



(11) **EP 2 735 002 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.09.2018 Patentblatt 2018/37

(51) Int Cl.:
H01B 1/02 (2006.01) **H01B 1/22** (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) **C23C 18/08** (2006.01)
C23C 18/14 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12733165.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/063504

(22) Anmeldetag: **10.07.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/010858 (24.01.2013 Gazette 2013/04)

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

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

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE COUCHES MINCES ÉLECTROCONDUCTRICES EN ARGENT, UNE COUCHE EN ARGENT, UN COMPLEXE EN ARGENT ET LA SOLUTION DE CE DERNIER AINSI QU'UN EMPLOI DU COMPLEXE EN ARGENT DANS UNE SOLUTION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner mbB**
Patent- und Rechtsanwälte
Theresienhöhe 11a
80339 München (DE)

(30) Priorität: **18.07.2011 DE 102011108089**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 571 186 WO-A2-2006/076611
WO-A2-2007/149885 JP-A- 2000 144 440
US-A1- 2005 221 116 US-A1- 2009 041 404

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.05.2014 Patentblatt 2014/22

(73) Patentinhaber: **Technische Universität Dresden**
01069 Dresden (DE)

- **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)**
- **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]**

(72) Erfinder:

- **FRITSCH, Julia**
01069 Dresden (DE)
- **SCHUMM, Benjamin**
01307 Dresden (DE)
- **GROTHER, Julia**
01099 Dresden (DE)
- **KASKEL, Stefan**
01159 Dresden (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 735 002 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dünner elektrisch leitfähiger Schichten aus Silber auf einer Oberfläche von Substraten, 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 Leiterbahnen, die auch optisch transparent sein können, eingesetzt werden, wie dies beispielsweise bei Dünnschichtsolarzellen oder Leuchtdioden der Fall ist.

[0002] 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, wenn die ausgebildeten Schichten auch optisch transparent sein sollen. Zusätzlich ist ihr Einsatz mit erhöhten Kosten verbunden.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] Die JP 2000 144440 A offenbart eine Elektrolytlösung zur stromlosen Abscheidung von Silber. Die WO 2006/076611 A2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Metallnanopartikeln. Die US 2009/0041404 A1 und die US 2005/0221116 A1 offenbaren jeweils eine Abscheidung einer 100 nm dicken Silberschicht auf einem Substrat.

[0006] 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.

[0007] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem Verfahren, das die Merkmale des Anspruchs 1 aufweist, gelöst. Der Anspruch 7 betrifft einen Silberkomplex und der Anspruch 8 eine Lösung des Silberkomplexes. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung können mit in untergeordneten Ansprüchen bezeichneten Merkmalen erreicht werden.

[0008] 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 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.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] 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 C2/c (No. 15) mit vier Formeleinheiten zu einer Zelleinheit. Die asymmetrische Einheit enthält die 2-Pyrrolidonmoleküle, ein halbes Silberatom, ein halbes Nitrat anion, 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.

[0014] Das Silberatom weist eine gestörte irreguläre AgO_6 Geometrie auf, die aus zwei Sauerstoffatomen eines Pyrrolidonmoleküls und vier Sauerstoffatomen des Nitrat anions besteht. Die Abstände zwischen dem Silberatom und den Sauerstoffatomen liegen im Bereich 2,358 bis 2,683 Angström. Die Nitrat anionen haben eine Linkerfunktion und verbinden die Struktur in 1-D-Polymer-

ketten 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.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] Bei Silber und 2-Pyrrolidon sollte ein Mol-Verhältnis von 1 zu 2 eingehalten werden.

[0018] Außerdem sollte während des ersten Verfahrensschritts jeglicher Einfluss elektromagnetischer Strahlung vermieden und die Lösung in einem hermetisch geschlossenen optisch nichttransparentem Behälter eingeschlossen sein.

[0019] 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 "Piranha-Lösung", also eine wässrige Lösung von Peroxomonoschwefelsäure sein. Es kann mit Ultraschallunterstützung gereinigt werden.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 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-Hydrochlorid ausgefilitert 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 MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt werden.

[0024] Das dann erhaltene tert-Butyl-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.

[0025] 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 Preprecipitant for Uranyl Ion"; Cristal Growth&Design; 2008; 8(7); S. 2364-2376 beschrieben.

[0026] 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.

[0027] Nachfolgend soll die Erfindung an einem Beispiel näher erläutert werden.

[0028] 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.

[0029] 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 da-

nach wurde der Einfluss elektromagnetischer Strahlung, insbesondere der von Licht, durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. durch den Einsatz eines strahlungsundurchlässigen Gefäßes unterbunden.

[0030] 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.

[0031] Für die Herstellung dünner Schichten kann der vorzugsweise nach mehrtägiger Lagerung der vorab in einem ersten Verfahrensschritt hergestellten Lösung zuzätzliches 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] Bei dieser Bestrahlung erfolgt die Reduktion des $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$ und es wurde reines Silber erhalten.

[0035] 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.

[0036] Dabei konnte eine ca. 100 nm dicke Schicht auf dem Substrat erhalten werden, die einen elektrischen Widerstand von $< 10 \Omega/\square$ aufwies.

[0037] 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.

[0038] 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

1. Verfahren zur Herstellung dünner elektrisch leitfähiger

Schichten aus Silber auf einer Oberfläche von Substraten, bei dem 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 $[\text{Ag}(\text{Pyl})_2]\text{NO}_3$ erfolgt und im Anschluss an diesen Verfahrensschritt in einem zweiten Verfahrensschritt 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 und im Anschluss daran 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.

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.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Molverhältnis von Silber zu 2-Pyrrolidon von 1 zu 2 eingehalten wird.
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.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im zweiten Verfahrensschritt die Beschichtung mit einem Druck- oder Tauchverfahren durchgeführt wird.
7. Kristalliner Silberkomplex mit der Formel $[\text{Ag}(\text{2-Pyrrolidon})_2]\text{NO}_3$, herstellbar durch Kristallisieren eines Komplexes von Silbernitrat und 2-Pyrrolidon, wobei sich eine monokline Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten zu einer Zelleinheit bildet.

8. Lösung des Silberkomplexes nach Anspruch 7 enthaltend Silbernitrat, 2-Pyrrolidon, Wasser und ein weiteres organisches Lösungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung zusätzlich tert-Butylpyrrolidon aufweist.
9. Lösung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung als weitere organische Lösungsmittel Ethanol und Tetrahydrofuran oder Aceton enthält.

Claims

1. A method for producing thin electrically conductive layers of silver on a surface of substrates, in which in a first method step silver nitrate and 2-pyrrolidone are dissolved in a solvent, preferably water or an ethanol/water mixture, and in so doing the formation of $[Ag(Pyl)_2]NO_3$ takes place by complexing, and following this method step in a second method step the solution is applied to a surface of the substrate to be coated, and then in a third method step a chemical reduction, which results in the separation of silver from the other chemical components contained, is carried out by irradiation with electromagnetic radiation from the wavelength spectrum of UV-light over a period of at least 15 min., and following thereon in a fourth method step a heat treatment is carried out at a temperature of at most 500°C, preferably at 220°C over a period of at least 30 min, preferably 60 min, and in so doing a layer formed at least virtually exclusively of silver on the surface of the substrate is obtained.
2. A method according to Claim 1, **characterised in that** the solution obtained in the first method step is kept at room temperature with light excluded for several days, and in so doing evaporation of liquid takes place.
3. A method according to Claim 1 or 2, **characterised in that** in the fourth method step a heating rate in the range from 3K/min to 10 K/min, preferably of 5 K/min, is maintained.
4. A method according to one of the preceding claims, **characterised in that** a molar ratio of silver to 2-pyrrolidone of 1 to 2 is maintained.
5. A method according to one of the preceding claims, **characterised in that** in or directly after the first method step a pyrrolidone derivative, preferably tert. butylpyrrolidone with a proportion of at least 2 mass % to a maximum of 20 mass % is added to the solution.

6. A method according to one of the preceding claims, **characterised in that** in the second method step the coating is carried out with a printing or dipping process.
7. A crystalline silver complex having the formula $[Ag(2\text{-pyrrolidone})_2]NO_3$, produceable by crystallising a complex of silver nitrate and 2-pyrrolidone, wherein a monoclinic space group C2/c with four formula units to a cell unit is formed.
8. A solution of the silver complex according to Claim 7 containing silver nitrate, 2-pyrrolidone, water and a further organic solvent, **characterised in that** the solution additionally contains tert. butylpyrrolidone.
9. A solution according to Claim 8, **characterised in that** the solution contains ethanol and tetrahydrofuran or acetone as further organic solvents.

Revendications

1. Procédé de fabrication de couches minces d'argent, conductrices de l'électricité, sur une surface de substrats, dans lequel dans une première étape, on dissout du nitrate d'argent et de la 2-pyrrolidone dans un solvant, de préférence l'eau ou un mélange éthanol-eau, une complexation conduisant alors à la formation de $[Ag(Pyl)_2]NO_3$, puis, après cette étape, dans une deuxième étape, on applique la solution sur une surface du substrat à revêtir, puis dans une troisième étape, on procède à une réduction chimique, qui conduit à la séparation de l'argent d'avec les autres composants chimiques contenus, par une irradiation avec un rayonnement électromagnétique ayant le spectre de longueurs d'onde de la lumière UV, sur un laps de temps d'au moins 15 min, puis dans une quatrième étape, on procède à un traitement thermique à une température au maximum de 500 °C, de préférence de 220 °C, sur un laps de temps d'au moins 30 min, de préférence de 60 min, en obtenant alors, sur la surface du substrat, une couche formée au moins presque exclusivement d'argent.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la solution obtenue dans la première étape est maintenue pendant plusieurs jours à la température ambiante à l'abri de la lumière, ce qui conduit à une évaporation du liquide.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'on** maintient dans la quatrième étape une vitesse de montée en température comprise dans la plage de 3 K/min à 10 K/min, de préférence de 5

K/min.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** maintient un rapport en moles de l'argent à la 2-pyrrolidone de 1:2. 5

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la première étape ou immédiatement ensuite, on ajoute à la solution un dérivé de pyrrolidone, de préférence la tert-butylpyrrolidone, selon une proportion d'au moins 2 % en masse à un maximum de 20 % en masse. 10

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la deuxième étape, on met en oeuvre le revêtement par un procédé sous pression ou au trempé. 15

7. Complexe cristallin d'argent ayant la formule $[Ag(2\text{-pyrrolidone})_2]NO_3$, pouvant être fabriqué par cristallisation d'un complexe de nitrate d'argent et de 2-pyrrolidone, un groupe spatial monoclinique C2/c à quatre unités formulaires formant une cellule élémentaire. 20
25

8. Solution du complexe d'argent selon la revendication 7, contenant du nitrate d'argent, de la 2-pyrrolidone, de l'eau et un autre solvant organique, **caractérisée en ce que** la solution comprend en outre de la tert-butylpyrrolidone. 30

9. Solution selon la revendication 8, **caractérisée en ce qu'elle** contient en tant qu'autres solvants organiques de l'éthanol et du tétrahydrofuranne ou de l'acétone. 35

40

45

50

55

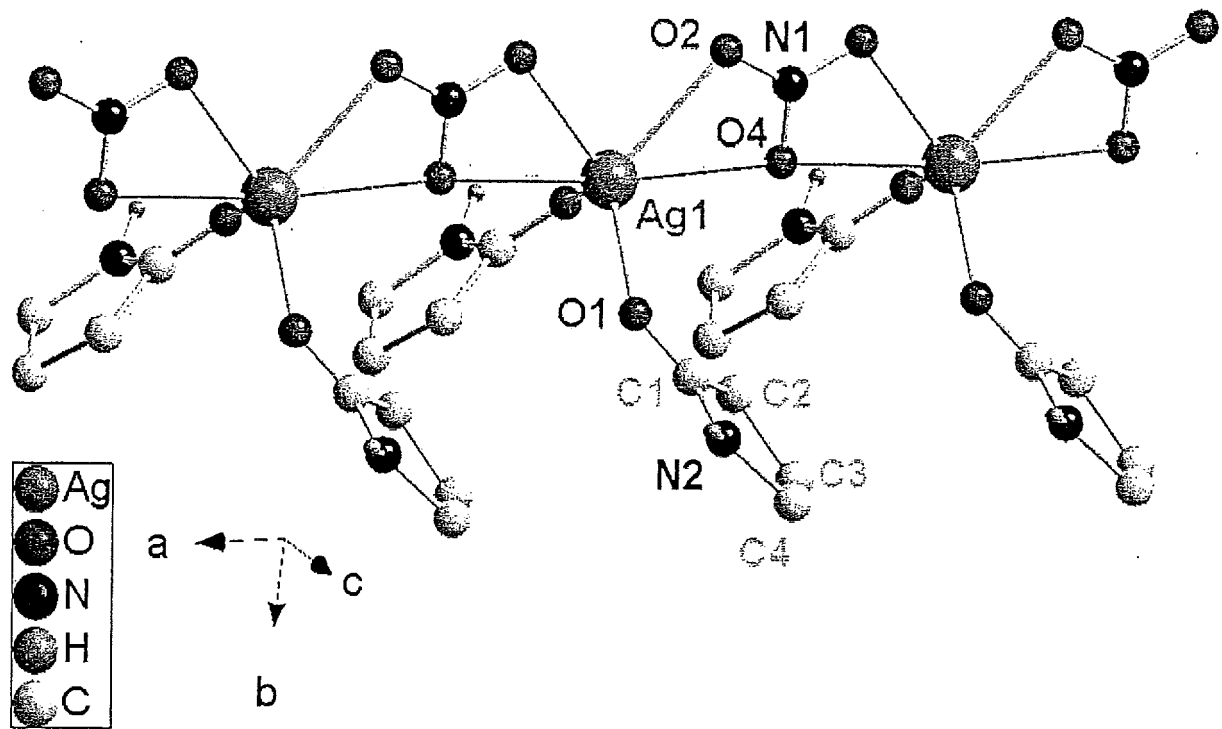


Fig. 1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 2000144440 A [0005]
- WO 2006076611 A2 [0005]
- US 20090041404 A1 [0005]
- US 20050221116 A1 [0005]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **K. TAKAO.** Molecular and Crystal Structures of Uranyl Nitrate Complexes with N-Alkylated 2-Pyrrolidone Derivates: Design and Optimization of Promising Pre-precipitant for Uranyl Ion. *Cristal Growth&Design*, 2008, vol. 8 (7), 2364-2376 [0025]