



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 489 193 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**22.12.2004 Patentblatt 2004/52**

(51) Int Cl.7: **C22C 5/06**

(21) Anmeldenummer: **04011328.4**

(22) Anmeldetag: **13.05.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL HR LT LV MK**

- **Specht, Heiko**  
**63739 Aschaffenburg (DE)**
- **Warkentin, Oliver, Dr.**  
**64285 Darmstadt (DE)**

(30) Priorität: **16.06.2003 DE 10327336**

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**  
**Heraeus Holding GmbH,**  
**Schutzrechte,**  
**Heraeusstrasse 12-14**  
**63450 Hanau (DE)**

(71) Anmelder: **W. C. Heraeus GmbH & Co. KG**  
**63450 Hanau (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Gehlert, Bernd**  
**63486 Bruchköbel (DE)**

(54) **Silber-legierung und deren Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft eine auf Silber basierende Legierung sowie deren Verwendung. Es wird eine auf Silber basierende Legierung bereitgestellt, die für reflektive Schichten mit einem Reflexionsvermögen im sichtbaren Spektralbereich des Tageslichtes von über > 90% eingesetzt werden kann und dabei eine hohe Wit-

terungsbeständigkeit in Schwefel-haltiger Atmosphäre aufweist. Die Legierung besteht dabei aus 0.01 bis 5.0 Gew.-% Indium und/oder Zinn und/oder Antimon und/oder Wismut und Rest Silber.

**EP 1 489 193 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine auf Silber basierende Legierung sowie deren Verwendung.

**[0002]** Die EP 1 028 421 A2 offenbart eine mehrschichtige optische Platte mit mindestens zwei Schichten zur Datenaufzeichnung, die mit einer transparenten Schicht sowie einer lichtdurchlässigen Schutzschicht bedeckt sind. Dabei enthält mindestens eine der zwei Schichten zur Datenaufzeichnung mindestens ein Element einer Gruppe, die unter vielen anderen auch die Elemente Silber, Gold, Zinn, Aluminium, Kupfer, Ruthenium, Rhodium und Indium nennt.

**[0003]** Die WO 99/67084 offenbart Metall-Legierungen für reflektive oder semi-reflektive Schichten eines optischen Speichermediums. Als Metall-Legierungen sind dabei insbesondere Silber-Palladium-Kupfer- und Silber-Palladium-Rhodium-Legierungen genannt.

**[0004]** Die EP 1 103 758 A2 offenbart eine Reflektorschicht aus einer Silber-Palladium-Kupfer-Legierung für eine Lampe, wobei der Palladiumgehalt im Bereich von 0,5 bis 3 Gew.-% und der Kupfergehalt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-% liegt. Weiterhin ist offenbart, ein Sputtertarget oder ein verdampfbares Material aus der Silber-Palladium-Kupfer-Legierung bereitzustellen.

**[0005]** Die EP 1 069 194 A1 offenbart eine Metall-Legierung für elektronische Teile mit 0.1 bis 3.0 Gew.-% Palladium, 0.1 bis 3.0 Gew.-% Kupfer und Rest Silber. Weiterhin ist offenbart, die Metall-Legierung für ein Sputtertarget zu verwenden.

**[0006]** Die DE 41 35 801 C2 offenbart eine Reflexionsschicht aus Silber auf einem Glassubstrat, welche auf der dem Glassubstrat abgewandten Seite zum Korrosionsschutz mit einer wässrigen Lösung eines Chlorids, Bromids, Jodids, Sulfats oder Acetats von wenigstens  $Al^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $In^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  behandelt wird. In der wässrigen Lösung können weiterhin  $Sn(II)$ -Ionen enthalten sein. Der Einsatz eines derart beschichteten Glassubstrats erfolgt unter anderem als Spiegel.

**[0007]** Die DE 41 35 800 C2 offenbart eine Reflexionsschicht aus Silber auf einem Glassubstrat, welche auf der dem Glassubstrat abgewandten Seite zum Korrosionsschutz mit einer frisch hergestellten, angesäuerten, wässrigen Lösung eines Zinn(II)chlorids, Zinn(III) bromids, Zinn(II)jodids, Zinn(II)sulfats oder Zinn(II)acetats behandelt wird. Die Reflexionsschicht aus Silber weist nach dieser Behandlung auf ihrer dem Glassubstrat abgewandten Seite eine Oberflächenschicht mit einer Dicke im Bereich von 2 bis 3nm auf, die mindestens eine erhöhte Anzahl von Zinnatomen im Bereich von 5 bis 35 Atome Sn pro 100 Atome Metall, was einem Anteil von größer 5,5 Gew.-% Sn entspricht, aufweist. Der Einsatz eines derart beschichteten Glassubstrats erfolgt unter anderem als Spiegel.

**[0008]** Die WO 00/69975 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Metallflitter mit dielektrischer Beschichtung. Dabei wird das Material für den Metallflitter bezie-

hungsweise eine reflektive Metallschicht aus der Gruppe Al, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ni, Co, Sn, Rh, Nb, Cr, deren Kombinationen oder deren Legierungen ausgewählt. Die reflektive Metallschicht wird beidseitig mit einer dielektrischen Schicht bedeckt und schließlich zu Flitterteilchen zerkleinert.

**[0009]** Es ist nun Aufgabe der Erfindung, eine auf Silber basierende Legierung bereitzustellen, die für reflektive Schichten mit einem Reflexionsvermögen im sichtbaren Spektralbereich des Tageslichtes von über > 90% eingesetzt werden kann und dabei eine hohe Witterungsbeständigkeit in Schwefel-haltiger Atmosphäre aufweist.

**[0010]** Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die Legierung aus 0.01 bis 5.0 Gew.-% Indium und/oder Zinn und/oder Antimon und/oder Wismut und Rest Silber besteht.

**[0011]** Insbesondere ist eine Legierung bevorzugt, die aus

0.5 bis 3.0 Gew.-% Indium und/oder Zinn und/oder Antimon und/oder Wismut und Rest Silber besteht.

**[0012]** Besonders bewährt hat sich dabei eine Legierung aus

0.5 bis 1.0 Gew.-% Indium und/oder Zinn und/oder Antimon und/oder Wismut und Rest Silber, insbesondere aus

0.5 Gew.-% Zinn und Rest Silber oder aus

1.0 Gew.-% Zinn und Rest Silber oder aus

0.5 Gew.-% Indium und Rest Silber oder aus

1.0 Gew.-% Indium und Rest Silber oder aus

0.5 Gew.-% Zinn, 0.5 Gew.-% Indium und Rest Silber.

**[0013]** Die Witterungsbeständigkeit dieser Legierungen wurde getestet, indem eine dünne, durch Kathodenzerstäubung gebildete Schicht sowie Vergleichsschichten gemäß dem Stand der Technik folgendem Klimatest unterzogen wurden:

### H<sub>2</sub>S-Schadgastest:

**[0014]** Eine erste Vergleichsschicht aus reinem Silber (Ag), eine zweite Vergleichsschicht mit 98 Gew.-% Silber, 1 Gew.-% Palladium und 1 Gew.-% Kupfer (AgPd1Cu1) sowie folgende Schichten aus einer erfindungsgemäßen Legierung wurden bei einer Temperatur von 25°C einem Schadgas mit einer relativen Luftfeuchte von 75% und einem H<sub>2</sub>S - Gehalt von 1ppm ausgesetzt:

99,5 Gew.-% Silber, 0,5 Gew.-% Indium (AgIn0,5)

99,0 Gew.-% Silber, 1,0 Gew.-% Indium (AgIn1)

99,0 Gew.-% Silber, 0,5 Gew.-% Zinn, 0,5 Gew.-% Indium (AgSn0,5In0,5)

99,5 Gew.-% Silber, 0,5 Gew.-% Zinn (AgSn0,5)

99,0 Gew.-% Silber, 1,0 Gew.-% Zinn (AgSn1)

97,0 Gew.-% Silber, 3,0 Gew.-% Zinn (AgSn3)

**[0015]** Um die Witterungsbeständigkeit quantitativ zu ermitteln, wurde die Reflexion der Schichten bei 560nm vor dem Schadgastest sowie nach einer Schadgastest-Dauer von 3h und 6h gemessen ( siehe Fig. 1 ). Dabei

erfolgte eine Normierung der Messergebnisse einer jeden Schicht auf den Wert ihrer Reflexion vor dem Klimatest. Es zeigt sich bei allen Schichten ein Abfall des Reflexionsvermögens in Abhängigkeit von der Dauer des Schadgastests. Es ist zu erkennen, dass die Reflektorschichten aus den erfindungsgemäßen Legierungen den bekannten Schichten aus Ag oder AgPd1 Cu1 deutlich in der Witterungsbeständigkeit überlegen sind. Als besonders witterungsbeständig erwiesen sich dabei die Schichten aus AgSn1 und die AgSn0,5In0,5.

[0016] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Legierungen zur Bildung von Reflektorschichten ist ideal. Insbesondere die Legierungen AgIn0,5 und AgSn0,5 haben als Reflektorschichten gegenüber bekannten Materialien für Reflektorschichten wie zum Beispiel AgPd1Cu1 den Vorteil eines höheren Reflexionsvermögens. In Figur 2 ist die Reflexion (in %) der Vergleichsschichten aus Ag (Kurve A) und AgPd1Cu1 (Kurve D) den Schichten aus den erfindungsgemäßen Legierungen AgIn0,5 (Kurve B) und AgSn0,5 (Kurve C) bei Wellenlängen im Bereich des sichtbaren Spektrums gegenübergestellt. Deutlich ist die verbesserte Reflexion der Schichten aus den erfindungsgemäßen Legierungen gegenüber der Vergleichsschicht aus AgPd1Cu1 (Kurve D) zu erkennen.

[0017] Nachdem die erfindungsgemäßen Legierungen auch ein besseres Korrosionsverhalten aufweisen, ist festzustellen, dass eine Reflektorschicht aus einer solchen Legierung eine ausgezeichnete und im Hinblick auf das Reflexionsvermögen zu bevorzugende Alternative zu bekannten Reflektorschichten darstellt.

[0018] Insbesondere die Verwendung als Reflektorschicht zur Reflexion von sichtbarem Tageslicht wird bevorzugt. Besonders geeignet ist die Reflektorschicht dabei zur Reflexion von sichtbarem Tageslicht in reflektiven oder transflektiven Displays. Da in reflektiven Displays keine zusätzliche elektrische Hintergrundbeleuchtung vorgesehen ist, ist hier ein besonders hohes Reflexionsvermögen der Reflektorschicht erforderlich, die eine Schicht aus der erfindungsgemäßen Legierung in hohem Maße aufweist. Bei Verwendung einer erfindungsgemäßen Legierung für Reflektorschichten ist es besonders hervorzuheben, dass eine Nachbehandlung der Reflektorschicht durch beispielsweise chemische, mechanische oder Beschichtungsverfahren entfallen kann.

[0019] Weiterhin ist eine Verwendung der Legierung als Reflektorschicht für optischen Speichermedien ideal.

[0020] Besonders hat sich auch die Verwendung erfindungsgemäßer Legierungen zur Bildung eines Zerstäubungsmaterials für Kathodenzerstäubungsanlagen bewährt. Nachdem Reflektorschichten für optische Speichermedien und in reflektiven Displays in der Regel durch PVD ( physical vapour deposition ) gebildet werden, ist es hilfreich, die Legierung als Zerstäubungsmaterial bzw. als Sputtertarget oder als Verdampfungsmaterial zur Verfügung zu stellen.

## Patentansprüche

1. Legierung, die auf Silber basiert, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung aus 0.01 bis 5.0 Gew.-% Indium und/oder Zinn und/oder Antimon und/oder Wismut und Rest Silber besteht.
2. Legierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung aus 0.5 bis 3.0 Gew.-% Indium und/oder Zinn und/oder Antimon und/oder Wismut und Rest Silber besteht.
3. Legierung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung aus 0.5 bis 1.0 Gew.-% Indium und/oder Zinn und/oder Antimon und/oder Wismut und Rest Silber besteht.
4. Legierung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung aus 0.5 Gew.-% Zinn und Rest Silber besteht.
5. Legierung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung aus 1.0 Gew.-% Zinn und Rest Silber besteht.
6. Legierung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung aus 0.5 Gew.-% Indium und Rest Silber besteht.
7. Legierung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung aus 1.0 Gew.-% Indium und Rest Silber besteht.
8. Legierung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung aus 0.5 Gew.-% Zinn, 0.5 Gew.-% Indium und Rest Silber besteht.
9. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Bildung einer Reflektorschicht.
10. Verwendung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reflektorschicht zur Reflexion von sichtbarem Tageslicht verwendet wird.
11. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reflektorschicht zur Reflexion von sichtbarem Tageslicht in reflektiven oder transflektiven Displays verwendet wird.
12. Verwendung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reflektorschicht für optische Speichermedien verwendet wird.
13. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Bildung eines Zerstäubungsmaterials für Kathodenzerstäubungsanlagen.

14. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Bildung eines verdampfbareren Materials für Aufdampfanlagen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4

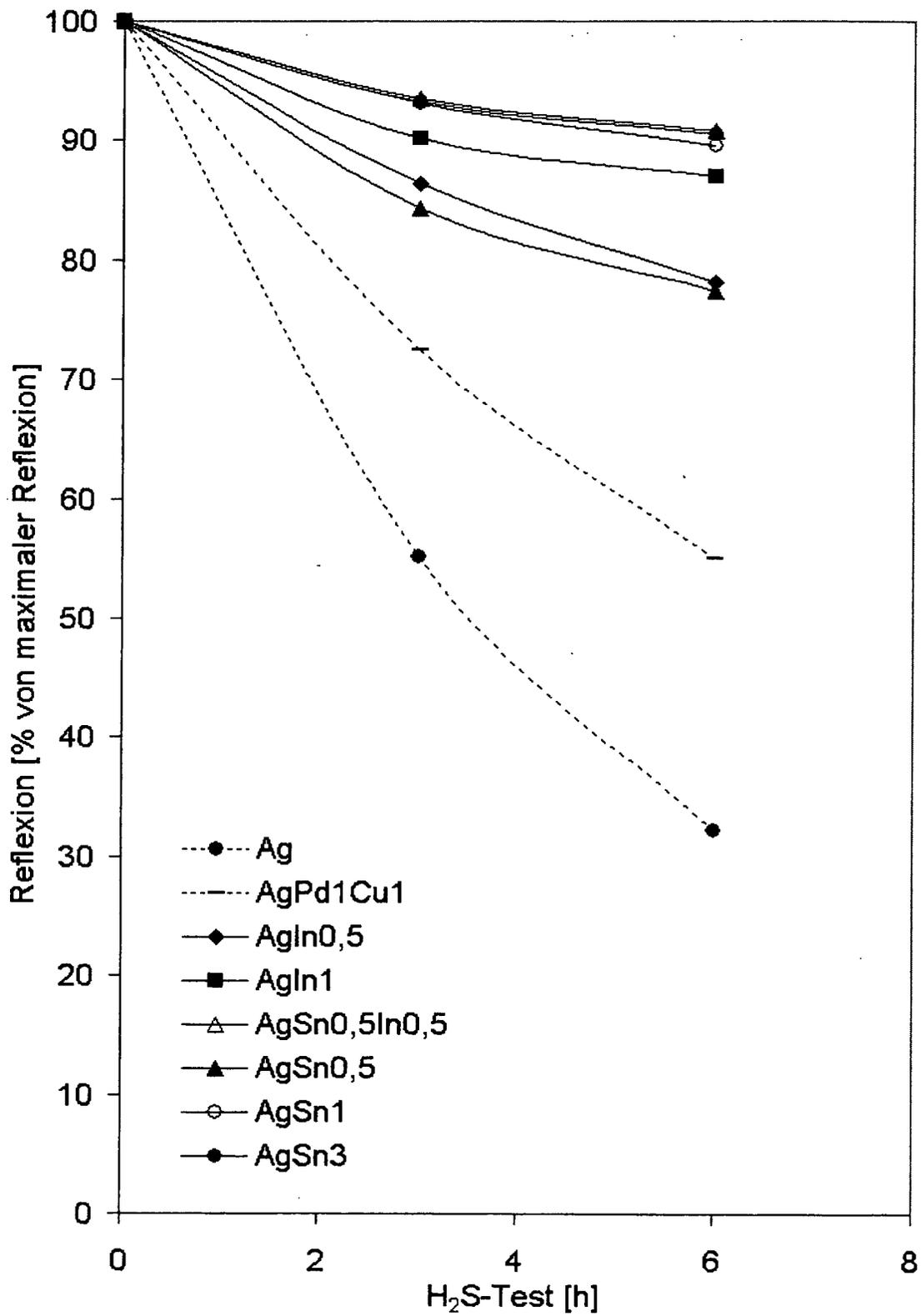


Fig. 1

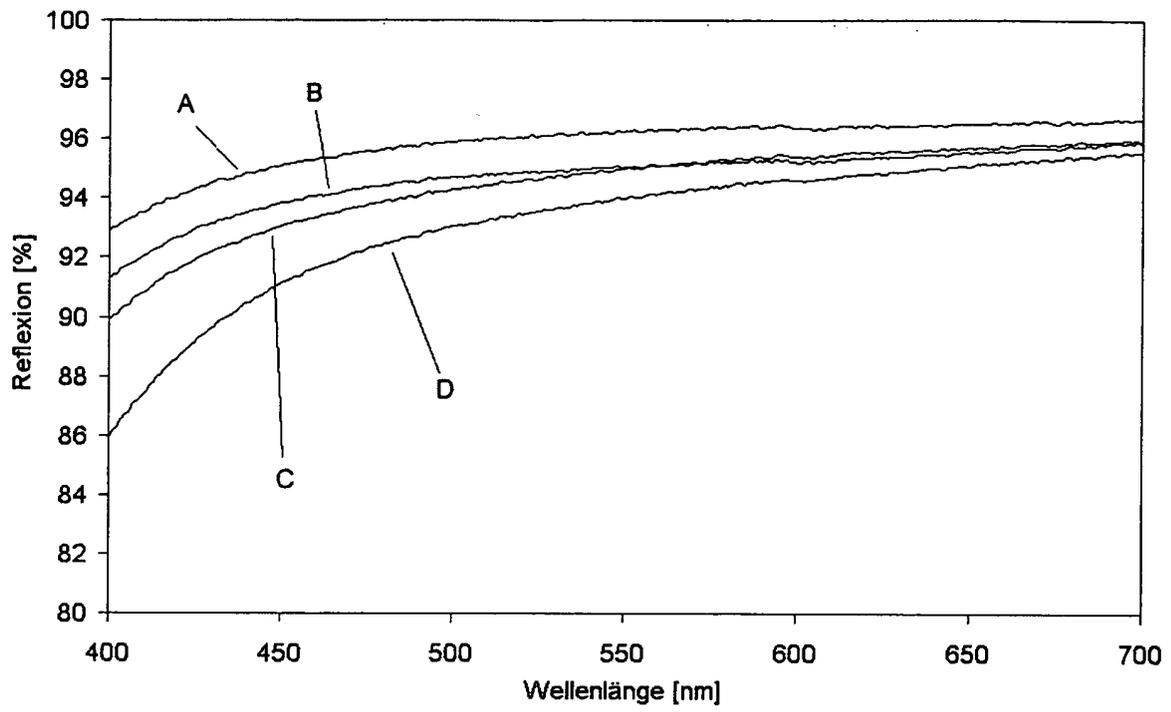


Fig. 2



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 04 01 1328

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	BUTT, M. Z. ET AL: "Loss of stress equivalence in solid-solution hardening" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE , 23(8), 2661-5 CODEN: JMTSAS; ISSN: 0022-2461, 1988, XP001194631 * Abbildung 6; Tabelle 1 *	1-8	C22C5/06
X	GATHER, BERND ET AL: "Heats of mixing in the silver-indium-tin, silver-tin-antimony, silver-indium-antimony, and indium-lead-antimony ternary systems" ZEITSCHRIFT FUER METALLKUNDE , 78(4), 280-5 CODEN: ZEMTAE; ISSN: 0044-3093, 1987, XP009034486 * Abbildungen 1-9; Tabellen 1a-1e *	1-8	
X	SUGA, HISAAKI ET AL: "Dynamic behavior of dislocations in silver and silver base dilute alloy single crystals" TRANSACTIONS OF THE JAPAN INSTITUTE OF METALS , 17(10), 605-14 CODEN: TJIMAA; ISSN: 0021-4434, 1976, XP009034502 * Seite 607, linke Spalte; Abbildungen 3,8 *	1-8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C22C
X	DESIMONI, J. ET AL: "Kinetics studies and oxide characterization in the internal oxidation of silver-indium alloys" PHYSICAL REVIEW B: CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS , 28(10), 5739-45 CODEN: PRBMD0; ISSN: 0163-1829, 1983, XP002290547 *Tabelle 1, Beispiele 3,4; Seite 5743, linke Spalte, erster Absatz*	1-8	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 29. Juli 2004	Prüfer Badcock, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 04 01 1328

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	US 6 139 652 A (CARRANO RICHARD V ET AL) 31. Oktober 2000 (2000-10-31) *Tabelle 1, Beispiele 4,8,9,40,41* -----	1-14
A	US 3 874 941 A (SHIBATA AKIRA) 1. April 1975 (1975-04-01) * Anspruch 1 * -----	1-14
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München	29. Juli 2004	Badcock, G
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03 82 (P04/C03)

RECHERCHIERTE  
SACHGEBIETE (Int.Cl.7)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 01 1328

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-07-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6139652	A	31-10-2000	KEINE	
US 3874941	A	01-04-1975	JP 1082700 C	29-01-1982
			JP 49120821 A	19-11-1974
			JP 55036699 B	22-09-1980
			JP 982827 C	11-01-1980
			JP 50028690 A	24-03-1975
			JP 54017294 B	28-06-1979
			AU 473510 B2	24-06-1976
			AU 6582374 A	21-08-1975
			CA 1005664 A1	22-02-1977
			DE 2411322 A1	26-09-1974
			FR 2222448 A1	18-10-1974
			GB 1438044 A	03-06-1976

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82