



CH 690 029 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 690 029 A5

⑤① Int. Cl.⁷: B 32 B 015/02
C 23 C 014/24
B 23 K 001/00
G 04 B 037/08

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑫① Gesuchsnummer: 02880/95

⑫② Anmeldungsdatum: 11.10.1995

⑫④ Patent erteilt: 31.03.2000

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.2000

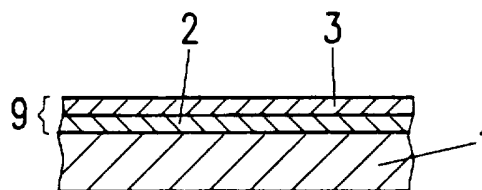
⑦③ Inhaber:
W. Blösch AG, Moosstrasse 78, 2540 Grenchen (CH)

⑦② Erfinder:
Kurt Schindler, Kirchstrasse 57, 2540 Grenchen (CH)

⑦④ Vertreter:
Ammann Patentanwälte AG Bern,
Schwarztorstrasse 31, 3001 Bern (CH)

⑤④ Schmelzbare Schicht aus mindestens zwei Lagen auf einem Substrat, insbesondere verwendbar zum Löten.

⑤⑦ Ein Lot wird als eine Schicht aus Lagen (2, 3) auf den zu verlötenden Teilen vorgesehen, wobei die Schicht (9) aus einzelnen Lagen (2, 3) der Komponenten des Lotes bestehen. Die Zusammensetzung der Lagen (2, 3) ist so gewählt, dass sie einem für das Löten geeigneten Eutektikum entsprechen. Insbesondere bestehen die Lagen (2, 3) jeweils aus einem reinen Metall, z.B. Gold und Nickel in einem Mengenverhältnis von ca. 82,5:17,5. Möglich sind jedoch auch Nichtmetallschichten, wobei diese insbesondere durch PVD-Verfahren hergestellt werden können, und Schichten aus Legierungen. Eine bevorzugte Anwendung liegt im gas- und flüssigkeitsdichten Verbinden von Uhrgehäuseteilen durch Hartlöten.



CH 690 029 A5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft schmelzbare Schichten gemäss Oberbegriff des Anspruchs 1.

Löten ist ein gängiges Verfahren zum Verbinden von Metallteilen. Insbesondere im Bereich der Uhren- und Schmuckindustrie wird Hartlöten in der Herstellung in grossem Ausmass verwendet. Zum Löten ist allgemein ein Lot notwendig, das bei einer tieferen Temperatur schmilzt als die zu verbindenden Materialien. Das Lot muss die zu verbindenden Oberflächen möglichst einwandfrei benetzen, insbesondere bei wasser- und/oder gasdichten Verbindungen (wasserdichte Uhren). In der Regel wird daher zusätzlich ein Flussmittel eingesetzt, das der Verhinderung oder Beseitigung störender Oberflächenschichten, z.B. Oxide, dient. Nach dem Löten verbleiben jedoch häufig Reste des Flussmittels, z.T. durch die hohen Temperaturen während des Lötens zersetzt, die mühsam entfernt werden müssen, soweit dies noch möglich ist.

Insbesondere in der Uhren- und Schmuckindustrie stellen Reste von Flussmittel und auch anhaftendes, überschüssiges Lot grosse Probleme dar und bewirken im Extremfall, dass das verlötete Objekt unbrauchbar wird. Wird daher eine möglichst geringe Lotmenge angestrebt, so besteht ein grosses Risiko, dass keine einwandfreie Lötverbindung ausgebildet wird, d.h., dass die verbundenen Flächen nicht ganzflächig vom Lot bedeckt sind. In der Folge sind mangelhafte Stabilität und Undichtigkeit zu beobachten. Besonders eklatant werden diese Probleme beim Hartlöten von Edelmetallen, da auch das Lot aus sehr edlem Material besteht, sodass sichtbare Lotreste nur schwer oder gar nicht entfernbar sind, ohne das Produkt zu beschädigen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Lot anzugeben, mit dem auf einfachere Art einwandfreie Lötverbindungen herstellbar sind.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Anwendung von Loten anzugeben, die das Auftreten von sichtbaren Lot- und/oder Flussmittelresten vermindert. Eine andere, bevorzugt ebenfalls zu lösende Aufgabe besteht darin, ein Lot korrosionsbeständig auszuführen, um die Menge an Flussmittel zu reduzieren oder ganz auf Flussmittel verzichten zu können.

Ein derartiges Lot wird in Anspruch 1 angegeben. Die weiteren Ansprüche nennen bevorzugte Ausbildungen der Erfindung, Verfahren zu ihrer Herstellung, Lötverfahren unter Verwendung dieses Lots und bevorzugte Anwendungen dieser Lötverfahren.

Neben der Verwendung für Weichlöten ist insbesondere die Anwendbarkeit der erfindungsgemässen Lotschicht für Hartlöten überraschend, also das Aufbringen der Komponenten des Hartlots als getrennte Schichten. Sie bietet daneben noch den Vorteil, dass, wenn die oberste Schicht aus einem edlen Material besteht, die darunter liegenden Schichten gegen Luft (Sauerstoff) und andere Umgebungseinflüsse abgeschirmt sind, wodurch Oxidations- und andere Korrosionsvorgänge während der

Lagerung und auch in der Aufheizphase vermieden werden. Auf Flussmittel kann dann oft vollständig verzichtet werden.

Die Erfindung wird weiter anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezug auf Figuren dargestellt, welche zeigen:

Fig. 1 einen Schnitt durch die erfindungsgemässe Lotschicht,

Fig. 2 die Anwendung der Erfindung zum Einlöten von Stellwellenführungshülsen in Uhrengehäusen,

Fig. 3 eine nicht massstäbliche Vergrösserung der Lötstelle von Fig. 2 während des Lötvorganges.

Das erfindungsgemässe Lot besteht im Wesentlichen aus einer Schicht, im Weiteren Lotschicht genannt, die auf dem Lötgut galvanisch und/oder nach einem PVD-Verfahren aufgebracht ist. Dabei kann es genügen, dass die Lotschicht nur auf der Oberfläche eines von zwei zu verbindenden Objekten vorhanden ist, was jedoch nicht ausschliesst, dass die Lotschicht auf beiden miteinander zu verlötenden Oberflächen vorhanden ist. Wie noch dargestellt wird, ist es insbesondere auch möglich, Kleinteile, die in einen grösseren Gegenstand eingelötet werden, an der gesamten Oberfläche mit der Lotschicht zu überziehen. Während des Lötens wird das geschmolzene Lot grösstenteils durch den Kapillareffekt in den Spalt der Lötstelle hineingezogen. Es verbleibt allenfalls ein dünner, jedoch gleichmässiger Belag von Lot, der in der Regel optisch unauffällig ist.

Fig. 1 zeigt in einer starken Vergrösserung die einfachste Form der erfindungsgemässen Lotschicht. Auf dem Substrat 1, d.h. dem Lötgut, befindet sich die Lotschicht in Form von zwei aufeinander folgenden Lagen 2 und 3 zweier verschiedener Elemente oder auch Legierungen daraus. Als Elemente kommen Metalle und auch Nichtmetalle, z.B. Si, P, B, in Frage. Die Bestandteile der beiden Lagen 2 und 3 sind fähig, ein Eutektikum zu bilden, das einen Schmelzpunkt bei den für das Löten üblichen Temperaturen hat, d.h. im Allgemeinen bei Temperaturen oberhalb von 450°C und unterhalb ca. 1000°C, jedenfalls jedoch deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Substrates 1. Im Fall von Weichlöten muss die Schmelztemperatur der Lotschicht unterhalb 450° liegen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass beim Erwärmen einer derartigen mehrlagigen Schicht 2, 3 beim Erhitzen über die entsprechende Schmelztemperatur des Eutektikums sich spontan die eutektische Schmelze ausbildet und dabei die beiden Metalle der Lagen 2, 3 ineinander in Lösung gehen. Da die Lagen 2, 3, die bevorzugt durch Galvanisieren aufgebracht werden, die jeweils untere Lage flächig dicht abdecken, treten in der Regel auch keine Benetzungsprobleme mehr auf, und ein Flussmittel wird unnötig.

Die bevorzugte Aufbringungsart durch Galvanisieren kann beispielsweise in jeweils einem reinen Bad für jeweils eine Lage 2, 3 mit Gleichstrom erfolgen. Gegebenenfalls kann statt der einfachen dargestellten Art auch durch mehrfachen Wechsel

zwischen den Bädern ein mehrlagiger Aufbau der Lotschicht erzielt werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Abscheidung aus einem gemischten Bad vorzunehmen, das die Metalle beider Lagen 2, 3 in galvanisch abscheidbarer Form enthält. Durch zeitliches Ändern der galvanischen Bedingungen, d.h. des Galvanisierstromes oder der -spannung, können ohne Badwechsel die Lagen 2, 3 der Lotschicht nacheinander abgeschieden werden. Dabei ist es in der Regel nötig, in relativ kurzen Zeitintervallen zwischen dem Ausbilden der einen Lage 2 und der anderen Lage 3 hin und her zu wechseln, wodurch sich eine Abfolge relativ dünner Lagen 2, 3 in der Lotschicht ergibt.

Es kann nötig sein, zwischen den Schichten 2, 3 und dem Lötgut 1 eine Haftschrift vorzusehen, um insbesondere eine gute Haftung der Lötverbindung nach dem Lötvorgang zu gewährleisten. Die Haftschrift kann am Lötvorgang beteiligt sein, d.h. mit den Schichten 2, 3 zumindest teilweise verschmelzen, oder daran vollständig unbeteiligt sein. Letzteres ist z.B. der Fall, wenn die Haftschrift einen höheren Schmelzpunkt als die Löttemperatur aufweist, und nicht Bestandteil der eutektischen Schmelze bilden kann.

Neben der galvanischen Abscheidung sind auch PVD-Verfahren anwendbar, insbesondere für das Abscheiden reiner Schichten nichtmetallischer Elemente. Z.B. eine Phosphor-Nickel-Legierung kann jedoch elektrochemisch abgeschieden werden.

Anwendbare galvanische Abscheidungsverfahren und PVD-Verfahren sind bekannt, z.B. aus B. Gaida, Einführung in die Galvanotechnik, Leuze Verlag, Saulgau 1988, und H. Frey, G. Kienel (Hrsg.), Dünnschichttechnologie, VDI-Verlag, Düsseldorf 1987.

Für die Lotschicht sind zum Löten von Weissgold (Goldlegierung, Goldanteil ca. 750%), rostfreiem Stahl (eisenhaltige Legierung, $\geq 60\%$ Eisen), und Titan oder Titanlegierungen mit hohem Titan-Anteil $\geq 75\%$, in Extremfällen auch bis herunter zu 60%, als Komponenten Gold und Nickel in einem Verhältnis von etwa 7:3 (Eutektikum: Au:Ni = 82.5:17.5) verwendbar. Die angegebenen Mengenverhältnisse, die wie in der ganzen Beschreibung als Massenverhältnisse zu verstehen sind, können in gewissem Masse von dem exakten Mengenverhältnis des eutektischen Gemisches abweichen. Als Faustregel für die maximale Abweichung kann ein Wert von 10% dienen. Für die angegebene Anwendung ist jedenfalls ein Schmelzpunkt der Lotschicht von unter 1000°C zu gewährleisten.

Wird die angegebene Gold-Nickel-Schicht auf Edelstahl aufgebracht, ist vorzugsweise auf das Substrat (Edelstahl) zunächst eine Goldhaftschrift aus einem stark sauren Elektrolyt (pH < 1) aufzugalvanisieren. Andere Haftschriften sind denkbar, in der Regel muss jedoch die galvanische Abscheidung aus einem stark sauren Bad erfolgen. Auch das Aufbringen mit PVD-Techniken ist möglich, wodurch auch nicht leitende Substrate beschichtbar sind. Beispiele sind Chrom oder Titan als Haftschrift auf Glas, Keramik oder Saphir.

Andere Metallkombinationen, die in Form der er-

findungsgemässen Lotschicht für das Löten einsetzbar sind, sind z.B.: Mangan und Kupfer mit einem Kupferanteil von ca. 65% und einer Schmelztemperatur um 870°C; Kupfer und Silber in einem Massenverhältnis von Cu:Ag = 28:72 und einer Schmelztemperatur von etwa 780°C;

Gold und Silizium mit einem Massenverhältnis Au:Si = 94:4, bevorzugt 96.4:3.6, Schmelztemperatur etwa 370°C; oder Schichten der Legierungen Au:Cu:Sn = 79:17:4 und Cu:Sn = 55:45, die sich zu einer Legierung der Zusammensetzung Au:Cu:Sn:Cd = 62-75:19-25:3-9:3-4 verbinden, welche im angegebenen Zusammensetzungsbereich eine relativ flache Liquiduskurve aufweist (Schmelzen bei Temperaturen von 800 bis 850°C).

Fig. 2 zeigt eine der bevorzugten Anwendungen der erfindungsgemässen Lotschicht: Das Einlöten der Führungshülse 5 einer Stellwelle 6 einer Uhr in ein Uhrengehäuse 7 in der Regel durch Hartlöten. Diese Lötverbindung 8 muss bei wasserdichten Uhren einerseits dicht, d.h. flüssigkeits- und gasdicht, sein, wozu der Spalt 8 zuverlässig von dem geschmolzenen und erstarrten Lot verschlossen sein muss, und andererseits dürfen aussen an der Uhr keine Lötreste (Lotperlen) sichtbar sein.

Fig. 3 veranschaulicht in einer stark vergrösserten Darstellung das Verhalten der geschmolzenen Lotschicht 9 während des Lötvorganges. Die (eutektische) Schmelze 9 wird unter der Wirkung von Kapillarkräften in den Lötspalt hineingezogen, wobei einerseits dieser zuverlässig mit dem Lot aufgefüllt und andererseits das Lot von den aus dem Gehäuse hervorstehenden Partien der Hülse 5 abgezogen wird. Nach dem Abkühlen verbleibt somit höchstens ein dünner, jedoch homogener Belag der Lotschicht, die optisch unauffällig ist. Jedenfalls ist die Lötstelle dicht verschlossen.

Im beschriebenen Beispiel, in dem nur die Hülse 5 mit einer Lotschicht versehen war, ist es in der Regel nötig, auf übliche Art die zu verlötende Oberfläche 10 des Uhrengehäuses vorzubehandeln, insbesondere von Oxidresten und anderen Verschmutzungen zu befreien, um eine optimale Benetzung durch die Lotschicht zu erreichen.

Weitere Anwendungen der Lotschicht ergeben sich zwanglos überall dort, wo bereits bisher (Hart-) Lötvorgänge nötig waren. Beispiele sind das Einlöten der Stifte in die Verbindungshülsen der Glieder von Gliederarmbändern und das Einlöten der sogenannten Cornes, d.h. der Halterungen für Uhrenbänder am Uhrengehäuse, in Sacklöcher am Uhrengehäuse.

Patentansprüche

1. Schmelzbare Schicht auf einem Substrat (1), dadurch gekennzeichnet, dass sich die Schicht (9) aus mindestens zwei Lagen (2, 3) verschiedener Elemente und/oder Legierungen zusammensetzt, die fähig sind, eine eutektische Schmelze zu bilden.

2. Schicht gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die eutektische Schmelze aus den Bestandteilen der Lotschicht (9) als Lot bei einem Lötvorgang des Substrats (1) verwendbar ist.

3. Schicht gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch

gekennzeichnet, dass sich die Schicht (9) aus einer Vielzahl Lagen von Elementen und/oder Legierungen zusammensetzt, wobei immer Lagen (2, 3) verschiedener Elemente und/oder Legierungen aufeinander folgen.

4. Schicht gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Schicht (9) die Elemente und/oder Legierungen in einem Mengenverhältnis vorliegen, der näherungsweise dem eutektischen Mischungsverhältnis entspricht.

5. Schicht gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Dicke von 1 bis 20 Mikrometer.

6. Schicht gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Lagen aus den Bestandteilen einer der folgenden eutektischen Schmelzen besteht:

- Gold und Nickel;
- Mangan und Kupfer;
- Kupfer und Silber;
- Gold und Silizium; und
- Gold, Kupfer, Zinn und Cadmium mit den Lagen aus den Legierungen Kupfer/Zinn und Gold/Kupfer/Cadmium mit den ungefähren Zusammensetzungen $\text{Cu:Sn} \approx 55:45$ und $\text{Au:Cu:Cd} \approx 79:17:4$.

7. Verfahren zur Herstellung der Schicht (9) auf einem Substrat (1) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Lage (2, 3) jeweils aus einem eigenen Bad für ein bestimmtes Metall galvanisch abgeschieden wird.

8. Verfahren zur Herstellung der Schicht (9) auf einem Substrat (1) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle der Schicht galvanisch aufeinander abgeschieden werden, wobei mindestens zwei aus verschiedenen Metallen bestehende Lagen (2, 3) in einem gemischten Bad hergestellt werden, in dem der Galvanisierstrom und/oder die Galvanisierspannung so gesteuert wird, dass abwechselnd die eine und die andere Lage (2, 3) ausgebildet wird.

9. Verfahren zur Herstellung der Schicht (9) auf einem Substrat (1) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Lage (2, 3) mittels eines PVD-Verfahrens (Physical vapor deposition) aufgebracht wird.

10. Lötverfahren für metallische Objekte (1), von denen mindestens eine Schicht (9) zumindest an der Lötverbindungsfläche gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 aufweist, wobei die Objekte an der Lötverbindungsfläche über die Schmelztemperatur des Eutektikums aus den Bestandteilen der Löt-schicht (9) erhitzt werden, um die eutektische Schmelze der Schicht (9) auszubilden.

11. Anwendung des Verfahrens gemäss Anspruch 10 zum Verbinden von metallischen und/oder nichtmetallischen Objekten durch Löten, insbesondere solchen bestehend im Wesentlichen aus Gold, Stahl, rostfreiem Stahl, Titan, Legierungen mit einem Hauptanteil von Titan, Keramik, Edelstein, Glas.

12. Anwendung des Verfahrens gemäss Anspruch 10 in der Fertigung von Uhren, insbesondere von Uhrengehäusen, Uhrenarmbändern und Uhrenwerken.

13. Anwendung des Verfahrens gemäss Anspruch 10 für die Herstellung zusammengesetzter Metallobjekte, insbesondere solchen aus Edelmetallen und/oder rostfreiem Stahl.

14. Anwendung des Verfahrens gemäss Anspruch 10, zur Bildung von flüssigkeits- oder gasdichten Lötverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine gebildete Lötverbindung flüssigkeits- und/oder gasdicht ist.

FIG. 1

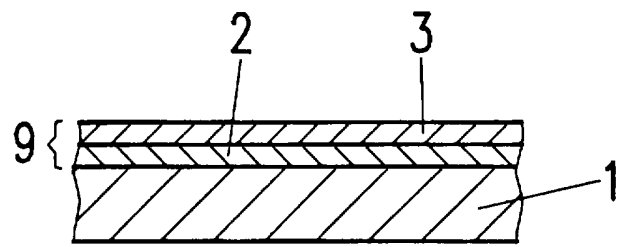


FIG. 2

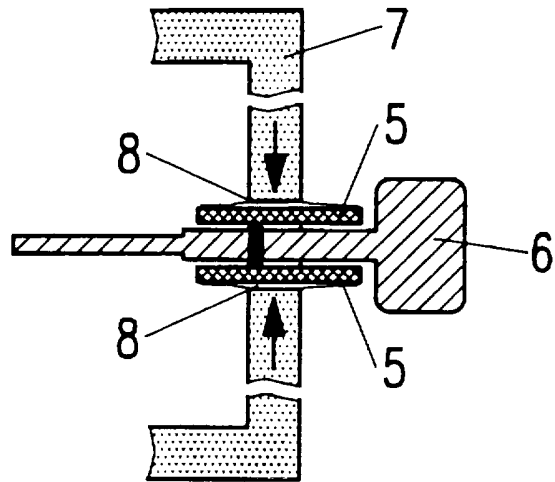


FIG. 3

