



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 36399

(51) C25D 5/54 (2006.01)

C25D 3/46 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2022/0401.1

(22) 24.06.2022

(45) 06.10.2023, бюл. №40

(72) Серикбаева Багдагуль Садухасовна (KZ); Кошкарбаева Шайзада Тортаевна (KZ); Сатаев Малик Сывамбаевич (KZ); Абжалов Рамшад Садыкович (KZ); Аманбаева Каламкас Балгабаевна (KZ); Прокопович Полина (GB); Абдуразова Перизат Адилбековна (KZ)

(73) Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова» (KZ)

(56) JP 2000144440 A, 26.05.2000

EP 2735002 B1, 12.09.2018

RU 2083064 C1, 27.06.1997

SU 1623544 A1, 15.10.1994

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ СЕРЕБРА ДЛЯ ПОКРЫТИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

(57) Изобретение относится к химической технологии и может быть использовано при производстве металлизированных изделий, изготавливаемых путем нанесения серебра на полимерные материалы.

Задачей изобретения является создание малостадийного низкотемпературного способа нанесения тонкой электропроводной пленки серебра на полимерные материалы.

В изобретении восстановление серебра осуществляется только за счет соединений серебра и аскорбиновой кислоты в поверхностной пленке получаемого при смачивании диэлектрика соответствующими водными растворами. Установлено, что при содержании нитрата серебра в сорбционном слое на поверхности диэлектрика 20-40 г/л химическое восстановление с образованием пленки серебра серого цвета, обладающего электронной проводимостью, происходит при концентрации аскорбиновой кислоты соответственно 50-100 г/л. При этом расход электролита на получение электропроводного слоя серебра на полимерной поверхности 1дм<sup>2</sup> составляет 0,9 – 1 мл. Побочные продукты легко удаляются при отмывке полимера. Такой подход полностью исключает использование больших объемов растворов химического восстановления и соответственно отпадает необходимость частных корректировок при их работе.

(19) KZ (13) B (11) 36399

Изобретение относится к химической технологии и может быть использовано при производстве металлизированных изделий, изготавливаемых путем нанесения серебра на полимерные материалы.

Металлизация диэлектрических материалов позволяет получать изделия с совершенно новыми функциональными и декоративными свойствами. К традиционно подлежащим металлизации материалам относятся разнообразные полимеры (пластмассы), стекла, керамика, природные материалы и т.д.

Для этой цели наиболее часто используется химико-электролитический метод, состоящий из следующих основных операций:

- подготовка поверхности диэлектрика, включающий в себя механическую обработку, обезжиривание, предтравление, травление, улавливание и обезвреживание раствора травления, промежуточные промывки;
- активация поверхности диэлектрика путем создания каталитических центров, обеспечивающих иницирование реакции химического восстановления металла;
- химическое осаждение тонкого слоя металла (обычно 0,3-0,8 мкм) придающего поверхности диэлектрика электропроводность, достаточную для последующего нанесения электрохимических покрытий;
- гальваническое осаждения основного металлического покрытия требуемой толщины.

При этом, ключевой является стадия создание электропроводного подслоя, по которому и будет происходить электроосаждение основного металла. Обычно способ создания подслоя является главным отличием всех известных технологий металлизации диэлектриков.

Известны следующие методы нанесения серебра на поверхность диэлектриков.

Известен способ нанесения на поверхность материала частиц металлов (в том числе серебра) в вакуумной камере с помощью магнетронного распыления [патент RU 2314834, опубл. 20.01.2008 г.]. Способ основан на использовании аномального тлеющего разряда в инертном газе, при котором положительно заряженные ионы, образующиеся в разряде, бомбардируют поверхность катода в зоне эрозии и выбивают из него частицы металла, которые затем осаждаются в виде тонкого слоя на поверхности обрабатываемого материала.

Недостатком данного способа является применение специальной дорогостоящей аппаратуры.

Известен способ [патент JP1980044540, 28.03.1980г] нанесения серебра на подложку химическим способом с использованием водного раствора содержащего цианид серебра, гидроксид натрия и бор гидрид калия в качестве восстановителя. Этот состав невыгоден из-за высокой токсичности цианида серебра. Кроме того, производные гидрида бора выделяют легковоспламеняющийся газообразный водород, а также загрязняют металлическое серебряное покрытие, ухудшая его внешний вид.

Известен способ [патент US6387542B1, опубл. 14.05.2002] нанесения на поверхность диэлектрического материала металлического серебра с использованием водных растворов, содержащих водорастворимую соль серебра (0,1-20г/л), комплексообразователь гидроксида аммония, стабилизатор карбоната аммония и восстановитель гидразин гидрат ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) в количестве (0,1-10г/л). Недостаток этого способа является низкая скорость металлизации (при 60°C и продолжительности 20 мин осаждается 0,2-0,4 микрона)

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности является способ получения тонких электропроводящих слоев серебра на поверхности подложек [патент Германии DE102011108089, В4 опубл. 12.11.2015], в котором на первой стадии процесса нитрат серебра и 2-пирролидон растворяют в растворителе, предпочтительно в воде или смеси этанол-вода, и образуется  $[Ag(PyI)_2]NO_3$ , и после этого на второй стадии процесса раствор наносят на поверхность подложки, подлежащей покрытию, а затем путем облучения электромагнитным волнами УФ спектра в течение не менее 15 минут. При этом происходит процесс химического восстановления, которое приводит к выделению серебра затем следует стадия термообработка при температуре 220°C в течение не менее 60 мин. В результате на поверхности образуется слой электропроводного серебра.

Существенными признаками данного способа металлизации, совпадающими с признаками наиболее близкого способа, является то, что на поверхности диэлектрика создают слой, содержащий нитрат серебра и восстановитель и процесс проводят при воздействии электромагнитных волн солнечного излучения. Результатом процесса является получение на поверхности тонкой сплошной пленки серебра, обладающей электронной проводимостью.

Недостатком этого способа является многостадийность и необходимость дополнительной аппаратуры для термообработки и облучения электромагнитными волнами УФ-спектра. Также высокие температуры делают этот способ непригодным для некоторых полимерных материалов.

Задачей изобретения является создание малостадийного низкотемпературного способа нанесения тонкой электропроводной пленки серебра на полимерные материалы с применением процесса высушивания под солнечными лучами.

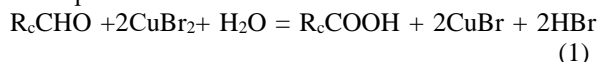
Указанный результат достигается за счет проведения следующих операции с плоскими полиэтиленовыми и полипропиленовыми пластинами.

Предварительная подготовка пластин заключалась в обработке поверхности наждачной бумагой Р-2000 травления в течение 10-20 мин при комнатной температуре в растворе  $K_2Cr_2O_7$  – 6,5%,  $H_2SO_4$  – 93,5% и обезжириванию в растворе  $Na_3PO_4$  - 20г/л,  $Na_2CO_3$  – 20г/л.

Активацию поверхности диэлектрика проводили путем смачивания в растворе 100 г/л дибромид

меди, после воздействия солнечного излучения поверхность покрывается пленкой, содержащей монобромид меди и элементную медь. Данная пленка имеет хорошее сцепление с основой, вероятно, из-за образования ассоциатов с поверхностными продуктами травления.

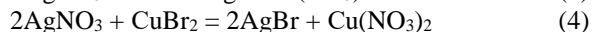
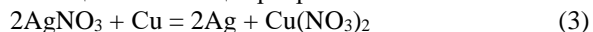
Процессы образования монобромида меди и элементной меди можно представить уравнениями, где  $R_cCHO$  соединения альдегидной или кетонной группы, образующиеся в процессе травления полимеров:



Затем после промывки и сушки образец смачивали водным раствором, содержащими нитрат серебра 20-40 г/л, аскорбиновую кислоту соответственно 50-100 г/л и 1-3 г/л желатин. При этом концентрация нитрата серебра должна быть достаточна для образования слоя серебра с присущими металлическому серебру физико-химическими свойствами, в том числе и электронной проводимостью. Согласно Colin John Cook [<https://www.quora.com/How-does-the-color-of-fine-dispersed-metal-particles-change-between-silver-and-black>] диаметр сферических частиц должен быть больше максимальной длины волны видимого света, которая составляет около 0,7 мкм.

В нашем случае восстановление серебра происходит только за счет его ионов, входящих в состав поверхностной пленки получаемого при смачивании диэлектрика водными растворами, содержащими нитрат серебра, его концентрации в этом слое должна быть достаточной для получения сплошного слоя толщиной более 0,7 мкм. Расчеты показывают, что если плоская пластина из полимерного материала, имеющая рабочую поверхность  $1 \text{ дм}^2$  после механической подготовки и травления при смачивании в растворе, содержащем нитрат серебра и аскорбиновую кислоту сорбирует 0,9-1,0 мл раствора, то для получения слоя серебра толщиной около 1 мкм концентрации нитрата серебра в сорбционной пленке должна быть не менее 20 г/л.

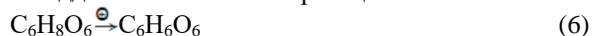
Под действием раствора нитрата серебра происходит замещение меди серебром в частицах активатора и образуются каталитические центры, состоящие из частиц серебра.



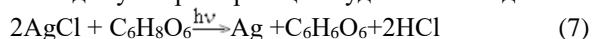
В данном случае бромид серебра является светочувствительным бинарным полупроводником, на котором под воздействием фотонов солнечных лучей протекает реакция восстановления



и под действием вакансий реакция окисления



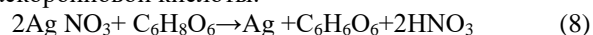
Отсюда суммарная реакция будет иметь вид



Частицы серебра образующиеся по фотохимической реакции (7) окружены множеством вейвлетов [[https://www.quora.com/How-does-the-color-of-fine-dispersed-metal-particles-change-between-](https://www.quora.com/How-does-the-color-of-fine-dispersed-metal-particles-change-between-silver-and-black)

silver-and-black] (термин "вейвлет" (англ.wavelet) в переводе с английского означает "маленькая (короткая) волна"). Эти участки отражаются светом в виде черных теней между отдельными частицами металла. Вследствие этого образующиеся слои серебра имеют черный цвет. В то же время вейвлеты не дают возможность отдельным дисперсным частицам слиться в более крупные. Эти пленки не являются сплошными и электропроводными, т.к. между отдельными частицами невозможен переток электронов от одной частицы к другой. Эти частицы являются обычно только активаторами процесса химической металлизации.

Кроме того, возможно химическое восстановление серебра активированными молекулами аскорбиновой кислоты.



При этом следует учитывать, что система аскорбиновая кислота ( $C_6H_8O_6$ ) дегидроаскорбиновая кислота ( $C_6H_6O_6$ ) электрохимически инертна, и надо добавлять электродные катализаторы, для того чтобы ускорять установление электродного равновесия. Причем такими катализаторами могут быть фотоны электромагнитных волн солнечного света.

Экспериментально установлено, что при содержании нитрата серебра в сорбционном слое на поверхности диэлектрика 20-40 г/л химическое восстановление с образованием пленки серебра серого цвета, обладающего электронной проводимостью происходит при концентрации аскорбиновой кислоты 50-100 г/л. Вероятно при этих концентрациях в системе аскорбиновая кислота – дегидроаскорбиновая кислота устанавливается потенциал достаточный для образования частиц серебра размером более 0,7 мкм.

Пример 1. Пластины из полиэтилена зачищали наждачной бумагой Р-2000, подвергали травлению в течение 10-20 мин при комнатной температуре в растворе  $K_2Cr_2O_7$  – 6,5%,  $H_2SO_4$  – 93,5% и обезжиривали в растворе  $Na_3PO_4$  – 20 г/л,  $Na_2CO_3$  – 20 г/л. При этом образец после каждой операции промывался и высушивался.

Активацию поверхности диэлектрика проводили путем смачивания в растворе 100 г/л дибромида меди и после высушивания при плотности потока солнечного излучения  $800 \text{ Вт/м}^2$  получали поверхностную пленку черного цвета.

Для получения электропроводной пленки серебра пластины смачивали водным раствором, содержащим нитрат серебра 20 г/л, аскорбиновую кислоту 50 г/л и желатину 1 г/л и высушивали под воздействием солнечного света при плотности потока  $800 \text{ Вт/м}^2$  в течении 30-40 мин. Образующийся при этом слой серебра имел электрическое сопротивление 0,8 Ом·см.

Гальваническое меднение проводили в серноокислом электролите состава

(г/л):

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$  - 60;

$H_2SO_4$  - 100;

Температура 20-40

Плотность тока, А/дм<sup>2</sup> 0,5-1,0

На фигуре 1 показали фотографии образцов после различной операции.

Из фигуры 2 видно, что электропроводный слой практически полностью состоит из серебра.

Пример 2. Пластины из полипропилена подвергали тем же операциям что в примере 1. При этом образующийся слой серебра имел электрическое сопротивление 0,7 Ом·см.

Пример 3. Пластины из полиэтилена подвергали тем же операциям что в примере 1. за исключением высушивания под солнечным светом. Вместо этого использовали излучение от электрической лампочки при плотности потока 800 Вт/м<sup>2</sup>. Образующийся при этом слой серебра имел электрическое сопротивление 0,7 Ом·см.

### **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Способ получения тонких электропроводящих слоев серебра для покрытия диэлектрических материалов, включающий смачивание полимеров в растворах, содержащих нитрат серебра, химический восстановитель и стабилизатор коллоидных частиц, **отличающийся** тем, что используют нитрат серебра с концентрацией 20-40 г/л, в качестве восстановителя используют аскорбиновую кислоту с концентрацией 50-100 г/л, а в качестве стабилизатора используют желатин 1-3 г/л, процесс сушки проводят под воздействием солнечных лучей в течение 30-40 мин.