

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 919 644 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
20.02.2002 Patentblatt 2002/08

(51) Int Cl.7: **C23C 28/02**, C23C 14/16,
C25D 3/30, C25D 3/46

(21) Anmeldenummer: **98121473.7**

(22) Anmeldetag: **11.11.1998**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines metallischen Verbundbands**

Process for obtaining a metallic composite band

Procédé pour obtenir une bande composite métallique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

(30) Priorität: **26.11.1997 DE 19752329**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.06.1999 Patentblatt 1999/22

(73) Patentinhaber: **STOLBERGER METALLWERKE
GMBH & CO. KG
D-52222 Stolberg (DE)**

(72) Erfinder:
• **Adler, Udo Dipl.-Ing.
52224 Stolberg (DE)**
• **Schleicher, Klaus Dipl.-Ing.
52222 Stolberg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 5 514 261 **US-A- 5 589 280**

EP 0 919 644 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 ein Verfahren zur Herstellung eines mit einer Zinn-Silber-Legierung beschichteten Verbundbands zur Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen.

[0002] Zinn-Silber ist ein sehr guter Kontaktwerkstoff. Er zeichnet sich vor allem durch seinen geringen elektrischen Widerstand, seine Härte und seine Abriebfestigkeit aus.

[0003] Die Möglichkeiten, einen elektrisch leitfähigen Basiswerkstoff galvanisch mit einer Zinn-Silber-Legierung zu überziehen, sind jedoch begrenzt. Die US-A-5 514 261 offenbart in diesem Zusammenhang einen Weg, eine Silber-Zinn-Legierung galvanisch aus einem cyanidfreien Bad abzuscheiden. Das Bad wird unter Verwendung von Silber als Nitrat oder Diammin-Komplex, Zinn als lösliche Zinn(II)- oder Zinn(IV)-Verbindung und Mercaptoalkancarbonsäuren und -sulfonsäuren zubereitet. Aus diesem Bad lassen sich Schichten aus Silber-Zinn-Legierungen mit einem Silbergehalt von etwa 20 Gew.% bis 99 Gew.% abscheiden.

[0004] Der Silberanteil einer auf diese Weise hergestellten Beschichtung ist relativ hoch. Schichten mit geringeren Silberanteilen können nicht erzielt werden. Ferner ist die galvanisch erzeugte Schicht feinzellig mit einer leichten Mikrorauigkeit. Die Schicht ist spröde und verträgt nur geringe Biegebeanspruchungen.

[0005] Der Erfindung liegt ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren aufzuzeigen, welches die Herstellung einer qualitativ hochwertigen Zinn-Silber-Beschichtung auf einem elektrisch leitfähigen Basiswerkstoff ermöglicht.

[0006] Die Lösung dieser Aufgabe besteht nach der Erfindung in den Merkmalen des Anspruchs 1

[0007] Danach wird der Basiswerkstoff in einem ersten Beschichtungsschritt mit einer Beschichtung aus Zinn oder einer Zinnlegierung versehen. In einem zweiten Beschichtungsschritt wird hierauf eine Silberschicht abgeschieden.

[0008] Durch die sich einstellenden Diffusionsvorgänge entsteht eine Zinn-Silber-Legierungsschicht. Diese weist gegenüber den zunächst heterogen aufgetragenen Schichten verbesserte Eigenschaften auf. Die Beschichtung besitzt eine hohe elektrische Leitfähigkeit und sehr gute mechanische Eigenschaften. Sie ist abriebfest und hart. Auch die Wärmeleitfähigkeit ist hoch.

[0009] Die Beschichtung sichert einen wirksamen Korrosionsschutz und bildet gleichzeitig eine Löthilfe. Dies ist insbesondere bei elektrischen oder elektronischen Komponenten von Vorteil.

[0010] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen 2 bis 8.

[0011] Als Basiswerkstoff können grundsätzlich alle für elektrotechnische Anwendungen übliche Metalle und Metalllegierungen mit guter elektrischer Leitfähigkeit eingesetzt werden, wobei Kupfer und Kupferlegierungen besonders bevorzugt sind (Anspruch 8). Kupfer-

werkstoffe zeichnen sich durch ihre hohe elektrische Leitfähigkeit aus. Zum Schutz gegen Korrosion und Verschleiß sowie zur Erhöhung der Oberflächenhärte ist es üblich, den Kupferwerkstoff mit einem metallischen Überzug zu versehen. In diesem Zusammenhang zählt es zum Stand der Technik, ein Band aus einem Kupferwerkstoff entweder galvanisch mit Zinn zu beschichten oder auf ein Kupferband in einem Schmelzbad Zinn oder eine Zinn-Blei-Legierung aufzubringen.

[0012] Neben Kupfer ist aber auch die Verwendung von Zinnbronze, Messing oder niedrig legierten Kupferlegierungen, beispielsweise CuFe₂, als Basiswerkstoff möglich.

[0013] Die Zinnschicht kann auf schmelzflüssigem Wege und die Silberschicht galvanisch aufgebracht werden, wie dies Anspruch 2 vorsieht. Ferner können sowohl die Zinnschicht als auch die Silberschicht galvanisch aufgebracht werden (Anspruch 3). Eine weitere vorteilhafte Vorgehensweise besteht nach Anspruch 4 darin, die Zinnschicht im Schmelztauchverfahren und die Silberschicht anschließend durch Kathodenzerstäubung, dem sogenannten Sputtern, aufzubringen. Möglich ist es desweiteren, sowohl die Zinnschicht als auch die Silberschicht durch Sputtern aufzutragen (Anspruch 5).

[0014] Speziell durch die Kombination der schmelzflüssigen Verzinnung (Feuerverzinnung) des Ausgangsbands in einer Schichtdicke von 0,5 µm bis 10,0 µm und anschließender galvanischer Nachversilberung mit einer Dicke der aufgetragenen Silberschicht zwischen 0,1 µm bis 3,5 µm kann ein Verbundband hergestellt werden, welches hohen mechanischen und physikalischen Anforderungen zur Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen genügt. Durch die Zinn-Silber-Legierungsbeschichtung kann auch die Temperaturbeständigkeit unter Betriebsbedingungen im Vergleich zu einer herkömmlichen Zinn- oder Zinn-Blei-Beschichtung verbessert werden: Das Verbundband ist gut verarbeitbar durch Stanzen, Schneiden, Biegen oder Tiefziehen. Ferner verfügt es über eine hohe Festigkeit mit guten Federeigenschaften. Die elektrische Leitfähigkeit ist hoch und die Lotbenetzbarkeit gut. Der aufgetragene Überzug ist gleichmäßig in Struktur und Dicke. Desweiteren ist er porenfrei. Durch die Zinn-Silber-Legierungsbeschichtung wird der Basiswerkstoff zuverlässig gegen Oxidation und Korrosion geschützt.

[0015] Zusätzlich kann eine Wärmebehandlung, insbesondere als Diffusionsglühung, vorgesehen werden (Anspruch 6). Die Wärmebehandlung gewährleistet einen zuverlässigen Ausgleich von möglicherweise noch vorhandenen Konzentrationsunterschieden im Schichtaufbau des aufgetragenen Überzugs. Vorzugsweise erfolgt die Wärmebehandlung des Verbundbands in einem Durchlaufprozeß mit einer Temperatur zwischen 140° C und 180° C.

[0016] Vor der Wärmebehandlung kann zum Schutz gegen Anlaufen eine chemische Passivierung der Oberfläche mittels üblicher Inhibitoren erfolgen.

[0017] Grundsätzlich kann auch eine Wärmebehandlung am verzinnnten Ausgangsband vorgenommen werden. Als vorteilhaft ist auch hier ein Temperaturbereich zwischen 140 und 180° C anzusehen. Im Anschluß an die Wärmebehandlung des verzinnnten Ausgangsbands wird in einem weiteren Fertigungsschritt die Silberbeschichtung aufgetragen.

[0018] Für die im ersten Beschichtungsschritt aufgetragene Zinnschicht hat sich neben Zinn eine Zinnlegierung mit Anteilen von Blei bewährt. Wird die Zinnschicht auf schmelzflüssigem Wege aufgebracht, hat sich ferner eine Zinnlegierung als vorteilhaft erwiesen, die 0,1 bis 10 Gew.% mindestens eines der Elemente aus der Gruppe Silber, Aluminium, Silizium, Kupfer, Magnesium, Eisen, Nickel, Mangan, Zink, Zirkonium, Antimon, Rhodium, Palladium und Platin enthält. Der Rest besteht aus Zinn einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen und geringer Desoxidations- und Verarbeitungszusätze.

[0019] Ferner kann eine kobalthaltige Zinnlegierung verwendet werden mit einem Kobaltanteil zwischen 0,001 bis 5,0 Gew.%. Desweiteren können dieser Zinnlegierung 0,1 bis 10 Gew.% Wismut und/oder 0,1 bis 10 Gew.% Indium zulegiert sein.

[0020] Durch einen Kobaltzusatz wird die Ausbildung einer feinkörnigen gleichmäßigen intermetallischen Phase zwischen Basiswerkstoff und Beschichtung gefördert. Ferner wird die Gesamtschicht Härte bei Verbesserung der Biegebarkeit erhöht. Desweiteren kann die Scherfestigkeit verbessert und der Elastizitätsmodul verringert werden. Wismut und Indium führen zu einer zusätzlichen Härtesteigerung durch Mischkristallhärtung.

[0021] Die Erfindung ermöglicht die Herstellung eines in ihren mechanischen und physikalischen Eigenschaften hochwertigen Überzugs aus einer Zinn-Silber-Legierung auf dem Ausgangsband. Gemäß den Merkmalen des Anspruchs 7 wird die Zinnschicht in einer Dicke zwischen 0,5 µm und 10,0 µm aufgebracht, wobei sie vorzugsweise zwischen 0,8 µm und 3,0 µm liegt. Die nachfolgende Silberschicht weist eine Dicke zwischen 0,1 µm und 3,5 µm auf, vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 1,0 µm. Diese heterogenen Schichten homogenisieren anschließend durch Diffusion zu einer Zinn-Silber-Legierungsschicht.

[0022] Das erfindungsgemäße Verbundband ist daher besonders gut für die Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen geeignet, welche Biege- und Scherbeanspruchungen ausgesetzt sind, beispielsweise von elektrischen Steck- oder Klemmverbindern. Solche Verbindungen können mehrfach gesteckt und gelöst werden, ohne daß sich der Kontaktwiderstand nennenswert ändert.

[0023] Ferner kann das erfindungsgemäß hergestellte Verbundmaterial auch für die Fertigung von elektromechanischen und elektrooptischen Bauelementen oder Halbleiterbauelementen und ähnlichem Verwendung finden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines metallischen Verbundbands für die Fertigung von elektrischen Kontaktbauteilen, bei welchem ein Ausgangsband aus einem elektrisch leitfähigen Basiswerkstoff zunächst mit einer Schicht aus Zinn oder einer Zinnlegierung versehen, hierauf eine Schicht aus Silber abgeschieden und anschließend das Verbundband einer Wärmebehandlung unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zinnschicht schmelzflüssig und die Silberschicht galvanisch aufgebracht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zinnschicht und die Silberschicht galvanisch aufgebracht werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zinnschicht schmelzflüssig und die Silberschicht durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) aufgebracht werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zinnschicht und die Silberschicht durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) aufgebracht werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verbundband einer Diffusionsglühung unterzogen wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zinnschicht in einer Dicke zwischen 0,5 µm und 10,0 µm und die Silberschicht in einer Dicke zwischen 0,1 µm und 3,5 µm aufgebracht werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Basiswerkstoff Kupfer oder eine Kupferlegierung verwendet wird.

Claims

1. Method for production of a composite metallic strip for the manufacture of electrical contact components, in which a starting strip made of an electrically conducting base material is firstly provided with a coating of tin or a tin alloy, a coating of silver is deposited on this and then the composite strip is subjected to a heat treatment.
2. Method according to claim 1, **characterised in that** the tin coating is applied in a molten state and the silver coating is applied galvanically.

3. Method according to claim 1, **characterised in that** the tin coating and the silver coating are applied galvanically.
 4. Method according to claim 1, **characterised in that** the tin coating is applied in a molten state and the silver coating is applied by cathodic evaporation (sputtering).
 5. Method according to claim 1, **characterised in that** the tin coating and the silver coating are applied by cathodic evaporation (sputtering).
 6. Method according to one of claims 1 to 5, **characterised in that** the composite strip is subjected to homogenizing.
 7. Method according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** the tin coating is applied in a thickness of between 0.5 μm and 10.0 μm and the silver coating is applied in a thickness of between 0.1 μm and 3.5 μm .
 8. Method according to one of claims 1 to 7, **characterised in that** copper or a copper alloy is used as base material.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le ruban de liaison est soumis à un recuit de diffusion.
 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la couche d'étain est appliquée avec une épaisseur comprise entre 0,5 μm et 10,0 μm et la couche d'argent avec une épaisseur comprise entre 0,1 μm et 3,5 μm .
 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** comme matériau de base on utilise du cuivre ou un alliage de cuivre.

Revendications

1. Procédé de production d'un ruban métallique de liaison pour la fabrication d'éléments de construction électriques de contact, dans lequel un ruban de départ à base d'un matériau de base conducteur de l'électricité, en premier lieu est pourvu d'une couche à base d'étain ou d'un alliage d'étain, sur laquelle une couche d'argent est déposée et ensuite le ruban de liaison est soumis à un traitement thermique.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche d'étain est appliquée liquide de fusion et la couche d'argent est appliquée galvaniquement.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche d'étain et la couche d'argent sont appliquées galvaniquement.
4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche d'étain est appliquée liquide de fusion et la couche d'argent est appliquée par atomisation cathodique (crépitement).
5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**