällmechanismus, der mit einer hohen Störanfälligkeit einhergeht, begründet ist. Des weiteren weisen derartige Silberpulver ein relativ breites Kornspektrum und insbesondere eine für die Herstellung von Leitpasten für die Dickschichthybridtechnik ungünstige agglomerierte Kornform auf.

Verfahren, nach denen mit ammoniakalischen Silbersalzlösungen gearbeitet wird, haben auch insbesondere den Nachteil, daß die Entstehung von Silbernitrid (AgN₃), das leicht explosionsartig zerfällt, nicht ausgeschlossen ist. Aus arbeitsschutztechnischen Gründen sind diese Verfahren deshalb für Produktionsbedingungen wenig geeignet.

Es ist ferner bekannt, aus einer Silbernitratlösung mittels Natriumhydroxid zunächst Silberoxid zu fällen und dieses anschließend in der Suspension durch Zugabe von Formaldehyd als Reduktionsmittel zu Silberpulver umzusetzen (DE-OS 2.949.349).

Das Verfahren hat den Nachteil, daß das Silber vollständig in Form von Aggregat- bzw. Agglomeratteilchen ausfällt und daß ein derartiges Silberpulver keine definierte BET-Oberfläche ausweist. Außerdem ist ein Oxidrestgehalt im Silberpulver kaum zu vermeiden. Das nach diesem Verfahren hergestellte Silberpulver ist deshalb für die Herstellung von Leitpasten für die Dickschichthybridtechnik nicht einsetzbar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das mit hoher Reproduzierbarkeit ein Silberpulver mit definierter BET-Oberfläche herzustellen gewährleistet, das insbesondere die Herstellung von spezifischen Leitpasten für die Dickschichthybridtechnik gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Ursachen des Mangels am Stand der Technik sind hinsichtlich der ungenügenden Reproduzierbarkeit weitgehend in der Störanfälligkeit, d. h. in einer Vielzahl von teilweise nicht erkennbaren Einfluß- und Störparametern und hinsichtlich der

erzielbaren Korngrößen, Kornformen und BET-Oberflächen in der stofflichen und technologischen Spezifik der jeweiligen Fällverfahren zu suchen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zu entwickeln, womit durch eine entsprechende Wahl der stofflichen und technologischen Kriterien die Herstellung von Silberpulver mit einer BET-Oberfläche in einem engen Bereich von 1 bis $2\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ gewährleistet wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, daß man zunächst aus einer Silbernitratlösung mittels Alkalikarbonat Silberkarbonat fällt, anschließend in der Suspension das Silberkarbonat bei einem pH-Wert von pH8 bis 10 durch Zugabe einer wäßrigen hydrazinhaltigen Lösung mit einer Umsatzgeschwindigkeit von 15 bis $25\text{ g Ag} \cdot \text{min}^{-1}$ zu Silberpulver reduziert und das Silberpulver anschließend von der flüssigen Phase trennt, wäscht und trocknet.

Die Fällung des Silberkarbonates erfolgt mittels einer 15%igen Kaliumkarbonatlösung mit einer Fällgeschwindigkeit von 90 bis $110\text{ g Ag} \cdot \text{min}^{-1}$, vorzugsweise in Gegenwart eines Dispergiermittels. Als Reduktionsmittel wird eine 1,0 bis 5,0%ige wäßrige Hydrazinlösung verwendet. Die Fällung des Silberkarbonates und die Reduktion zu Silberpulver werden im Temperaturbereich 20 bis 35°C durchgeführt. Die Trocknung des Silberpulvers erfolgt zweckmäßigerweise in mehreren Schritten, und zwar in einem ersten Schritt mechanisch, vorzugsweise mittels eines keramischen Filters, in einem zweiten Schritt durch mehrfaches Waschen mittels eines Feuchtigkeit aufnehmenden Reagens, vorzugsweise Aceton, und in einem dritten Schritt, durch Erwärmung auf eine Temperatur $\leq 40^\circ\text{C}$.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

100g Silbernitrat werden unter Zusatz von 10ml einer 0,5%igen, das Dispersionsmittel (Karbomethylzellulose) enthaltenden Lösung in 150ml destilliertem Wasser gelöst. Unter Rühren wird bei 25°C mittels einer 15%igen Kaliumkarbonatlösung mit einer Fällgeschwindigkeit von ca. $100\text{ g Ag} \cdot \text{min}^{-1}$ Silberkarbonat gefällt. Nach Einstellung des pH-Wertes auf pH9,5 wird mit Hydrazin in Form einer 5%igen Hydrazinsulfatlösung ebenfalls unter Rühren mit einer Geschwindigkeit von $18\text{ g Ag} \cdot \text{min}^{-1}$ Silberkarbonat zu Silber reduziert und als graues Pulver ausgefällt.

Das Silberpulver wird mittels einer Glasfritte von der Lösung getrennt, mit destilliertem Wasser karbonatfrei gewaschen, mit Aceton gespült und bei 35°C im Trockenschrank getrocknet.

Eine Absiebung des erhaltenen Pulvers über ein Prüfsieb $40\mu\text{m}$ ergab nur einen Rückstand von 12%, der aus leicht zudrückbaren Agglomeraten bestand.

Die BET-Oberfläche des Silberpulvers liegt im Bereich von 1,0 bis $2,0\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Das Verfahren besitzt eine hohe Stabilität und führt zu einwandfrei reproduzierbaren Ergebnissen, die auch bei Veränderung der Chargengrößen erhalten bleiben.

Es werden BET-Oberflächen und Körnungen erzielt, die sich für die Verwendung des Silberpulvers in Leitpasten für die Dickschichtthybridtechnik als hervorragend geeignet erwiesen haben und eine hohe Qualität mikroelektronischer Schaltkreise garantieren.