

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Februar 2007 (22.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/020006 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C22C 5/06 (2006.01) H01H 1/02 (2006.01)

C22C 32/00 (2006.01) C22C 1/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/007914

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. August 2006 (10.08.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 038 235.5 12. August 2005 (12.08.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **UMICORE AG & CO. KG** [DE/DE]; Rodenbacher
Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KEMPF, Bernd**
[DE/DE]; Riemenschneiderstrasse 38, 63839 Kleinwall-
stadt (DE). **WOLMER, Roger** [DE/DE]; Alte Langgasse
16, 63457 Hanau-Grossauheim (DE). **BRAUMANN,**
Peter [DE/DE]; Rannenbergring 18, 63755 Alzenau
(DE). **FALLHEIER, Inge** [DE/DE]; Gartenstr. 5, 63589
Linsengericht (DE). **MUELLER, Mechthild** [DE/DE];
Freigerichtstr. 14a, 63594 Hasselroth 2 (DE).

(74) Anwalt: **HERRMANN, Reinhard**; Umicore AG & Co.
KG, Patente, Postfach 13 51, 63403 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF INDIUM-TIN MIXED OXIDE FOR SILVER-BASED MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON INDIUM-ZINN-MISCHOXID FÜR WERKSTOFFE AUF SILBERBASIS

(57) Abstract: The invention relates to the use of indium-tin mixed oxide for producing a silver-based material, to methods for producing a silver-based material using an indium-tin mixed oxide and to materials thereby obtained.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von Indium-Zinn-Mischoxid zur Herstellung eines Werkstoffs auf der Basis von Silber, ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs auf der Basis von Silber, in dem Indium-Zinn-Mischoxid eingesetzt wird, sowie einen daraus erhältlichen Werkstoff.

WO 2007/020006 A1

Verwendung von Indium-Zinn-Mischoxid für Werkstoffe auf Silberbasis

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Indium-Zinn-Mischoxid zur Herstellung eines Werkstoffs auf der Basis von Silber, ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs auf der Basis von Silber, in dem Indium-Zinn-Mischoxid eingesetzt wird, sowie
5 einen daraus erhältlichen Werkstoff.

Werkstoffe für elektrische Kontakte der Energietechnik bestehen in der Regel aus Silber und bestimmten metallischen und/oder oxidischen Zusätzen. Diese werden oft auf pulvermetallurgischem Wege hergestellt.

Das Anwendungsprofil derartiger Kontaktwerkstoffe wird maßgeblich vom Schaltgerä-
10 tety, der Höhe des Schaltstromes und der elektrischen Belastungsart bestimmt. Aus den Einsatzbedingungen leiten sich generelle Forderungen nach niedrigem elektrischen Verschleiß, also hoher Abbrandfestigkeit, und geringer Verschweißkraft bei gleichzeitig niedrigem Kontaktwiderstand ab. Für einen weiten Strom- und Spannungsbereich sind Silber-Oxidverbundwerkstoffe, die Werkstoffe der Wahl. Hierbei spielen insbesondere
15 Silber-Zinnoxidwerkstoffe eine herausragende Rolle. Diese haben die toxischen Silber-Cadmiumoxidwerkstoffe in vielen Einsatzbereichen ersetzt.

Für den Einsatz im Relais wird das Kontaktmaterial meist in Form von Nieten eingesetzt. Die Nieten können entweder in einem vorausgehenden separaten Fertigungsschritt aus Draht gefertigt werden oder sie werden durch eine sogenannte "Direktvernietung"
20 gemeinsam mit dem Kontaktträgerwerkstück in einem Prozessschritt hergestellt. Auch hier muss das Kontaktmaterial als Drahthalbzeug eingesetzt werden. Neben den elektrischen Eigenschaften sind daher auch die mechanischen bzw. Verarbeitungseigenschaften des Materials von hoher Bedeutung, da ein zu sprödes Material die Drahtherstellung und die nachträgliche Vernietung erschwert oder im Extremfall sogar unmöglich macht.
25 Auch beim Einsatz der Kontaktmaterialien in Form von Profilen ist eine gute Verarbeitbarkeit von großem Vorteil.

Kontaktwerkstoffe auf Basis Silber-Zinnoxid sind in der Technik seit Jahren bekannt. Auch der zusätzliche Einsatz von Indiumoxid wird beschrieben. Indium spielt vor allem bei innerlich oxidierten Kontaktwerkstoffen eine Rolle, da der Zusatz von Indium die
30 innere Oxidation erleichtert.

US-A-3,933,485 beschreibt eine Legierung für elektrische Kontaktwerkstoffe, die 5 bis 10 Gew.-% Zinn, 1,0 bis 6 Gew.-% Indium und Rest Silber umfasst. Die Legierung

wird durch innere Oxidation hergestellt. Der Zusatz von Indium soll zusammen mit dem Zinn die Bildung von Oxidnukleationskeimen schaffen. Das Wachstum von Oxidteilchen um solche Oxidnukleationskeime soll gleichmäßig durch die Legierung sein. Dadurch soll die innere Oxidation gleichmäßig fortschreiten.

- 5 In US-A-4,680,162 werden Ag-SnO Kontaktwerkstoffe beschrieben. Der Werkstoff wird hergestellt, indem bestimmte Mengen von Zinn, Zinnoxid und Silber gemischt und einer inneren Oxidation unterworfen werden. In einem Beispiel wird zusätzlich Indium eingesetzt.

- 10 Kontaktmaterialien aus Silber-Metalloxid sind in DE-A-2 411 322 offenbart. Der Kontaktwerkstoff besteht aus 6 bis 12 Gew.-% Indium, 0,5 bis 5 Gew.-% Zinn und Rest Silber. Er wird ebenfalls durch innere Oxidation hergestellt.

- Ein spezielles Herstellungsverfahren für einen Verbundstoff für elektrische Kontakte ist in DE-C-29 08 923 beschrieben. Granulate, Drähte oder Platten von verschiedenen Silber-Legierungen werden miteinander verbunden. Die innere Oxidation kann vor oder
15 nach dem Verbinden durchgeführt werden.

- Die Mischoxidphase aus Zinnoxid und Indiumoxid ist in der Technik seit langem bekannt. Sie wird häufig als "ITO-Phase" (für: Indium-Tin-Oxide) bezeichnet. Die Phase entspricht ungefähr der Zusammensetzung $2 \times \text{Indiumoxid} + 3 \times \text{Zinnoxid}$ und weist damit die Bruttozusammensetzung $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ auf. Bei sehr hohen Temperaturen wird
20 die Löslichkeit dieser Phase für mehr Indium gesteigert. Das Zustandsdiagramm ist von Enoki (H. Enoki, J. Echigoya, H. Suto; "The intermediate compound in the In_2O_3 - SnO_2 system"; J. of Material Science, 26 (1991) 4110-4115) beschrieben. Demnach bildet sich die ITO-Phase erst oberhalb von 1573 K, entsprechend etwa 1300 °C. In der Technik werden in der Regel die optischen Eigenschaften dieser Phase genutzt, wobei das
25 Material meist in Form von Schichten zum Einsatz kommt.

DE-A-103 26 538 offenbart bestimmte abriebfeste optische Schichten und Formkörper, die für optische Anwendungen eingesetzt werden können. Unter anderem kann Indiumoxid-Zinnoxid eingesetzt werden.

- 30 In DE-A-33 00 589 wird ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Indiumoxid-Zinnoxid-Schichten beschrieben.

Eine Fahrzeugscheibe mit einer spezielle Funktionsschicht aus niedrig emittierendem Material wie Indium-Zinn-Mischoxid ist aus DE-A-102 49 263 bekannt. Das niedrig

emittierende Material soll infrarote Strahlung zur Fahrzeuginnenseite hin reflektieren und die Emission von IR-Strahlung der Scheibe zur Fahrzeuginnenseite verringern.

In der Druckschrift DE-A-103 11 645 wird nanoskaliges Indium-Zinn-Mischoxidpulver offenbart, welches durch ein bestimmtes Pyrolyseverfahren hergestellt wird.

- 5 Es war eine Aufgabe der Erfindung, einen Werkstoff, insbesondere einen Werkstoff für elektrische Kontakte, bereitzustellen, der in Hinblick auf die verarbeitungstechnischen und/oder schalttechnischen Eigenschaften bisherigen Kontaktwerkstoffen überlegen ist.

10 Es wurde überraschend gefunden, dass diese Aufgabe durch einen Werkstoff auf Silberbasis gelöst wird, bei dem Indium-Zinn-Mischoxid bei der Herstellung des Werkstoffs eingesetzt wird. Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung von Indium-Zinn-Mischoxid zur Herstellung eines Werkstoffs auf der Basis von Silber. In einer weiteren Ausführungsform wird ein entsprechendes Verfahren offenbart. Des Weiteren betrifft die Erfindung einen Werkstoff, der durch dieses Verfahren erhältlich ist.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Indium-Zinn-Mischoxid zur Herstellung eines Werkstoffs auf der Basis von Silber eingesetzt. Dadurch liegt auch im Werkstoff selbst Indium-Zinn-Mischoxid vor. Im Gegensatz dazu enthalten Werkstoffe, die aus Mischungen der Einzeloxide von Zinnoxid und Indiumoxid oder mittels innerer Oxidation entsprechender Silberlegierungen hergestellt werden, kein Indium-Zinn-Mischoxid. Indium-Zinn-Mischoxid wird, wie aus dem Zustandsdiagramm, das von Enoki ermittelt wurde, ersichtlich ist, erst bei einer Temperatur von mehr als etwa 1570 K (etwa 20 1297 °C) gebildet. Diese Temperatur ist deutlich über der maximalen Temperatur, die bei der inneren Oxidation eingestellt werden kann, da das für die Matrix verwendete Silber einen Schmelzpunkt von 963 °C aufweist. Diese Temperatur ist außerdem deutlich über der maximalen Temperatur aller Verarbeitungsschritte, die bei pulvermetallurgischen Verfahren verwendet werden. 25

Diese Theorie wurde für Werkstoffe, die mittels innerer Oxidation hergestellt werden, auch in der Praxis überprüft. Ein durch innere Oxidation hergestellter Kontaktwerkstoff der ungefähren Zusammensetzung gemäß chemischer Analyse Ag / Zinnoxid / Indiumoxid (88 / 8,5 / 3,5) (SIE18B, erhältlich von Tanaka Precious Metals, Japan) wurde 30 mittels Durchstrahlungselektronenmikroskopie untersucht. Es konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass die Indiumoxid- und Zinnoxidteilchen nur als diskrete Teilchen nebeneinander vorliegen und keine Indium-Zinn-Mischoxidphase vorhanden war.

Des Weiteren wurde überprüft, ob das Indium-Zinn-Mischoxid während der Verarbei-

tung zu einem Kontaktwerkstoff erhalten bleibt oder ob sich das bei Raumtemperatur eigentlich thermodynamisch instabile Indium-Zinn-Mischoxid in die einzelnen Oxide zersetzt. Da die Herstellung von Kontaktwerkstoffen mehrere Verfahrensschritte bei hohen Temperaturen umfassen kann (z.B.: Sintern der kaltisostatisch gepressten Bolzen, Vorwärmen beim Strangpressen, Wärmebehandlung der Strangpressdrähte bei den nachfolgenden Ziehschritten), die bis in den Bereich von ca. 900 °C reichen, wurde überprüft, ob die Mischoxidphase hierbei stabil bleibt oder in die Einzeloxide von Zinn bzw. Indium zerfällt. Dazu wurde ein kalziniertes Indium-Zinn-Mischoxid in Pulverform für die Dauer von 3 Stunden einer zweiten Kalzinierung bei 950 °C unterworfen und anschließend mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Mischoxidphase war noch komplett erhalten. Da die zweite Kalzinierung sowohl in Hinblick auf die Temperatur als auch in Hinblick auf die Zeitdauer die Bedingungen überschreitet, die bei der Herstellung von Kontaktwerkstoffen üblicherweise auftreten, ist davon auszugehen, dass die Indium-Zinn-Mischoxidphase bei der Herstellung des Werkstoffs und dessen Weiterverarbeitung erhalten bleibt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs wird Indium-Zinn-Mischoxid eingesetzt. Neben reinem Indium-Zinn-Mischoxid kann Indium-Zinn-Mischoxid in Kombination mit Indiumoxid und/oder Zinnoxid eingesetzt werden. Es wurde festgestellt, dass das Vorhandensein von größeren Mengen von Indiumoxid zusätzlich zu Indium-Zinn-Mischoxid die Sprödigkeit des Werkstoffs unerwünscht erhöht. Des Weiteren ist Indiumoxid teuer. Es ist deshalb bevorzugt, dass höchstens 3 Gew.-% Indiumoxid zusätzlich zu Indium-Zinn-Mischoxid vorhanden sind, wobei die Gew.-% des Indiumoxids auf das Gewicht von Indium-Zinn-Mischoxid bezogen ist. Stärker bevorzugt ist höchstens 1 Gew.-% Indiumoxid, noch stärker bevorzugt ist kein Indiumoxid, zusätzlich zu Indium-Zinn-Mischoxid vorhanden. Zinnoxid kann in einer Menge von bis zu 16 Gew.-% zusätzlich zu Indium-Zinn-Mischoxid vorhanden sein, wobei hier die Gew.-% des Zinnoxids auf das Gewicht des Werkstoffs bezogen sind. Stärker bevorzugt sind 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Zinnoxid zusätzlich zu Indium-Zinn-Mischoxid vorhanden. Kommerziell erhältliches Indium-Zinn-Mischoxid wird aus einer Mischung von 90 Gew.-% Indiumoxid und 10 Gew.-% Zinnoxid hergestellt. Es enthält deshalb einen Indiumoxidüberschuß und ist deshalb für das vorliegende Verfahren weniger bevorzugt.

Das Verfahren zur Herstellung von Indium-Zinn-Mischoxid ist nicht besonders eingeschränkt. Es kann jedes bekannte Verfahren verwendet werden. In einer Ausführungsform kann Indium-Zinn-Mischoxid durch Mischen von Indiumoxidteilchen und Zinn-

- oxidteilchen und anschließendes Kalzinieren der Mischung in Anwesenheit von Sauerstoff hergestellt werden. Die Größe der verwendeten Indiumoxid- und Zinnoxidteilchen kann im Bereich von 0,01 μm bis 15 μm , bevorzugt von 0,5 μm bis 5 μm , liegen. Die Indiumoxid- und Zinnoxidteilchen können die gleiche oder eine verschiedene Größe aufweisen. Das Mischen kann beispielsweise trocken oder nass erfolgen. Beim nassen Mischen können geeignete Lösungsmittel, die sich vorzugsweise nach dem Mischen leicht wieder entfernen lassen, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Wasser, Cyclohexan, C_{3-8} -Ketone und C_{1-4} -Alkohole, wie Isopropanol. Falls weitere oxidische Bestandteile in dem erfindungsgemäßen Werkstoff vorhanden sein sollen, können diese beispielsweise bei dem Schritt, in dem das Indium-Zinn-Mischoxid mit Silberteilchen gemischt wird, zugegeben werden. Beispiele hierfür sind Kupfer-, Bismut-, Wolfram-, Molybdän-, Zink- oder Germaniumoxid. Sie können in einer Menge von 0 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bevorzugt 0 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffs, enthalten sein. In der Regel sind diese oxidischen Bestandteile nicht in der Indium-Zinn-Mischoxid-Phase vorhanden, sondern liegen separat als Oxide vor. Soweit sie in der Indium-Zinn-Mischoxidphase löslich sind, können sie auch bei der Herstellung des Indium-Zinn-Mischoxids zugegeben werden. Falls die Löslichkeitsgrenze in der Indium-Zinn-Mischoxid überschritten wird, liegen sie jedoch wiederum als separate Oxide vor.
- Falls nasses Mischen verwendet wird, wird vor dem anschließenden Kalzinierungsschritt das Gemisch vorzugsweise getrocknet. Bei der Kalzinierung wird das Gemisch in Anwesenheit von Sauerstoff erhitzt, so dass sich Indium-Zinn-Mischoxid bildet. Wie vorstehend erwähnt, bildet sich Indium-Zinn-Mischoxid erst ab einer Temperatur von etwa 1297 °C. Zweckmäßige Kalzinierungstemperaturen sollten allerdings höher liegen, damit die Kinetik der Umwandlung ausreichend schnell ist. Bewährt haben sich hierbei Temperaturen von mehr als 1320 °C, vorzugsweise 1360 °C bis 1520 °C. Die Dauer der Kalzinierung hängt von den verwendeten Verfahrensparametern ab und kann von dem Fachmann geeignet gewählt werden. In der Regel beträgt sie von 1 h bis 24 h, bevorzugt von 2 h bis 6 h.
- Die Sauerstoffatmosphäre kann beispielsweise Luft, reiner Sauerstoff oder jedes andere Sauerstoff enthaltende Gasgemisch sein.

In einer anderen Ausführungsform kann das Indium-Zinn-Mischoxid hergestellt werden, indem eine Suspension von Zinnoxidteilchen bereitgestellt wird, eine Indiumsalzlösung und ein Fällungsmittel zugeführt werden, so dass ein Indium enthaltender Niederschlag auf die Zinnoxidteilchen abgeschieden wird und die beschichteten Zinnoxid-

teilchen in Anwesenheit von Sauerstoff kalziniert werden. Das erhaltene Indium-Zinn-Mischoxid kann einen "Kern" aus Zinnoxid aufweisen, der mit Indium-Zinn-Mischoxid umhüllt ist. Dieses Verfahren ist technisch aufwendiger als das vorstehend beschriebene Verfahren, allerdings kann die Menge des benötigten Indiumoxids geringer gewählt werden als bei der ersten Ausführungsform. In dem ersten Schritt wird eine Suspension von Zinnoxidteilchen bereitgestellt. Die Größe der Zinnoxidteilchen beträgt bevorzugt von 0,1 µm bis 10 µm, stärker bevorzugt von 0,3 µm bis 5 µm. Die Zinnoxidteilchen sind in einer Flüssigkeit suspendiert. Die Art der Flüssigkeit ist nicht besonders eingeschränkt. Sie sollte jedoch weder mit den Zinnoxidteilchen, dem Indiumsalz, dem Fällungsmittel oder dem Indium enthaltenden Niederschlag reagieren. Beispiele geeigneter Flüssigkeiten sind Wasser, C₁₋₄-Alkohole und Gemische hiervon. Bevorzugt wird Wasser verwendet.

Die Konzentration der Zinnoxidteilchen in der Suspension ist ebenfalls nicht besonders beschränkt. Sie wird in der Regel so gewählt, dass die Suspension eine geeignete Viskosität aufweist und die nachfolgende Fällung vorteilhaft abläuft. Ein zu hoher Flüssigkeitsanteil sollte allerdings vermieden werden, da die Flüssigkeit wieder entfernt werden muss. Die optimale Konzentration kann vom Fachmann problemlos geeignet gewählt werden.

Um einen Indium enthaltenden Niederschlag auf die Zinnoxidteilchen abzuscheiden, wird eine Indiumsalzlösung und ein Fällungsmittel zu der Suspension von Zinnoxidteilchen gegeben. Die Indiumsalzlösung kann vor, nach oder gleichzeitig mit dem Fällungsmittel zu der Suspension von Zinnoxidteilchen zugegeben werden. Ein bevorzugtes Zugabeverfahren ist in DE-A-100 17 282 beschrieben. Das beschriebene Verfahren betrifft die chemisch-reduktive Fällung von Silber enthaltendem Niederschlag auf Zinnoxid. Es kann jedoch für die Fällung von Indium enthaltendem Niederschlag ohne Reduktion auf Zinnoxid analog eingesetzt werden.

Das verwendete Indiumsalz ist nicht besonders beschränkt und kann jedes lösliche Indiumsalz sein. Beispiele hierfür sind Nitrate, Acetate, Chloride und Citrate. Bevorzugt werden Nitrate verwendet. Das verwendete Indiumsalz wird vorzugsweise in Wasser oder einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst. In der Regel wird Wasser als Lösungsmittel verwendet.

Der Indium enthaltende Niederschlag ist vorzugsweise eine Indium enthaltende Verbindung, die sich beim Kalzinieren in Anwesenheit von Sauerstoff mit dem Zinnoxid zu Indium-Zinn-Mischoxid umsetzt. Geeignete Verbindungen umfassen Indiumhydroxid,

Indiumhydrate und ähnliche Verbindungen.

- Als Fällungsmittel kommen alle Verbindungen in Frage, die die Indiumionen fällen können. Typische Beispiele sind Hydroxide, insbesondere Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. Das Fällungsmittel kann ebenfalls in Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel gelöst und in gelöster Form zugeführt werden.

- Um eine gleichmäßige Auffällung von Indium enthaltendem Niederschlag auf die Zinnoxidteilchen zu erreichen, wird das Indiumsalz und das Fällungsmittel zweckmäßigerweise gleichzeitig aber unter getrennter Zuführung und in stöchiometrisch äquivalenten Mengen kontinuierlich über den Reaktionsverlauf hinweg zugegeben. Eine intensive Durchmischung ist während der Fällungsreaktion ebenfalls vorteilhaft.

Der pH-Wert wird für die Fällung, falls nötig, ebenfalls geeignet eingestellt.

Die Menge des Indium enthaltenden Niederschlags wird so eingestellt, dass im fertigen Werkstoff die gewünschten Anteile an Indium-Zinn-Mischoxid und Zinnoxid erhalten werden.

- Die erhaltenen beschichteten Zinnoxidteilchen werden anschließend wie vorstehend in Zusammenhang mit der ersten Ausführungsform beschrieben in Anwesenheit von Sauerstoff kalziniert.

- Die bei beiden Ausführungsformen erhaltenen kalzinierten Teilchen können, falls gewünscht, vor der Weiterverarbeitung beispielsweise durch Mahlen zerkleinert werden. Für die Weiterverarbeitung sollte die Größe der Indium-Zinn-Mischoxidteilchen in der Regel im Bereich von 0,1 μm bis 10 μm , bevorzugt von 0,5 μm bis 5 μm , betragen.

- Das Verfahren zur Herstellung des Werkstoffs auf der Basis von Silber aus dem Indium-Zinn-Mischoxid ist nicht besonders beschränkt. Es kann jedes herkömmliche Verfahren, das zur Herstellung von Werkstoffen auf Silberbasis unter Verwendung von Metalloxiden bekannt ist, verwendet werden. Übliche Verfahren sind pulvermetallurgische Verfahren. Diese Verfahren sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Für die Einzelheiten von möglichen Verfahren wird auf Vinaricky, "Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen", 2. Auflage, Springer Verlag, 2002 (ISBN 3-540-42431) verwiesen.

- Bei dem pulvermetallurgischen Verfahren werden Silberteilchen mit den Indium-Zinn-Mischoxidteilchen und gegebenenfalls, wie vorstehend beschrieben, mit den weiteren

oxidischen Bestandteilen gemischt. Das Mischen kann beispielsweise nass oder trocken erfolgen. Die Silberteilchen haben bevorzugt eine Größe von 5 µm bis 100 µm, besonders bevorzugt von 10 µm bis 50 µm. Anschließend kann das erhaltene Gemisch kaltisostatisch gepresst und gesintert werden. Diese Verfahren sind im Stand der Technik seit langem bekannt, so dass in dieser Hinsicht auf die umfangreiche Literatur verwiesen wird. Die Bedingungen für diese Schritte können von dem Fachmann ohne weiteres geeignet gewählt werden. Beispielhafte Bedingungen für das kaltisostatische Pressen sind 500 bis 1000 bar und Raumtemperatur. Das Sintern wird zum Beispiel 1 bis 3 Stunden bei 500 bis 800 °C an Luft durchgeführt. Anschließend wird Strangpressen durchgeführt. Die Bedingungen hierfür hängen stark von der gewünschten Breite des Strangs und der verwendeten Apparatur ab.

Alternativ kann statt kaltisostatischem Pressen, Sintern und Strangpressen auch Einzelsintern durchgeführt werden. Dabei wird die Pulvermischung in eine Pressform gefüllt, beispielsweise bei 300 bis 1000 MPa gepresst und der Pressling anschließend beispielsweise bei 900 °C für eine Stunde gesintert. Gegebenenfalls ist eine Nachpressung erforderlich. Die Verfahren zur Einzelsinterung sind seit langem bekannt. Es wird auf die umfangreiche Literatur verwiesen.

Anstatt Silberteilchen mit Indium-Zinn-Mischoxid-Teilchen zu mischen, ist es möglich die Indium-Zinn-Mischoxidteilchen zu suspendieren und einen Silber enthaltenden Niederschlag durch chemisch-reduktive Fällung darauf abzuscheiden. Ein mögliches Verfahren ist in DE-A-100 17 282 offenbart, bei dem das Dual-Precipitation-Verfahren angewendet wird. Bezüglich den Einzelheiten des Verfahrens wird, sofern nichts anderes erwähnt ist, auf das vorstehend erwähnte analoge Verfahren für das Füllen von Indium enthaltenden Niederschlag auf Zinnoxidteilchen verwiesen. Im Gegensatz zum Fällungsverfahren, bei dem ein Indium enthaltender Niederschlag auf Zinnoxidteilchen abgeschieden wird, wird bei dem Abscheiden von Silber eine chemische Reduktion durchgeführt.

Das verwendete Silbersalz ist nicht besonders beschränkt und kann jedes lösliche Silbersalz sein. Beispiele hierfür sind Nitrate, Acetate, Carbonate, Citrate und Oxalate. Bevorzugt werden Nitrate verwendet. Das verwendete Silbersalz wird vorzugsweise in Wasser oder einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst. In der Regel wird Wasser als Lösungsmittel verwendet.

Der Silber enthaltende Niederschlag ist vorzugsweise metallisches Silber.

Als Reduktionsmittel kommen alle Verbindungen in Frage, die die Silberionen reduzieren können. Typische Beispiele sind Ascorbinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Hydroxylamin. Das Reduktionsmittel kann ebenfalls in Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel gelöst und in gelöster Form zugeführt werden.

- 5 Anstatt die Silberionen zu reduzieren, ist es auch möglich, diese mit Hilfe eines Fällungsmittels, wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, zu fällen und die gefällten Silbersalze (im Falle von Natrium- oder Kaliumhydroxid liegt Silberhydroxid vor) etwa durch Kalzinierung in Silber zu überführen.

- 10 Die erhaltenen beschichteten Indium-Zinn-Mischoxid-Teilchen werden anschließend zu dem Werkstoff verarbeitet. Wie vorstehend beschrieben, kann dies beispielsweise durch kaltisostatisches Pressen, Sintern und Strangpressen oder durch Einzelsintern geschehen.

- 15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Werkstoff, insbesondere ein Kontaktwerkstoff erhalten. Der Werkstoff enthält beispielsweise 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 2 Gew.-% bis 16 Gew.-%, Indium-Zinn-Mischoxid. Daneben kann er bis zu 16 Gew.-%, bevorzugt von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, Zinnoxid bezogen auf das Gewicht des Werkstoffs enthalten. Daneben können, wie vorstehend beschrieben, weitere oxidische Bestandteile in einer Menge von bis zu 6 Gew.-% enthalten sein. Neben Silber kann die Matrix bis zu 2 Gew.-% weitere Legierungsbestandteile, wie Kupfer, 20 Palladium oder Gold, enthalten. In der Regel wird jedoch reines Silber als Matrix verwendet. Der Rest des Werkstoffs ist Silber.

BEISPIELE

- 25 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Sie sollen jedoch nicht als Einschränkung angesehen werden. Vielmehr ist der Schutzzumfang durch die Ansprüche bestimmt.

Beispiel 1:

Herstellen von Indium-Zinn-Mischoxidteilchen über nasses Mischen der Einzeloxide und Kalzinierung

- 30 Es wurden 2 kg einer Pulvermischung aus 60 Gew.-% Zinnoxid und 40 Gew.-% Indiumoxid hergestellt. Dazu wurde Zinnoxidpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm und Indiumoxidpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,9 µm unter

Zugabe von 2000 ml Isopropanol mit einem Dispergator intensiv gemischt. Anschließend wurde das Pulvergemisch getrocknet und 3 Stunden bei 1380 °C an der Luft kalziniert. Das leicht vergrößerte Pulver wurde anschließend in einem Attritor gemahlen bis eine mittlere Teilchengröße von ca. 1 bis 2 µm erhalten wurde.

5 **Beispiel 2:**

Herstellen von Indium-Zinn-Mischoxidteilchen über Fällen und Kalzinierung

2000 g Zinnoxidpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 3 bis 4 µm wurden durch Zugabe von 20 l entionisiertem Wasser in eine wässrige Suspension überführt. Anschließend wurde durch gleichzeitige stöchiometrische Zugabe einer Indiumnitratlösung (100 g Indiumnitrat in 100 ml Wasser) und Natriumhydroxidlösung (500 g Natriumhydroxid in 3 l Wasser) als Fällungsmittel Indiumhydroxid auf den Zinnoxidteilchen abgeschieden. Die Menge an Indiumnitrat und Fällungsmittel wurde so gewählt, dass das endgültige Oxidgemisch nach der Kalzinierung eine Bruttozusammensetzung von 15 Gew.-% Indiumoxid und 85% Zinnoxid enthielt. Die Suspension wurde filtriert, das Filtrat wurde gewaschen und getrocknet und schließlich einem Kalzinierungsschritt, wie in Beispiel 1 beschrieben, unterzogen. Eine abschließende Mahlung des leicht verbackenen Pulvers führte zu einer Teilchengröße, die nur unwesentlich über der Ausgangsteilchengröße des Zinnoxids lag und bei der die Teilchen mit einer dünnen Schicht aus Indium-Zinn-Mischoxid überzogen waren.

20 **Beispiel 3**

Herstellung des Werkstoffes

Erfindungsgemäße Werkstoffe sowie Vergleichswerkstoffe mit identischer Zusammensetzung, die aber Einzeloxide statt Mischoxid enthielten, wurden hergestellt und verglichen.

25 **Werkstoff A:**

Zur Herstellung von 1,5 kg eines Kontaktwerkstoffes der Bruttozusammensetzung in Gew.-% von Ag / Zinnoxid / Indiumoxid 88 / 9,1 / 2,9 wurden eine wässrige Suspension aus Zinnoxidpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 3 bis 4 µm und Mischoxidpulver mit etwa gleicher Teilchengröße, hergestellt nach Beispiel 1, bereitgestellt. Die Konzentration betrug 10 Gew.-%. Zur Einstellung der Bruttozusammensetzung mit 12 Gew.-% Gesamtoxidgehalt wurden 7,25 Gew.-% Mischoxidpulver (= 108,75 g) und

4,75 % (= 71,25 g) Zinnoxidpulver verwendet. Silber wurde chemisch-reduktiv auf die suspendierten Teilchen abgeschieden, indem 3,6 l einer 3,4 molaren Silbernitratlösung und 3,6 l einer 1,74 molaren Ascorbinsäurelösung gleichzeitig aber räumlich getrennt der Suspension der Oxide zugegeben wurden, so dass sich das Silber auf den Teilchen abschied. Die erhaltenen beschichteten Teilchen wurden auf einer Nutsche gewaschen, von der Flüssigkeit getrennt und anschließend getrocknet. Die Weiterverarbeitung erfolgte über kaltisostatisches Pressen bei 60 – 90 MPa und Sintern der Strangpressbolzen bei 700 – 850 °C an Luft. Nach dem Strangpressen wurde Draht bis auf einen Enddurchmesser von 1,37 mm heruntergezogen. Dazu wurden mehrere Weichglühprozesse bei 550 °C durchgeführt. Die für das Nietverhalten wesentlichen mechanischen Eigenschaften des Drahtes wurden durch Zugversuche bestimmt. Die schalttechnischen Eigenschaften wurden in einem Modellprüfschalter getestet, in dem die Verhältnisse von Relaisaltern nachempfunden waren. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 1 bis 3 angegeben.

15 **Werkstoff A':**

Werkstoff A' wurde wie Werkstoff A hergestellt mit der Ausnahme, dass anstelle von Indium-Zinn-Mischoxid Zinnoxid und Indiumoxid als Einzeloxide eingesetzt wurden. Die Teilchengrößen der Einzeloxide entsprachen der Teilchengröße von Indium-Zinn-Mischoxid. Werkstoff A' wurde wie Werkstoff A untersucht.

20 **Werkstoff B:**

Werkstoff B wurde pulvermetallurgisch hergestellt. Hierzu wurden 0,91 kg Zinnoxid (mittlere Teilchengröße: 3 - 4 µm) und 0,29 kg Indiumoxid (mittlere Teilchengröße: 1 - 3 µm) zusammen mit 8,8 kg Ag-Pulver (mittlere Teilchengröße 20 – 30 µm) trocken gemischt. Anschließend wurde das Gemisch wie bei Werkstoff A kaltisostatisch gepresst, gesintert und stranggepresst. Nach dem Strangpressen wurde der Draht bis auf einen Enddurchmesser von 1,37 mm heruntergezogen. Dazu wurden mehrere Weichglühprozesse bei 550 °C durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse für Werkstoff B sind ebenfalls in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt.

Werkstoff B':

30 Werkstoff B' wurde wie Werkstoff B hergestellt mit der Ausnahme, dass anstelle von Indium-Zinn-Mischoxid Zinnoxid und Indiumoxid als Einzeloxide eingesetzt wurden. Die Teilchengrößen der Einzeloxide entsprachen der Teilchengröße von Indium-Zinn-Mischoxid. Werkstoff B' wurde wie Werkstoff B untersucht.

Werkstoff C:

Werkstoff C wurde wie Werkstoff A hergestellt mit der Ausnahme, dass die eingesetzten Zinnoxid- und Indium-Zinn-Mischoxidteilchen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 1 µm aufwiesen. Werkstoff C wurde wie Werkstoff A untersucht.

5 Werkstoff C':

Werkstoff C' wurde wie Werkstoff C hergestellt mit der Ausnahme, dass anstelle von Indium-Zinn-Mischoxid Zinnoxid und Indiumoxid als Einzeloxide eingesetzt wurden. Die Teilchengrößen der Einzeloxide entsprachen der Teilchengröße von Indium-Zinn-Mischoxid. Werkstoff C' wurde wie Werkstoff C untersucht.

10 Untersuchungsmethoden:*Bruchdehnung*

Die Bruchdehnung wurde nach DIN EN 10002-1: "Metallische Werkstoffe – Zugversuch – Teil 1" gemessen. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur.

Zugfestigkeit

- 15** Die Bruchdehnung wurde nach DIN EN 10002-1: "Metallische Werkstoffe – Zugversuch – Teil 1" gemessen. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur.

Schaltverhalten, Kontaktersion, Kontaktwiderstand, Verschweißresistenz

- 20** Die Bedingungen sind in ICEC Conference, Nürnberg 1999, Braumann Peter, „The Switching Behaviour of Different Silver-Tin-Oxide Materials in Automotive Relays“ beschrieben; Die schalttechnischen Eigenschaften wurden in einem Modellprüfschalter getestet, in dem die Verhältnisse von Relaisaltern nachempfunden sind. Die Versuche wurden bei 40 A Gleichstrom und einer Spannung von 12V durchgeführt.

- 25** Die Verarbeitbarkeit der Werkstoffe spielt sowohl bei der Drahtherstellung wie auch bei der Umformung zu Nieten eine große Rolle. Eine erste Einstufung der Verarbeitbarkeit kann anhand von Zugversuchsdaten, wie Bruchdehnung und Zugfestigkeit, erfolgen. Je höher die Bruchdehnung und je niedriger die Zugfestigkeit, umso günstiger sind die Voraussetzungen für eine gute Nietbarkeit.

Werkstoff	Bruchdehnung [%]	Zugfestigkeit [MPa]
A	30	267
A'	20	318
B	26	276
B'	17	288
C	27	311
C'	12	364

Tabelle 1: Zugversuchskennndaten

In Tabelle 2 ist der für die Lebensdauer entscheidende Anodenabbrand als spezifischer Abbrand in Abhängigkeit von der Lichtbogenenergie dargestellt.

5

Werkstoff	Abbrand [$\mu\text{g}/\text{Ws}$]
A	0,25
A'	0,35
B	0,28
B'	0,37
C	0,26
C'	0,36

Tabelle 2: Spezifischer Anodenabbrand (bezogen auf Lichtbogenenergie)

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe weisen durchweg bessere Eigenschaften auf als die vorher bekannten Werkstoffe.

- 10 Die Verschweißresistenz ist von großer praktischer Bedeutung, da ein Verschweißen zum Ausfall des Relais führt. Beim Kontaktwiderstand dürfen gewisse Höchstwerte nicht überschritten werden, um ein Überhitzen des Relais zu vermeiden. Die Kenndaten beider Parameter wurden über längere Schaltversuchsreihen ermittelt und sind in Tabelle 3 zur besseren Übersichtlichkeit nur qualitativ im Vergleich zu einem Standardwerkstoff (88 Gew.-% Silber, 11,9 Gew.-% Zinnoxid und 0,1 Gew.-% Wolframoxid, Herstellung: pulvermetallurgisch unter Verwendung von Strangpressen) dargestellt.
- 15

Werkstoff	Kontaktwiderstand	Verschweißresistenz
A	+	+
A'	+	–
B	+	+
B'	O	–
C	+	+
C'	+	O

Tabelle 3: Verschweißresistenz und Kontaktwiderstand im Vergleich zum Standardwerkstoff

- 5 + besser als Standardwerkstoff
 O etwa gleichwertig wie Standardwerkstoff
 – schlechter als Standardwerkstoff

Auch bei den Parametern Kontaktwiderstand und Verschweißresistenz zeigen die erfindungsgemäßen Werkstoffe Vorteile.

ANSPRÜCHE

1. Verwendung von Indium-Zinn-Mischoxid zur Herstellung eines Werkstoffs auf der Basis von Silber.
- 5 2. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffs auf der Basis von Silber, wobei Indium-Zinn-Mischoxid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Indium-Zinn-Mischoxid hergestellt wird durch ein Verfahren umfassend die Schritte:
 - (i) Mischen von Indiumoxidteilchen und Zinnoxidteilchen; und
 - 10 (ii) Kalzinieren des Gemisches in Anwesenheit von Sauerstoff.
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Indium-Zinn-Mischoxid hergestellt wird durch ein Verfahren umfassend die Schritte:
 - (i) Bereitstellen einer Suspension von Zinnoxidteilchen;
 - (ii) Zuführen einer Indiumsalzlösung und eines Fällungsmittels, so dass ein In-
 - 15 dium enthaltender Niederschlag auf die Zinnoxidteilchen abgeschieden wird; und
 - (iii) Kalzinieren der beschichteten Zinnoxidteilchen in Anwesenheit von Sauerstoff.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei Indium-Zinn-Mischoxid-Teilchen und Silberteilchen pulvermetallurgisch zu dem Werkstoff verarbeitet werden.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Indium-Zinn-Mischoxid mit Silberteilchen gemischt, kaltisostatisch gepresst, gesintert und stranggepresst wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei Indium-Zinn-Mischoxid-Teilchen und Silberteilchen durch Einzelsintern zu dem Werkstoff verarbeitet werden.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, weiterhin umfassend die Schritte:
 - (i) Bereitstellen einer Suspension von Indium-Zinn-Mischoxid-Teilchen;
 - (ii) Zuführen einer Silbersalzlösung und eines Reduktionsmittels, so dass ein Silber enthaltender Niederschlag auf die Indium-Zinn-Mischoxid-Teilchen abgeschieden wird; und
 - 30 (iii) Verarbeiten der erhaltenen beschichteten Indium-Zinn-Mischoxid-Teilchen

zu dem Werkstoff.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die beschichteten Indium-Zinn-Mischoxid-Teilchen kaltisostatisch gepresst, gesintert und stranggepresst werden.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die beschichteten Indium-Zinn-Mischoxid-Teilchen durch Einzelsintern zu dem Werkstoff verarbeitet werden.
11. Werkstoff erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 10.
12. Werkstoff nach Anspruch 11, wobei der Werkstoff ein Kontaktwerkstoff ist.
13. Werkstoff nach Anspruch 11 oder 12, wobei der Werkstoff aus 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-% Indium-Zinn-Mischoxid, bis zu 16 Gew.-% Zinnoxid, bis zu 6 Gew.-%
10 weitere oxidische Bestandteile, bis zu 2 Gew.-% weitere Legierungsbestandteile, Rest Silber besteht.
14. Werkstoff nach Anspruch 13, wobei der Werkstoff 2 bis 16 Gew.-% Indium-Zinn-Mischoxid enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/007914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C22C5/06 C22C32/00 H01H1/02 C22C1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C B22F H01H C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JUNG Y S ET AL: "Effects of thermal treatment on the electrical and optical properties of silver-based indium tin oxide/metal/indium tin oxide structures" PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, vol. 440, no. 1-2, 1 September 2003 (2003-09-01), pages 278-284, XP004446631 ISSN: 0040-6090 the whole document	1-3,11
A	WO 03/095360 A (HERAEUS GMBH W C [DE]; SEROLE BERNARD [FR]; SEROLE MICHELLE [FR]) 20 November 2003 (2003-11-20) cited in the application the whole document	
	----- -/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 November 2006

Date of mailing of the international search report

29/11/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zimmermann, Frank

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/007914

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 28 00 426 B1 (DUERRWAECHTER E DR DODUCO) 23 November 1978 (1978-11-23) the whole document -----	
A	JP 62 196343 A (CHUGAI ELECTRIC IND CO LTD) 29 August 1987 (1987-08-29) abstract -----	
A	DE 35 38 684 A1 (CHUGAI ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 7 May 1986 (1986-05-07) the whole document -----	
A	DE 34 05 218 A1 (SIEMENS AG [DE]) 5 September 1985 (1985-09-05) the whole document -----	
A	US 5 089 248 A (AKHTAR MASUD [US]) 18 February 1992 (1992-02-18) the whole document -----	
A	A. KEIL, W.A. MERL, E. VINARICKY: "Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen" 2002, SPRINGER VERLAG , HEIDELBERG , XP001248007 cited in the application page 238 - page 257 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/007914

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03095360	A	20-11-2003	CN 1652998 A	10-08-2005
			EP 1501759 A1	02-02-2005
			FR 2839506 A1	14-11-2003
			JP 2005525283 T	25-08-2005
			US 2005019242 A1	27-01-2005
DE 2800426	B1	23-11-1978	NONE	
JP 62196343	A	29-08-1987	NONE	
DE 3538684	A1	07-05-1986	GB 2182674 A	20-05-1987
			JP 61114417 A	02-06-1986
			US 4672008 A	09-06-1987
DE 3405218	A1	05-09-1985	NONE	
US 5089248	A	18-02-1992	US 5487918 A	30-01-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C22C5/06 C22C32/00 H01H1/02 C22C1/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C22C B22F H01H C01G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JUNG Y S ET AL: "Effects of thermal treatment on the electrical and optical properties of silver-based indium tin oxide/metal/indium tin oxide structures" PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, Bd. 440, Nr. 1-2, 1. September 2003 (2003-09-01), Seiten 278-284, XP004446631 ISSN: 0040-6090 das ganze Dokument	1-3, 11
A	WO 03/095360 A (HERAEUS GMBH W C [DE]; SEROLE BERNARD [FR]; SEROLE MICHELLE [FR]) 20. November 2003 (2003-11-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. November 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/11/2006

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zimmermann, Frank

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 28 00 426 B1 (DUERRWAECHTER E DR DODUCO) 23. November 1978 (1978-11-23) das ganze Dokument -----	
A	JP 62 196343 A (CHUGAI ELECTRIC IND CO LTD) 29. August 1987 (1987-08-29) Zusammenfassung -----	
A	DE 35 38 684 A1 (CHUGAI ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 7. Mai 1986 (1986-05-07) das ganze Dokument -----	
A	DE 34 05 218 A1 (SIEMENS AG [DE]) 5. September 1985 (1985-09-05) das ganze Dokument -----	
A	US 5 089 248 A (AKHTAR MASUD [US]) 18. Februar 1992 (1992-02-18) das ganze Dokument -----	
A	A. KEIL, W.A. MERL, E. VINARICKY: "Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen" 2002, SPRINGER VERLAG, HEIDELBERG, XP001248007 in der Anmeldung erwähnt Seite 238 - Seite 257 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007914

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03095360	A	20-11-2003	CN	1652998 A	10-08-2005
			EP	1501759 A1	02-02-2005
			FR	2839506 A1	14-11-2003
			JP	2005525283 T	25-08-2005
			US	2005019242 A1	27-01-2005
DE 2800426	B1	23-11-1978	KEINE		
JP 62196343	A	29-08-1987	KEINE		
DE 3538684	A1	07-05-1986	GB	2182674 A	20-05-1987
			JP	61114417 A	02-06-1986
			US	4672008 A	09-06-1987
DE 3405218	A1	05-09-1985	KEINE		
US 5089248	A	18-02-1992	US	5487918 A	30-01-1996