

(19)



(11)

EP 1 489 193 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.06.2007 Patentblatt 2007/26

(51) Int Cl.:
C22C 5/06^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04011328.4**

(22) Anmeldetag: **13.05.2004**

(54) Silber-legierung und deren Verwendung

Silver alloy and its use

Alliage d'agent et son utilisation.

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR LI

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.12.2004 Patentblatt 2004/52

(73) Patentinhaber: **W.C. Heraeus GmbH
63450 Hanau (DE)**

(72) Erfinder:

- **Gehlert, Bernd
63486 Bruchköbel (DE)**
- **Specht, Heiko
63739 Aschaffenburg (DE)**
- **Warkentin, Oliver, Dr.
64285 Darmstadt (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:

US-A- 3 874 941 US-A- 6 139 652

- **BUTT, M. Z. ET AL: "Loss of stress equivalence in solid-solution hardening" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE , 23(8), 2661-5 CODEN: JMSTAS; ISSN: 0022-2461, 1988, XP001194631**
- **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**
- **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**
- **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: PRBMDO; ISSN: 0163-1829, 1983, XP002290547**

EP 1 489 193 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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+} , Ti^{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 beziehungsweise 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] US 6,139,652 offenbart eine Legierung aus 99,5 Gew.-% Ag und 0,5 Gew.-% Sn und eine Legierung aus 99,570 Gew.-% Ag und 0.430 Gew.-% In. Ein wesentlicher Aspekt dieses Dokuments ist die Härtebarkeit von Silberlegierungen mit mindestens 99,5 Gew.-% Silber.

[0010] 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.

[0011] Die Aufgabe wird mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst. In den abhängigen Ansprüchen sind bevorzugte Ausführungen beschrieben. Maßgeblich für ein erfindungsgemäßes Sputtertarget oder eine erfindungsgemäße Reflektorschicht ist, dass die Legierung aus 0.01 bis 5.0 Gew.-% Indium und/oder Zinn und/oder Antimon und/oder Wismut und Rest Silber besteht.

[0012] Insbesondere ist für diesen Anwendungen 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.

[0013] 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.

[0014] Die Witterungsbeständigkeit dieser Legierungen wurde getestet, indem eine dünne, durch Kathodenzerstäubung gebildete Schicht sowie Vergleichsschichten gemäß dem Stand der Technik folgendem Klimatest unterzogen wurden:

H₂S-Schadgastest:

[0015] 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 H₂S - 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)

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] Weiterhin ist eine Verwendung der Legierung als Reflektorschicht für optischen Speichermedien ideal.

[0021] 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. Sputtertarget aus einer 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. Sputtertarget aus einer 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. Reflektorschicht aus einer 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.
4. Reflektorschicht nach Anspruch 3, **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.
5. Legierung, die auf Silber basiert, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung aus 0,5 bis 1,0 Gew.-% Indium und Zinn und/oder Antimon und/oder Wismut und Rest Silber besteht.
6. Legierung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung aus 0,5 Gew.-% Zinn, 0,5 Gew.-% Indium und Rest Silber besteht.
7. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 5 oder 6 zur Bildung einer Reflektorschicht.
8. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reflektorschicht zur Reflexion von sichtbarem Tageslicht verwendet wird.
9. Verwendung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reflektorschicht zur Reflexion von sichtbarem Tageslicht in reflektiven oder transflektiven Displays verwendet wird.
10. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reflektorschicht für optische

Speichermedien verwendet wird,

11. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 5 oder 6 zur Bildung eines Zerstäubungsmaterials für Kathodenzerstäubungsanlagen.
12. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 5 oder 6 zur Bildung eines verdampfbareren Materials für Aufdampfanlagen.

Claims

1. Sputter target of an alloy which is based on silver, **characterized in that** the alloy consists of 0.01 to 5.0 % by weight of indium and/or tin and/or antimony and/or bismuth and the rest of silver.
2. Sputter target of an alloy according to claim 1, **characterized in that** the alloy consists of 0.5 to 3.0 % by weight of indium and/or tin and/or antimony and/or bismuth and the rest of silver.
3. Reflector layer of an alloy which is based on silver, **characterized in that** the alloy consists of 0.01 to 5.0 % by weight of indium and/or tin and/or antimony and/or bismuth and the rest of silver.
4. Reflector layer according to claim 3, **characterized in that** the alloy consists of 0.5 to 3.0 % by weight of indium and/or tin and/or antimony and/or bismuth and the rest of silver.
5. Alloy based on silver, **characterized in that** the alloy consists of
0.5 to 1.0 % by weight of indium
and
tin and/or antimony and/or bismuth
and
the rest of silver.
6. Alloy according to claim 5, **characterized in that** the alloy consists of 0.5 % by weight of tin, 0.5 % by weight of indium and the rest of silver.
7. Use of an alloy according to claim 5 or 6 for creating a reflector layer.
8. Use according to claim 7, **characterized in that** the reflector layer is used for the reflection of visible daylight.
9. Use according to claim 8, **characterized in that** the reflector layer is used for the reflection of visible daylight in reflective or transreflective displays.
10. Use according to claim 7, **characterized in that** the reflector layer is used for optical storage media.

11. Use of an alloy according to any one of the claims 5 or 6 for the creation of a sputtering material for cathode sputtering systems.

- 5 12. Use of an alloy according to any one of the claims 5 or 6 for the creation of a vaporable material for deposition systems.

10 Revendications

1. Cible de pulvérisation composée d'un alliage à base d'argent, **caractérisée en ce que** l'alliage se compose de 0,01 à 5,0 % en poids d'indium et/ou d'étain et/ou d'antimoine et/ou de bismuth et d'argent pour le reste.
2. Cible de pulvérisation composée d'un alliage selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'alliage se compose de 0,5 à 3,0 % en poids d'indium et/ou d'étain et/ou d'antimoine et/ou de bismuth, et d'argent pour le reste.
3. Couche réfléchrice composée d'un alliage à base d'argent, **caractérisée en ce que** l'alliage se compose de 0,01 à 5,0 % en poids d'indium et/ou d'étain et/ou d'antimoine et/ou de bismuth, et d'argent pour le reste.
4. Couche réfléchrice selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** l'alliage se compose de 0,5 à 3,0 % en poids d'indium et/ou d'étain et/ou d'antimoine et/ou de bismuth, et d'argent pour le reste.
5. Alliage à base d'argent, **caractérisé en ce que** l'alliage se compose
de 0,5 à 1,0 % en poids d'indium
et
d'étain et/ou d'antimoine et/ou de bismuth,
et
d'argent pour le reste.
6. Alliage selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** l'alliage se compose de 0,5 % en poids d'étain, de 0,5 % en poids d'indium, et d'argent pour le reste.
7. Utilisation d'un alliage selon la revendication 5 ou 6 pour constituer une couche réfléchrice.
8. Utilisation selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** la couche réfléchrice est utilisée pour la réflexion de lumière du jour visible.
9. Utilisation selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** la couche réfléchrice est utilisée pour la réflexion de lumière du jour visible dans des écrans réfléchitifs ou transfléctifs.

10. Utilisation selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** la couche réfléchissante est utilisée pour des supports de mémoire optiques.
11. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 5 ou 6 pour constituer un matériau de pulvérisation pour des installations de pulvérisation cathodique. 5
12. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 5 ou 6 pour constituer un matériau de vaporisation pour des installations de vaporisation. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

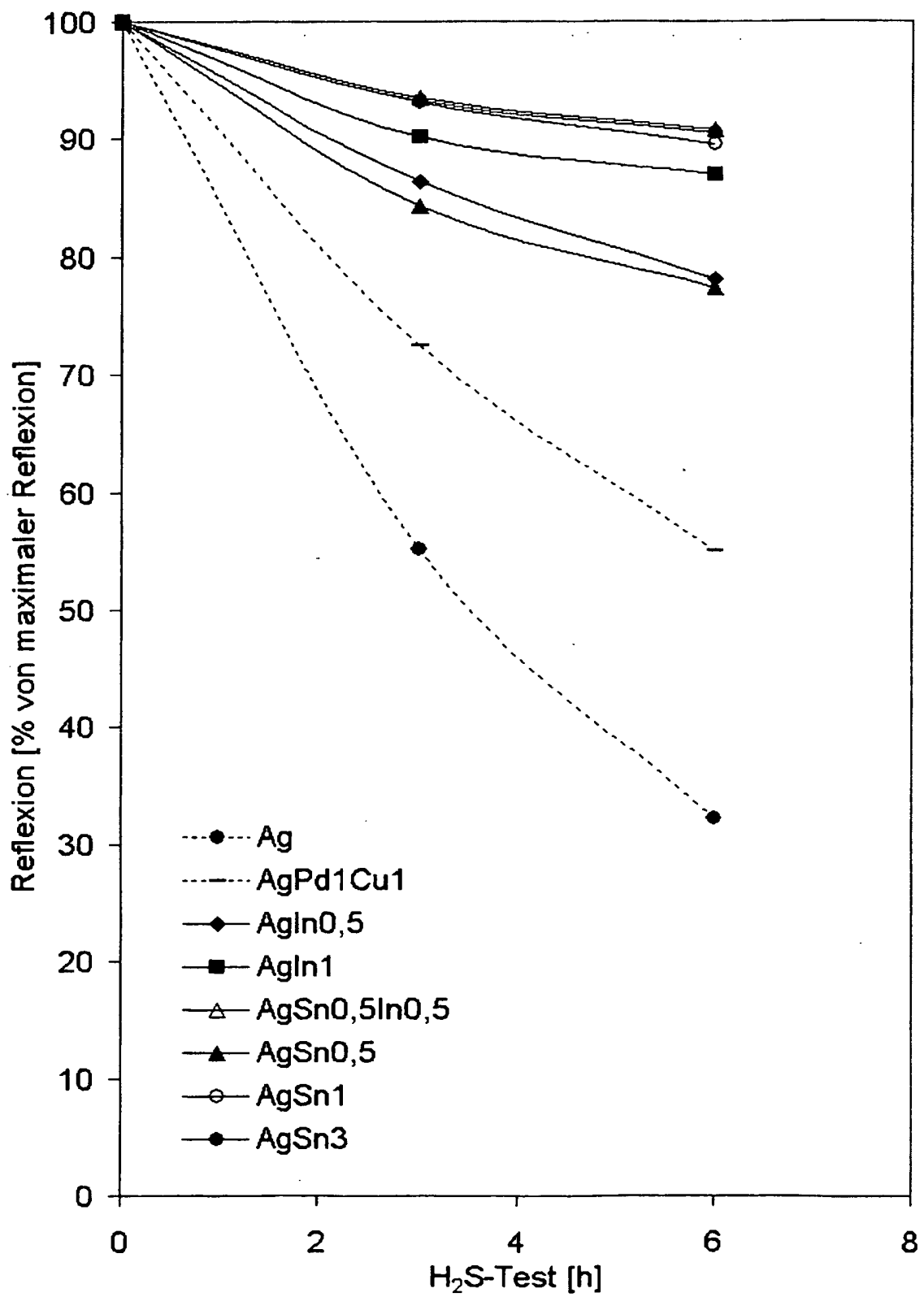


Fig. 1

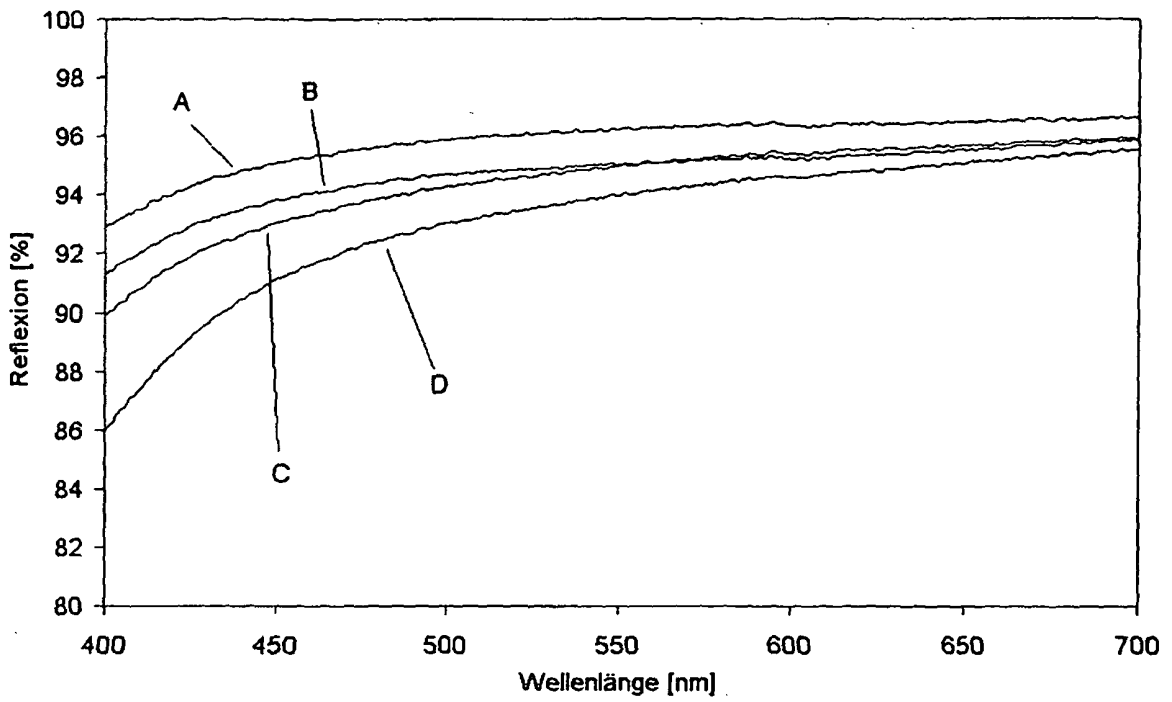


Fig. 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1028421 A2 [0002]
- WO 9967084 A [0003]
- EP 1103758 A2 [0004]
- EP 1069194 A1 [0005]
- DE 4135801 C2 [0006]
- DE 4135800 C2 [0007]
- WO 0069975 A [0008]
- US 6139652 A [0009]