

ГАУ ДО «Детский технопарк «Кванториум»

Научно-исследовательский проект  
Получение тонкопленочных токопроводящих покрытий на основе серебра

Выполнил: Никитин Дмитрий Алексеевич

Брянск 2023

## Содержание

Введение.....	2
1 Теоретическая часть .....	3
1.1 Металлизация диэлектриков при помощи активации поверхности хлоридом олова 2 ( $\text{SnCl}_2$ ) .....	3
1.2 Металлизация диэлектриков методом вжигания.....	6
2 Практическая часть .....	7
2.1 Приготовление коллоидных растворов наночастиц серебра и анализ их среднего размера частиц.....	7
2.2 Металлизация диэлектрика наночастицами серебра методом вжигания.....	8
2.3 Металлизация диэлектрика наночастицами серебра методом активации его поверхности хлоридом олова 2 ( $\text{SnCl}_2$ ).....	17
Заключение .....	20
Список литературы .....	21

## Введение

Целью работы является получение тонкопленочных токопроводящих покрытий на основе частиц серебра для нанесения на диэлектрические системы, с последующим изучением их свойств.

Объект исследования тонкопленочные токопроводящие покрытия для диэлектриков.

Предмет исследования частицы серебра.

Основные задачи:

1. Анализ литературно-патентных источников по теме научно-исследовательской работы
2. Исследование методик коллоидного синтеза частиц серебра.
3. Определение размеров полученных частиц серебра.
4. Изучение методик нанесения электропроводящих покрытий на диэлектрики.
5. Получение составов на основе частиц серебра для нанесения на диэлектрики.
6. Изучение свойств полученных покрытий.

Актуальность и научная новизна работы заключается в получении и изучении механически устойчивых тонкопленочных токопроводящих покрытий на основе частиц серебра, применяемых в качестве подложки, для электролитического осаждения нанопокровтий различного функционального назначения.

## 1 Теоретическая часть

### 1.1 Металлизация диэлектриков при помощи активации поверхностихлоридом олова 2 (SnCl<sub>2</sub>)

Стандартные технология металлизации диэлектриков представляет из себя операции осаждения и активирования при помощи использования драгоценных металлов, таких как палладий. Процессы активирования и сенсбилизации условно можно объединить под названием активация поверхности диэлектрика.

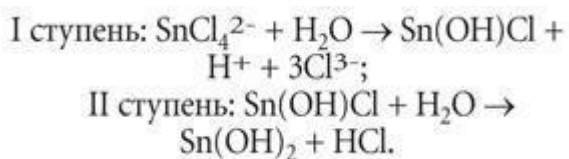
Механизм действия процесса активации заключается в создании микроскопических зародышей, являющиеся катализатором дальнейшей реакции химического восстановления металлов, в результате которой образовывается тонкий токопроводящий пленки, на который при помощи метода электрохимического осаждения наносят слой меди, а затем любой другой металл, который предполагается использовать в качестве основного металлического покрытия.

Представленная технология допускает использование как благородных, так и неблагородных металлов или неметаллических веществ, фазового состава.

В настоящее время ведутся достаточно активные разработки альтернативных способов металлизации диэлектриков, однако классическая технология все еще доминирует из-за своей универсальности, отработанности и высокой степени исследования.

Классический способ активации диэлектрика происходит при помощи обработки поверхности раствором соли олова (II) с дальнейшим гидролизом на поверхности диэлектрика (сенсбилизация).

В соответствии с теорией Маккиа, присоединение олова (II) на поверхности происходит при промывании образца диэлектрика от раствор сенсбилизации, в результате реакции гидролиза солей олова. Этот процесс можно представить следующими уравнениями реакции

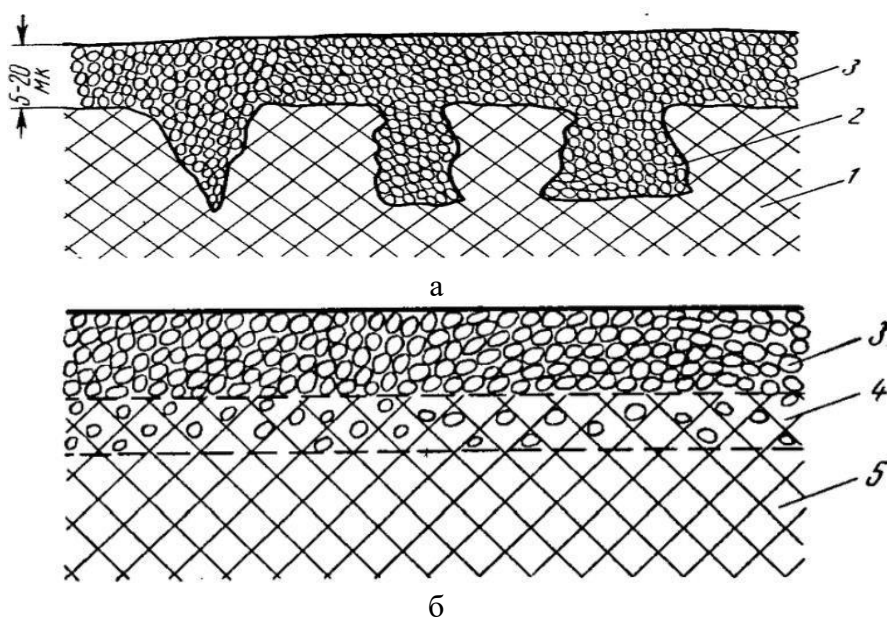


## 1.2 Металлизация диэлектриков методом вжигания

В ходе процесса металлизации методом вжигания покрытие наносят на основание диэлектрика в виде пасты. Для получения пасты обычно применяют порошок металлосодержащего соединения, которое в ходе последующей термической обработки восстанавливается до металла с размером частиц 0,1 мкм. Закрепление проводящего слоя на поверхности диэлектрика происходит при помощи легкоплавкого неорганического стекла, присутствующего в составе пасты.

В ходе реализации метода вжигания применяют специальные пасты на основе соединений серебра, например азотнокислое, которое наиболее устойчиво при хранении. Так же в составе пасты содержится плавень, представляющий из себя легкоплавкое стекло из окиси висмута или бората свинца. Наиболее дешевым вариантом плавня является свинцово-борное стекло.

На рисунке 1 представлена схема закрепления проводящего слоя на поверхности керамического материала.



1 - керамика, не содержащая стеклофазы (феррит, сегнетокерамика);

2- поры; 3 - вожженный слой затвердевшего коллоидного раствора металла в плавне; 4 -

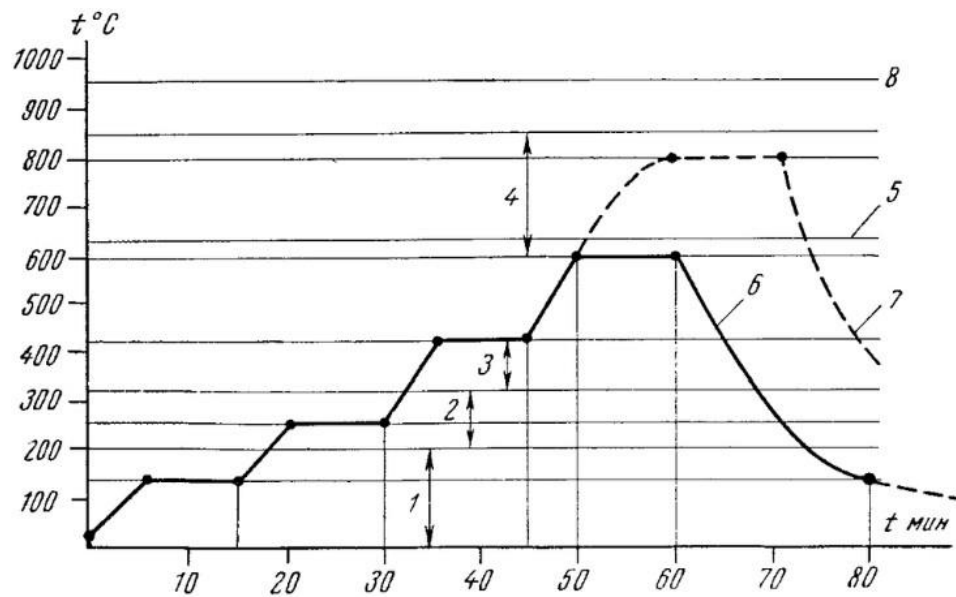
промежуточный слой взаимного диффундированные плавня и

стекла основания; 5 - неорганическое стекло или ситал

Рисунок 1 – Закрепление проводящего слоя на керамике, не содержащей стеклофазы (а), и на стекле (б)

При реализации метода вжигания наиболее важным параметром является

температурный режим процесса. На рисунке 2 представлен график зависимости времени протекания процесса вжигания от температуры обжига.



1 - зона удаления жидких составляющих пасты (20-140°С); 2 - зона разложения и удаления канифоли (200-320° С); 3 - зона пиролиза соединений серебра (320-410° С); 4 - интервал вжигания (600-850° С); 5 - нижняя граница стеклования стеклянной подложки; 6 - график вжигания серебра в стекло; 7 - график вжигания серебра в керамику; 8 - температура плавления серебра (961° С)

Рисунок 2 – График зависимости времени протекания процесса вжигания от температуры обжига.

## 2 Практическая часть

### 2.1 Приготовление коллоидных растворов частиц серебра и анализ их среднего размера частиц

Для получения наночастиц серебра использовался цитратный метод. Брали 25 мл  $1 \times 10^{-3}$  моль/л приготовленного на дистиллированной воде  $\text{AgNO}_3$  и нагревали в химическом стакане объемом в 100 мл на магнитной мешалке до кипения. Далее готовили 100 мл  $1 \times 10^{-3}$  моль/л раствора  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  в другом стакане и, при непрерывном размешивании, по каплям добавляли в кипящий раствор  $\text{AgNO}_3$ . Наблюдали изменение цвета раствора от бесцветного к желтому, что свидетельствовало о восстановлении ионов серебра, после чего охлаждали раствор до комнатной температуры.

Спектрофотометрический анализ проб коллоидного раствора серебра показал, что в спектре появляется полоса поглощения вблизи 420 нм (рисунок 3).

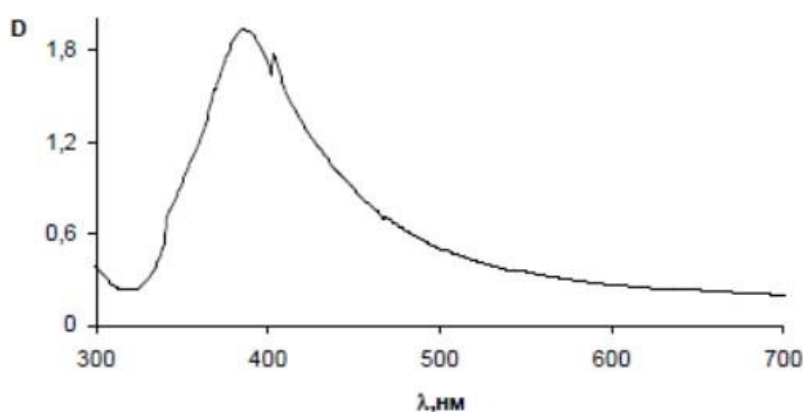


Рисунок 3 – График зависимости оптической плотности коллоидного раствора наночастиц серебра от длины волны пропускаемого спектра.

Установлено, что средний размер полученных частиц серебра составляет 45-50 нм. Увеличение интенсивности поглощения в максимуме обусловлено продолжением процесса восстановления серебра и увеличением количества частиц.

### 2.2 Металлизация диэлектрика наночастицами серебра методом вжигания

Металлизацию поверхности диэлектрика наночастицами серебра методом вжигания производили при помощи специализированной пасты. Паста для вжигания

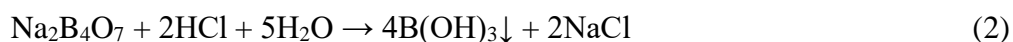
содержит серебро и его соединения в высокодисперсном состоянии, которые легко разлагающиеся при пиролизе. В состав пасты вводили пламень на основе легкоплавкого свинцово-борного стекла, обеспечивающего закрепление серебра на основании, а так же временную органическую связку необходимую для придания пасте вязкости и хорошей смачиваемости с целью получения однородности поверхности изделия.

В качестве серебросодержащего компонента использовали раствор наночастиц серебра, полученного по методике, описанной выше.



Рисунок 4 – Полученный раствор наночастиц серебра

В качестве плавня применяли легкоплавкое свинцово-борное стекло, которое получали следующим образом. На первом этапе проводили синтез борной кислоты ( $B(OH)_3$ ) из тетрабората натрия  $Na_2B_4O_7$ , для этого к раствору 1 части буры в 4 частях горячей воды прибавляли соляную кислоту (HCl) до окрашивания лакмуса в красный цвет (кислотная среда), после чего раствор охлаждали, наблюдая выпадение, в виде тонких чешуек, борной кислоты (рисунок 5).





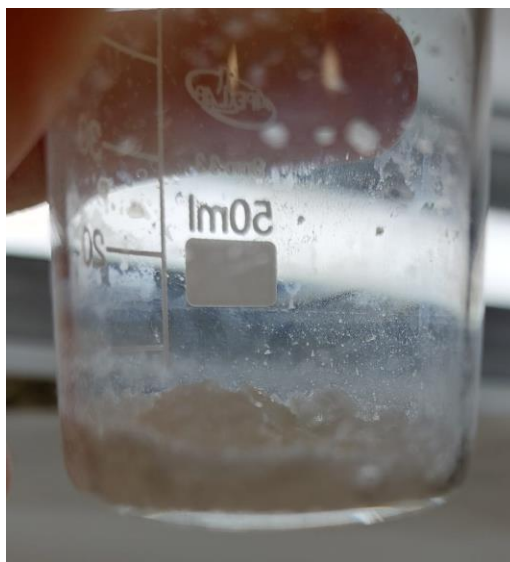


Рисунок 5 – Осадок борной кислоты

Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, после чего сушили его и очищали перекристаллизацией. Перекристаллизацию борной кислоты проводили по следующей схеме:

- приготовление насыщенного при повышенной температуре раствора;
- быстрое фильтрование раствора, его охлаждение;
- отделение образовавшихся кристаллов от маточного раствора;
- промывание – сушка.

Из полученного осадка борной кислоты готовили насыщенный при  $60^{\circ}\text{C}$  раствор. Горячий раствор фильтровали, не допуская его охлаждения и выделения кристаллов на фильтре (рисунок 6).



Рисунок 6 – Фильтрование горячего насыщенного раствора борной кислоты

Далее фильтрат упаривали на водяной бане, в фарфоровой чашке, до появления пленки на поверхности раствора (рисунок 7,8).



Рисунок 7 – Упаривание раствора борной кислоты

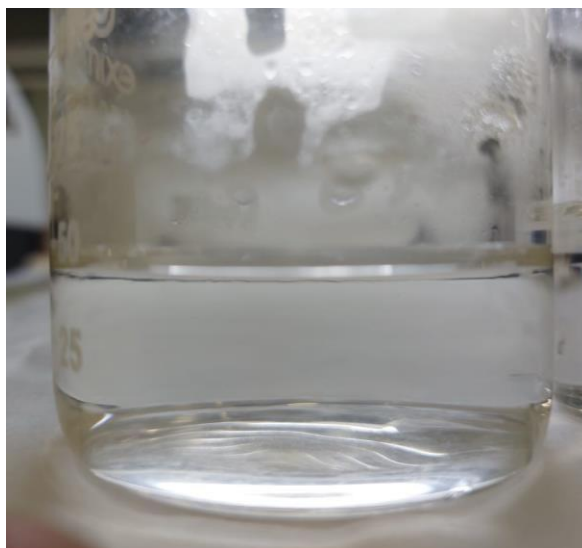


Рисунок 8 – Появление пленки на поверхности упаренного раствора борной кислоты

В раствор борной добавляли несколько капель концентрированной азотной кислоты для осаждения примесей солей. Фильтрат охлаждали до 0 °С, выдерживая его в холодильной камере (рисунок 10). Образовавшиеся кристаллы отделяли при помощи фильтровальной воронки, промывая малыми порциями охлажденной воды (рисунок 11). После чего количественно переносили очищенную борную кислоту на чашку Петри и

сушите между листами фильтровальной бумаги.



Рисунок 9 – Охлаждение раствора борной кислоты в холодильной камере



Рисунок 10 – Фильтрация и промывка перекристаллизованной борной кислоты

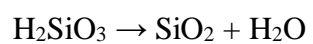
На следующем этапе из жидкого натриевого стекла получали оксидкремния (рисунок 11).





Рисунок 11 – Осаждение кремниевой кислоты из жидкого натриевого стекла при помощи уксусной кислоты

В результате реакции в осадок выпадает гель кремниевой кислоты (рисунок 12). Кремниевая кислота сразу же распадается на  $\text{SiO}_2$ , который выпадает в осадок, и воду.



(3)



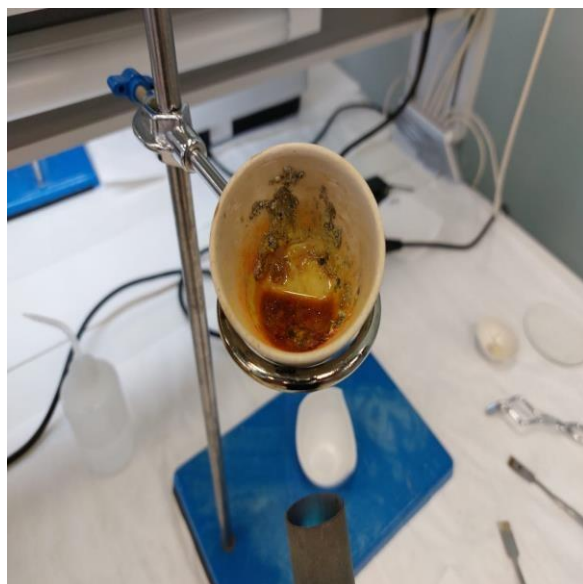
Рисунок 12 – Полученный гель кремниевой кислоты

После чего, полученный осадок, прокаливали на электроплитке, промывали от ацетата натрия и снова прокаливали (рисунок 13).



Рисунок 13 – Порошок оксида кремния

Для приготовления лекоплавкого свинцово-борного стекла использовали оксид свинца ( $PbO$ ), а так же, синтезированные на предыдущих этапах работы, оксид кремния ( $SiO_2$ ) и борную кислоту ( $B(OH)_3$ ). Все компоненты стекла тщательно перемешивали и растирали в фарфоровой ступке. Полученную смесь помещали в тигель и нагревали газовой горелкой (рисунок 14).



а



б

Рисунок 14 – Приготовления стекла:

а – плавка компонентов, б – остывшее стекло.

Пасту для вжигания получали на основе 50 % раствора канифоли в скипидаре, применяемых в качестве связующего компонента. В раствор дополнительно вводили 5 % растительного масла для увеличения времени высыхания пасты, а так же исключения загустевания пасты во время работы. Для придания пасте пластичности вводили 5% олеиновой кислоты, а для снижения ее поверхностного натяжения, улучшения смачивания поверхности растекания в связку добавляли 2% ацетона.



Рисунок 15 – Получение связующего компонента пасты для вжигания

Приготовленная связка вводилась в состав пасты в количестве, которое будет достаточно для консистенции густотой сравнимой с масляной краской, т.е.  $\approx 1/3$  от веса сухих составляющих пасты. Перед введением связки сухие компоненты были тщательно перемешаны.

Количество плавня в пасте уточняли опытным путем. Установлено, что при увеличении количества плавня повышается механическая прочность сцепления серебра с поверхностью основания, а так же снижается температура вжигания, однако увеличивается электрическое сопротивление слоя.

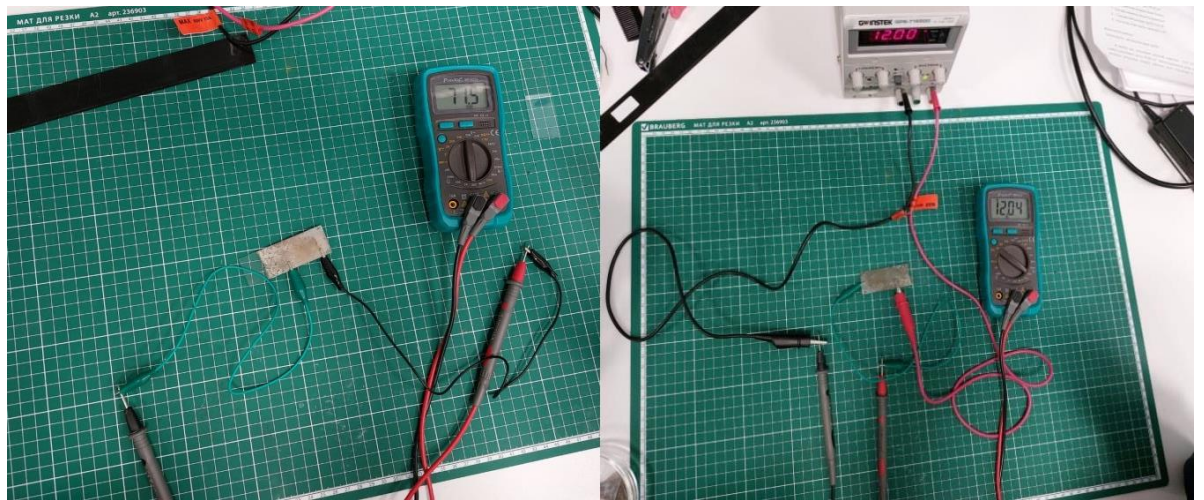
Полученная паста наносилась тонким слоем на поверхность диэлектрика, в качестве которого была использована стеклянная пластинка. После чего образец помещался в муфельную печь для активации процесса вжигания наночастиц серебра по режимам приведенным на рисунке 2.



Рисунок 16 – Поверхность диэлектрика после процесса вжигания наночастицсеребра

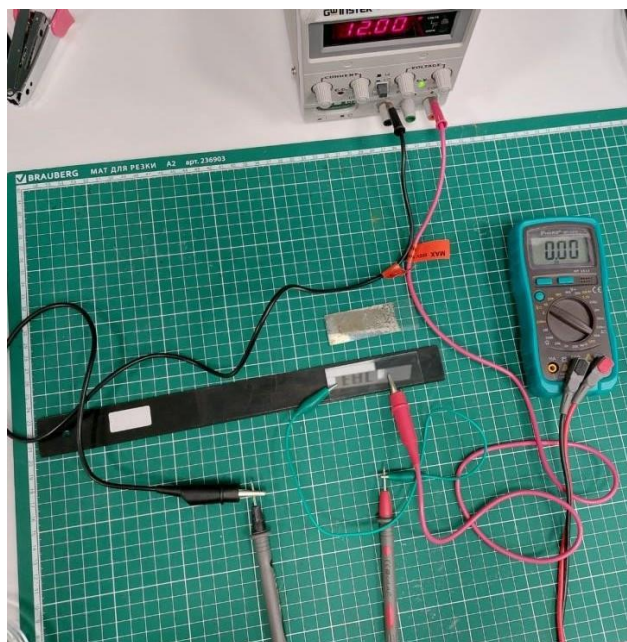
Установлено, что при металлизации диэлектрика методом вжигания поверхность обладает достаточно однородной поверхностью с малым количеством дефектов. Поверхность устойчива к механическим повреждениям.

Образец диэлектрика, прошедшего обработку поверхности методом вжигания подключали к источнику питания для определения его электропроводности и сопротивления. Для этого в электрическую цепь, последовательно, подключали мультиметр (рисунок 17).



а

б



В

Рисунок 17 – измерение электропроводимости и сопротивления на поверхности диэлектрика, прошедшего обработку методом вжигания:  
а – измерение сопротивления, б – измерение электрической проводимости, в – измерение электрической проводимости контрольного, неметаллизированного, образца диэлектрика.

Выявлено наличие проводимости на поверхности диэлектрика, обработанного наночастицами серебра при помощи метода вжигания. Показано, что полученная на поверхности пленка из наночастиц серебра обладает высокими характеристиками электрической проводимости, при этом напряжение на концах исследуемого образца составляет 12 В, а сопротивление поверхности – 71,5 Ом.

Так же были проведены исследования по получению покрытий на основе наночастиц серебра без пасты для вжигания. С этой целью выполняли осаждение наночастиц серебра, которое происходило непосредственно на стеклянную подложку.

Образец с осажденным покрытием подвергали обжигу в муфельной печи при температуре 300 °С в течение 5 минут. После чего образец медленно охлаждался и выполнялось исследование его свойств.

В результате проведенного эксперимента обнаружено наличие проводимости на поверхности диэлектрика, обработанного серебром при помощи метода осаждения и тепловой обработки. Полученное покрытие обладает высокими характеристиками электрической проводимости, при этом напряжение на концах исследуемого образца составляет 12 В, а сопротивление поверхности – 11,5 Ом.

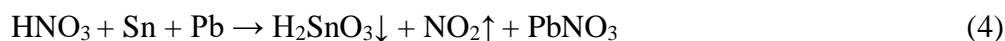


Таким образом, показано, что использование методов вжигания и осаждения с последующей тепловой обработкой являются одинаково эффективными, однако стоит отметить, что метод вжигания при помощи специально подготовленных паст является более энерго- и трудозатратным, что указывает на наибольшую эффективность метода осаждения.

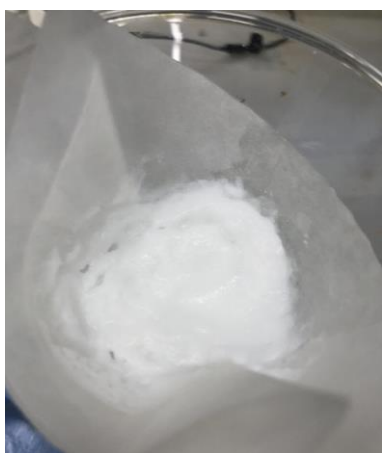
### 2.3 Металлизация диэлектрика наночастицами серебра методом активации его поверхности хлоридом олова 2 (SnCl<sub>2</sub>)

Синтез раствора хлорида олова 2 (SnCl<sub>2</sub>) производили при помощи выделения соединений олова из свинцово-оловянного Pb-Sn припоя, который выполнялся в несколько этапов.

На первом этапе осуществляли выделение олова из Pb-Sn сплава припоя путем его растворения в азотной кислоте (HNO<sub>3</sub>). Для этого припой измельчался до фракций 1-2 мм и помещался в химический стакан из термостойкого стекла, который заранее наполняли 15 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>. В результате наблюдали выделение бурого газа оксида азота (NO<sub>2</sub>) с выпадением α-оловянной кислоты, при этом образуется растворимый в воде азотнокислый свинец (рисунок 18).



Оловянная кислота - неорганическое соединение, двухосновная кислородсодержащая кислота с формулой (H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>), белый аморфный порошок, не растворяется в воде и плохо растворим в кислотах и щелочах, образует соли. При хранении в маточном растворе деградирует до β - оловянной кислоты, а затем в оксид олова (SnO<sub>2</sub>).



а)

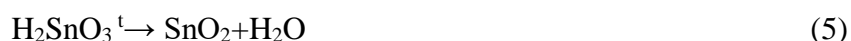


б)

а – отфильтрованный раствор оловянной кислоты; б - растворение припоя в азотной кислоте

Рисунок 18 – Получение α-оловянной кислоты

Полученную  $\alpha$ -оловянную кислоту подвергали термическому разложению до оксида олова (II)  $\text{SnO}_2$  при помощи воздействия открытого пламени газовой горелки, а так же путем обжига в муфельной печи при температуре  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .



В результате получали порошок черного цвета представленный на рисунке 19.



Рисунок 19 – Изготовленный оксид олова (II)  $\text{SnO}_2$

Полученный  $\text{SnO}_2$  растворяли в соляной кислоте с образованием гексахлоростаннат (IV) водорода – неорганическое соединение, сильная кислота с формулой  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ , бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, устойчив в виде кристаллогидрата.



Как известно из литературных источников [7],  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$  неустойчив в растворе и разлагается при в температурном диапазоне  $25\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$  до хлорида олова (IV) ( $\text{SnCl}_4$ ).

Получившийся раствор  $\text{SnCl}_4$  подвергали реакции восстановления при помощи метода электролиза. В ванну с заранее наполненной электролизёром, с раствором  $\text{SnCl}_4$ , помещаются угольные и медные электроды, при включении прибора пропускается постоянный электрический ток, под действием которого происходят процессы восстановления на катоде, подключённому к отрицательному полюсу и окисления на аноде, подключённому к положительному полюсу. По окончании электролиза на катоде видны кристаллы выпавшего металлического олова.

В растворе хлорид олова диссоциирует на ионы олова и хлорид-ионы. Положительно заряженные ионы олова перемещаются к отрицательно заряженному катоду и на нём разряжаются, т. е. восстанавливаются до металлического олова. Следовательно, на катоде выделяется металл. Олово относится к не очень активным металлам, а поэтому может быть получено в свободном состоянии при электролизе водного раствора своей соли. При

определённом режиме электролиза одновременно с оловом может выделяться водород вследствие разряда молекул воды. В результате воздействия на раствор электрического тока наблюдали образование на катоде белых кристаллов  $\text{SnCl}_2$ .

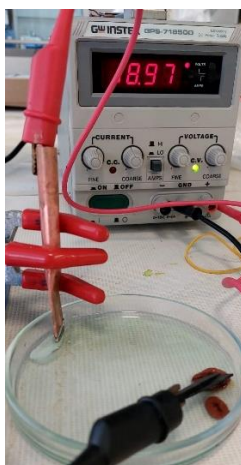


Рисунок 20 – Процесс электролиза  $\text{SnCl}_4$  до  $\text{SnCl}_2$

Хлорид олова (II) собирали в пробирку и подвергали высушиванию в сушильном шкафу при температуре  $90\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 минут (рисунок 21).



Рисунок 21 –  $\text{SnCl}_2$ , полученный после электролиза

Таким образом, методами ионного обмена, осаждения, термического разложения и электролиза, получен хлорид олова (II), который предполагается использовать для выполнения методики активации поверхности диэлектрика с дальнейшей его обработкой токопроводящими покрытиями на основе наночастиц серебра.

## Заключение

1. В результате проведенного литературного анализа исследуемой тематики рассмотрены наиболее реализуемые методы металлизации поверхности диэлектриков.
2. Получены наночастицы серебра в виде коллоидного раствора со средним размером частиц 45-50 нм.
3. Рассмотрен метод металлизации поверхности диэлектриков при помощи процесса вжигания с использованием специализированной пасты. Самостоятельно, химическим путем, получены компоненты необходимые для изготовления легкоплавкого борно-свинцового стекла (плавня), такие как борная кислота и химически чистый оксид кремния. Подобраны составы связующей и твердой составляющих пасты для вжигания.
4. Показано, что использование методов вжигания и осаждения с последующей тепловой обработкой являются одинаково эффективными, однако стоит отметить, что метод вжигания при помощи специально подготовленных паст является более энерго- и трудозатратным, что указывает на наибольшую эффективность метода осаждения.
5. Выявлено, что при металлизации диэлектрика методом вжигания поверхность диэлектрика обладает однородностью поверхности и практически лишена дефектов, а так же устойчива к механическим повреждениям, обладает высокой электрической проводимостью и имеет низкое сопротивление.
6. Методами ионного обмена, осаждения, термического разложения и электролиза, получен хлорид олова (II), который предполагается использовать для выполнения методики активации поверхности диэлектрика с дальнейшей его обработкой токопроводящими покрытиями на основе наночастиц серебра.

## Список литературы

1. Генденштейн Л.Э., Дик Ю.И. Физика.10 класс: учебник в 2-х частях(базовый и углубленный уровни). М.: Мнемозина, 2014. 238 с.
2. Зубков Ю.Н. и [др.] Введение в нанотехнологии. Модуль физика: уч. 19 пособ. для учащихся 10-11 классов средних общеобразовательных учреждений. СПб: Образовательный центр «Участие», 2012. 160 с.
3. Бега Р.К., Лебедев В.В., Хлюстиков И.Н. Электростатика. М.:МЦНМО, 2008. 320 с.
4. Иванов-Есипович. И.К. Физико-Химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры : Учеб. пособие для ВУЗов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1979. 205 с.
5. Гальванические покрытия диэлектриков: Справочник. М.: Белорусь, 1987. 176 с.
6. Hill T.L. Thermodynamics of small systems. New York: DoverPublications, 1994. P. 100-105.
7. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: Физматлит, 2005. 416 с.
8. Ijung Kim, Andrew J. Worthen, Keith P. Johnston, David A. Di Carlo, Chun Huh. Size-dependent properties of silica nanoparticles for Pickering stabilization of emulsions and foams. J Nanopart Res. 2016. vol. 18, P. 82-94.
9. Takayuki T., Seiya S., Masaki M., Hiroyuki D., Kensuke K. Atsushi K. Size Dependence of Crystal Structure and Magnetic Properties of nio Nanoparticles in Mesoporous Silica. J. Phys. Chem. C. 2015. vol. 119. P. 220-228.
10. Liu X.D., Zhang H.Y., Lu K., Hu Z.Q. The lattice expansion in nanometer-sized Ni polycrystals. J. Phys.: Condens. Matter. 1994. vol. 6. P. 10011112.
11. Zhiyuan L., Xiaohong S., Kai K., Shaojing Q. Logarithmic SizeDependent Melting Temperature of Nanoparticles. J. Phys. Chem. C. 2015.vol. 119. 321-333.