



(19) Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: AT 393 697 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2264/87

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : C22C 9/00  
C22F 1/08

(22) Anmeldetag: 8. 9.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1991

(45) Ausgabetag: 25.11.1991

(30) Priorität:

11. 9.1986 IT 48445-A/86 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1 0175183

(73) Patentinhaber:

EUROPA METALLI - LMI S.P.A.  
I-50121 FLORENZ (IT).

## (54) VERBESSERTE METALLEGIERUNG AUF KUPFERBASIS, INSbesondere FÜR DEN BAU ELEKTRONISCHER BAUTEILE

(57) Beschrieben wird eine neue Legierung auf Kupferbasis, deren Haupteigenschaft darin liegt, daß sie zwei verschiedene Alterungs-Härtungs-Temperaturintervalle besitzt, entsprechend denen signifikant verschiedene elektrische und mechanische charakteristische Eigenschaften von einer Legierung mit den gleichen Zusammensetzung erhalten werden können. Die Legierung besteht in Gewichtsteilen aus 0,05 bis 1% Mg, 0,03 bis 0,9% P und 0,002 bis 0,04% Ca, wobei der Rest Kupfer ist, mit gegebenenfalls sehr kleinen Zusätzen anderer Legierungselementen wie Sn, Zr, Ag, Mn und Li. Die neue Legierung ist insbesondere für den Bau von elektronischen Bauteilen geeignet.

AT 393 697 B

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Legierung auf Kupferbasis, die mehr als 90 Gew.-% Kupfer enthält, die insbesondere dank ihrer mechanischen und elektrischen charakteristischen Eigenschaften für den Bau von Bauteilen für die elektronische Industrie geeignet ist.

Es ist bekannt, daß zahlreiche elektronische Bauteile, die sowohl mechanisch als auch thermisch stark beansprucht werden, wie Teile von Schaltern, "Leitungsrahmen" (das heißt den Rahmen, die die Halbleiterplatten tragen, die Mikroprozessoren und/oder Speicherelemente bilden), Serienbusenden-Trägerplatten, Thermostatkontakte und dergleichen unter Verwendung von Legierungen hergestellt werden müssen, die gleichzeitig hohes Dehnvermögen oder hohe Duktilität, hohe Haltbarkeit und mechanische Festigkeit und hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit besitzen müssen. Heute gibt es auf dem Markt sehr viele Legierungen auf Kupferbasis, die jedoch alle den Nachteil aufweisen, daß sie nur einem spezifischen Anwendungsgebiet angepaßt sind, für das sie als geeignet entwickelt worden sind, und demzufolge ist jede einzelne nur für den Bau von einer oder von wenigen der oben angeführten Bauteile geeignet, was keineswegs zufriedenstellend ist. Darüber hinaus enthält eine große Anzahl derartiger Legierungen Cadmium, so daß ihre Herstellung mit schwerer Umweltverschmutzung verbunden ist. Auch ist die Mehrzahl derartiger Legierungen teuer, entweder wegen der besonders seltenen verwendeten Elementen oder vor allem wegen der schwierigen Verfahren um diese zu gewinnen, die eine genaue Desoxydation erfordern, die vorzugsweise mittels genauer Proportionierung von besonderen Desoxydationsbestandteilen durchgeführt wird. Es ist in der Tat bekannt, daß sehr kleine Prozentsätze von Sauerstoff die thermische und elektrische Leitfähigkeit derartiger Legierungen drastisch senken und vor allem ihr Verlöten aufgrund von Reaktionen, die zu Wasserstoff-Versprödung führen, unmöglich machen. Es ist auch bekannt, daß andererseits die Zugabe von desoxydierenden Elementen mit einer hohen Affinität für Sauerstoff, wie z. B. Phosphor, das Problem der ganz genauen Proportionierung des Gehaltes derselben in Abhängigkeit von dem vorausgesagten Sauerstoffgehalt beinhaltet, wenn eine drastische Senkung der Leitfähigkeit durch Bildung fester Lösungen und/oder Phosphaten vermieden werden muß. In dem US-Patent Nr. 3 677 745 wird dieses letztere Problem auf eine wirtschaftliche Weise durch die Zugabe kleiner Prozentsätze Magnesium zu der Legierung gelöst. Dieses Element verbindet sich mit dem überschüssigen Phosphor, wobei eine intermetallische Verbindung gebildet wird. Dies begrenzt drastisch die Menge an freiem P und/oder Mg in der Matrix und vermeidet deshalb einen Abfall der Leitfähigkeit selbst in Anwesenheit von ungenauen Anteilen an P. Weiterhin bewirkt die intermetallische Verbindung, die sich bildet, daß die Legierung der Altershärtung durch Ausscheidungshärtung unterliegt, die ihre mechanischen charakteristischen Eigenschaften verbessert. Die Legierung, die Gegenstand des genannten US-Patentes ist, verschiebt jedoch das Problem der genauen Proportionierung von dem P zu dem Mg mit dem einzigen Vorteil, daß die Grenzen, zwischen denen der Anteil von Magnesium in bezug auf das stöchiometrische Verhältnis variieren kann, ohne daß die Leitfähigkeit ungünstig beeinflußt wird, sehr viel weiter als diejenigen von dem P sind und noch stärker erweitert werden können, indem zu der Legierung auch Silber (bis zu 0,2 %) oder Cadmium (bis zu 2 %) hinzugegeben wird. Diese weiteren Zugaben, die immer in Legierungen vorhanden sind, die kommerziell auf der Basis des Patentes hergestellt werden, beinhalten offensichtlich die Nachteile hoher Kosten für Primärmaterialien und des vorstehend erwähnten Risikos der Verschmutzung. Weiterhin lösen Legierungen gemäß dem US-Patent Nr. 3 677 745 nicht das technische Problem, eine Legierung zur Verfügung zu stellen, die verschiedenen Einsatzzwecken auf dem Gebiet elektronischer Bauteile angepaßt ist. Aus diesem Grunde müssen Anwender von heutzutage bekannten Legierungen für jeden Typ eines herzustellenden Bauteils (Leitungsrahmens, Kontaktes usw.) dafür sorgen, daß eine Legierung mit besonderer chemischer Zusammensetzung, die von derjenigen der für andere Bauteile verwendeten Legierungen verschieden ist, vorrätig ist. Dies bringt offensichtlich die Unmöglichkeit, in wirtschaftlichem Maßstab zu arbeiten, mit sich und macht das Management für Produktion und Lagerhaltung kompliziert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist nun die Schaffung einer neuen Metallegierung auf Kupferbasis mit charakteristischen Eigenschaften für Leitfähigkeit und mechanische Festigkeit, die entsprechend den Erfordernissen des Benutzers bei der gleichen Zusammensetzung innerhalb Grenzen variabel sind, die so ausreichend hoch sind, daß Erfordernisse erfüllt werden, die heute nur durch Legierungen mit verschiedenen Zusammensetzungen erfüllt werden, und die gleichzeitig Maximalwerte für mechanische Festigkeit und Leitfähigkeit aufweisen, die für die elektronischen Anwendungen ausreichend sind, und hohe Dehnbarkeit oder Duktilität und Lötfähigkeit besitzen, mit geringen Kosten und sehr leicht herstellbar sind und bei denen kein Cadmium verwendet wird.

Diese Aufgabe wird durch die Erfindung dadurch gelöst, daß durch sie eine Metallegierung auf Kupferbasis mit mehr als 90 Gew.-% Kupfer insbesondere für den Bau von elektronischen Bauteilen geschaffen wird, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie in Gewichtsteilen von 0,05 bis 1 % Magnesium, von 0,03 bis 0,9 % Phosphor und von 0,002 bis 0,04 % Calcium enthält, wobei der Rest Kupfer, einschließlich möglicher Verunreinigungen ist und wobei das Gewichtsverhältnis zwischen Magnesium und Phosphor, die in der Legierung vorhanden sind, zwischen 1 und 5 liegt und in Kombination das Gewichtsverhältnis zwischen Magnesium und Calcium, die in der Legierung enthalten sind, zwischen 5 und 50 liegt.

Eine Legierung mit einer Zusammensetzung, die innerhalb dieser Grenzen liegt, besitzt, wie experimentell gefunden wurde, tatsächlich hohe Werte für thermische und elektrische Leitfähigkeit, hohe mechanische Festigkeit, die durch optimale Kombinationen von Beständigkeit gegen Bruch und Fließen unter Spannung sowie Härte verliehen wird, hohe Deformierbarkeit, exzellentes Verhalten bei Hitze, Fehlen von Sprödigkeit, Immunität

gegen Spannungskorrosion und Wasserstoffversprödung, gute Lötfähigkeit und Fähigkeit, für Wärmebehandlungen geeignet zu sein zur Erzeugung von Segregation oder Entmischung an den Kornkanten fein verteilter intermetallischer Verbindungen, so daß die Legierung durch Alterungs-Härtung gehärtet werden kann. Erstaunlicherweise besitzt solch eine Legierung darüber hinaus die unübliche Eigenschaft, zwei verschiedene Ausscheidungs- oder Präzipitationstemperaturintervalle zu haben, entsprechend denen die Legierung bei absolut identischer chemischer Zusammensetzung der Legierungselemente vollständig verschiedene mechanische und Leitfähigkeitcharakteristiken aufweist. Bei im wesentlichen der gleichen Leitfähigkeit (d. h. innerhalb enger Variationsintervalle derselben) besitzt die Legierung gemäß der Erfindung darüber hinaus in den beiden verschiedenen physikalischen Zuständen, die auf die Alterungs-Härtungsbehandlung entsprechend mit einem oder dem anderen der Ausscheidungstemperaturintervalle jeweils folgen, die Fähigkeit, ihre mechanischen Charakteristiken über einen weiten Bereich in Abhängigkeit von ihrem Zustand der Bearbeitungshärtung zu variieren, der nach dem Walzen oder Kaltziehen mit verschiedenen Graden des Prozentsatzes der Reduktion des Querschnittes folgt.

Die Legierung gemäß der Erfindung ist deshalb eine Metalllegierung, die eine Matrix auf Kupferbasis mit fakultativen Beimischungen von Sn, Zr, Ag, Mn und Li besitzt, die in der Legierung in Gewichtsprozentsätzen von mehr als 99 % vorhanden ist, und eine neue Kombination von Legierungselementen, die von Magnesium (Mg), Phosphor (P) und Calcium (Ca) gebildet werden, in solchen speziellen Anteilen enthält, daß sie auf solch eine Weise miteinander wechselwirken können, daß zwischen ihnen und mit dem Kupfer binäre, tertiäre und quaternäre (quartäre) intermetallische Verbindungen gebildet werden können, wobei die Möglichkeit der Existenz dieser letzteren zum ersten Mal durch die vorliegende Erfindung ans Licht gebracht wurde. Die Legierung enthält vorteilhafterweise auch Zinn in Gewichts-Prozentsätzen, die zwischen etwa 0,03 % und 0,15 % variieren können und vorzugsweise nahe der oberen Grenze liegen, und kann weiterhin neben den unvermeidlichen Spuren verschiedener Elemente, insbesondere Eisen, die jedoch ungefährliche Verunreinigungen bilden, kleine Mengen an Silber und/oder Zirkon, in jeweiligen Prozentsätzen von der Größenordnung von 0,01 bis 0,05 bzw. 0,01 bis 0,06 Gewichtsprozent, für den Zweck der Erhöhung der Ausheiztemperatur und kleine Mengen (nicht größer als 0,01 Gew.-%) Lithium und/oder Mangan, die als Entschwefelungselemente verwendet werden, enthalten. Die Legierung gemäß einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung besitzt eine gewichtsmäßige nominelle Zusammensetzung, die aus 0,22 % Mg, 0,20 % P, 0,01 % Ca und 0,10 % Sn, wobei der Rest Cu ist, einschließlich möglicher Verunreinigungen, gebildet wird. Die Prozentsätze der genannten Legierungselemente können innerhalb relativ weiter Grenzen variieren, ohne daß die vorstehend beschriebenen neuen Charakteristiken der Legierung verändert werden, und spezieller kann das Magnesium zwischen 0,05 und 1 Gew.-% variieren, der Phosphor kann zwischen 0,03 und 0,90 Gew.-% variieren, und das Calcium kann zwischen 0,002 und 0,040 Gew.-% variieren, während das Zinn zwischen den Grenzen variieren kann, die bereits erklärt wurden, beträgt jedoch vorzugsweise niemals weniger als 0,08 Gew.-%. Obgleich die vorstehend beschriebenen neuen und vorteilhaften Charakteristiken der Legierung gemäß der Erfindung auch ohne das Einführen des Zinns erreichbar sind, so daß sich die Erfindung im wesentlichen auf eine quaternäre Legierung Cu-Mg-P-Ca bezieht, müssen auch pentanäre oder Fünfer-Legierungen Cu-Mg-P-Ca-Sn als ein Teil der Erfindung angesehen werden, da überraschenderweise gefunden wurde, daß das Zinn nicht nur die Heiß-Fließfähigkeit und Gießfähigkeit der Legierung der Erfindung beträchtlich erhöht, sondern auch direkt an der Bildung der intermetallischen Verbindungen teilnehmen kann, von denen die überlegenen Charakteristiken derselben abhängen. Diese letzteren werden durch das Zinn verbessert, und der Bereich der möglichen Variation in den Anteilen der Legierungselemente, insbesondere des deoxydierenden Phosphors und des deporphosorierenden Calciums, wird in bezug auf die quaternäre Grundlegierung, die frei von Zinn ist, erhöht.

Die Legierung gemäß der Erfindung geht auf Untersuchungen ausgehend von dem US-Patent Nr. 3 677 745, von den tertiären Zustandsdiagrammen von Cu-Mg-Sn und Cu-Mg-Ca-Legierungen, die auf der Basis der Studien von Bruzzone (Less-Common Metals, 1971, 25, 361) und von Venturello und Fornaseri (Met. Ital., 1937, 29, 213) und der Studien von W. THURY (Metall, 1961, Band 15, Nov. S. 1079-1081) entwickelt wurden zurück, die gezeigt haben, wie Kupfer durch Zugaben von Phosphor deoxydiert werden kann, ohne daß die Leitfähigkeit beeinflußt wird, durch die Eliminierung des überschüssigen Phosphors mit Zugaben von Calcium, das sich mit dem Phosphor verbindet, um Calciumphosphat zu liefern, welches die Leitfähigkeit nicht verringert. Auf der Grundlage dieses Standes der Technik wurde, ermutigt durch die theoretische Möglichkeit, daß Ca und Sn intermetallische Verbindungen mit Mg und Cu bilden können, versucht, Kupferlegierungen mit einer hohen Festigkeit und Leitfähigkeit und guter Verarbeitbarkeit herzustellen mittels der Zugabe von Mg und/oder Sn zu Kupfer, das vorher nach dem Verfahren von THURY über die Zugabe von P und Ca deoxydiert worden war, in der Hoffnung, daß eines oder beide der Legierungselemente in der Lage sein würde, sich mit dem gegebenenfalls vorhandenen Überschuß von Calcium zu verbinden, um intermetallische Verbindungen mit ihm oder mit dem Kupfer der Matrix zu bilden. Es bestand die Hoffnung, auf diese Weise die entstehende Legierung zum Härteln durch Alterungs-Härtung fähig zu machen, um auf diese Weise einen Anstieg in der mechanischen Festigkeit zu erhalten, und es bestand gleichzeitig die Hoffnung, das Problem der Proportionierung der deoxydierenden Elemente zu lösen, ohne daß edle Legierungsmetalle wie Silber verwendet werden mußten. Begrenzt auf diesen letzteren Aspekt, war der Deoxydierungsmechanismus, der in dem US-Patent 3 677 745 durch P und Mg bewirkt wurde, in der Tat deshalb nicht zufriedenstellend, wie bereits ausgedrückt wurde, weil das Problem der

Überwachung der Proportionierung der deoxydierenden Mittel nicht gelöst wurde, sondern nur weniger schwerwiegend gemacht worden war, insbesondere in Anwesenheit von Silber in der Legierung. Andererseits erschien die Verwendung von Ca anstelle von Mg als Entphosphorisierungsmittel in bezug auf den restlichen P nach der Deoxydation schon für sich vorteilhafter in bezug auf die Beibehaltung einer hohen Leitfähigkeit und bot in jedem Fall die weitere theoretische Möglichkeit der Kombination der zwei Verfahren durch die Eliminierung der Rückstände oder Reste bei einer Zugabe von Mg, was die gleichen Vorteile bieten konnte, die in dem besagten US-Patent durch die Zugabe von Silber oder Cadmium geboten wurden. Experimentelle Tests haben andererseits gezeigt, daß nicht nur die erwarteten Ergebnisse erhalten worden waren, sondern daß die Wechselwirkung zwischen den Legierungselementen viel stärker als erwartet war und vor der Ausscheidungsbehandlung, oder eher schon bei Verfestigung der Legierung nach dem Schmelzen, vorausgesetzt, daß gewisse Verhältnisse zwischen den Bestandteilen der Legierung eingehalten wurden, die Bildung von gänzlich unerwarteten und völlig unvorhersehbaren intermetallischen Verbindungen mit sich brachte, wie beispielsweise eine quaternäre CuMgPCa-Verbindung, die durch Elektronenmikroskop in Transmission nachgewiesen werden konnte und die Dimensionen von der Größenordnung von 0,4 bis 0,5 µm besaß; neben derartigen Verbindungen wurden auch submikroskopische Teilchen von CuP, CuPMg, PCa und CuMg, die in der Metallmatrix mit einem Abtast-Elektronenmikroskop (Scanning-Elektronenmikroskop) mit einer Vergrößerung von 6 bis 9000 nachgewiesen wurden, festgestellt. Neben dem Vorhandensein dieser intermetallischen Verbindungen vor der Alterungs-Härtungs-Behandlung wurde gefunden, daß ein überraschendes Verhalten der Legierung vorhanden war, das vollkommen neu und unerwartet war, d. h., daß diese zwei Alterungs-Härtungs-Temperaturen oder eher Temperaturintervalle besaß, die voneinander verschieden waren. Im wesentlichen wurde erkannt, daß es diese Legierung in Anwesenheit derartiger unerwarteter Verbindungen aufgrund der besonderen Zusammensetzung der Legierung zuließ, daß sie nicht nur einer sondern zwei verschiedenen Alterungs-Härtungs-Behandlungen bei verschiedenen Temperaturen unterworfen werden konnte, die zur Folge hatten, daß die Legierung völlig verschiedene Endcharakteristiken annahm, während sie die gleiche Anfangszusammensetzung besaß. Solch ein vollständig neues und überraschendes Verhalten in einer Legierung auf Kupferbasis macht es möglich, mit hoher Wirtschaftlichkeit im großen Maßstab, insbesondere in der Industrie der elektronischen Bauteile zu arbeiten. In der Tat ist die Legierung der Erfindung dank dieser charakteristischen Eigenschaft von sich aus in der Lage, Erfordernisse zu befriedigen, die sogar sehr verschieden voneinander sind, einfach, indem sie einer unterschiedlichen Wärmebehandlung unterworfen wird, eine Behandlung, die wegen ihrer Einfachheit selbst bei dem Endverbraucher durchgeführt werden kann, der deshalb Rohelemente, die noch nicht alterungsgehärtet sind, lagern und speichern kann und in Abhängigkeit von den variierenden Erfordernissen an diesen eine künstliche Alterungs-Härtung bei verschiedenen Temperaturen und eine nachfolgende kalte, mehr oder weniger erzwungene Deformationsbearbeitung auf solch eine Weise durchführen kann, daß ein Endprodukt mit den gewünschten charakteristischen Eigenschaften erhalten wird, und zwar je nach Bedarf von Zeit zu Zeit, wobei dies etwas ist, was bisher nur durch Verwendung verschiedener Legierungen mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen erreichbar war, wobei diese verschiedenen Legierungen für den Endzweck absolut nicht untereinander austauschbar waren.

Dieses fundamentale Ergebnis der Erfindung wird nicht nur durch die Realisierung einer Kupferlegierung mit dem vorstehend beschriebenen Gehalt an Mg, P und Ca erreicht, sondern auch indem dafür gesorgt wird, daß die Verhältnisse zwischen diesen Legierungselementen innerhalb bestimmter Grenzen bleiben, jenseits derer die Legierung ihre besonderen charakteristischen Eigenschaften verliert. Insbesondere muß das Gewichtsverhältnis zwischen dem Magnesiumgehalt und dem Phosphorgehalt in der Legierung zwischen 1 und 5 liegen, und gleichzeitig mit dem Beachten dieses primären Verhältnisses muß das Gewichtsverhältnis zwischen dem Magnesiumgehalt und dem Calciumgehalt in der Legierung zwischen 5 und 50 liegen. Die verbesserten Ergebnisse werden mit einem Gehalt an Calcium in der Legierung erhalten, der zwischen 0,002 und 0,02 Gew.-% liegt, und mit einem Mg/P-Gewichtsverhältnis, das zwischen 1 und 3 liegt, in Kombination mit einem Gewichtsverhältnis von Mg/Ca, das zwischen 10 und 20 liegt. Es wird angenommen, daß diese Grenzen der Notwendigkeit entsprechen, innerhalb der Legierung besondere stöchiometrische Verhältnisse zwischen den Bestandteilen festzulegen, entsprechend denen, und nur mit denen, die zuerst diskutierten quaternären intermetallischen Verbindungen gebildet werden, die, wie angenommen wird, bestimmen, ob der Legierung die Fähigkeit verliehen worden ist, verschiedene mechanische charakteristische Eigenschaften entsprechend verschiedenen Alterungs-Härtungs-Temperaturen anzunehmen. Das Vorhandensein von CaP, CuMg und CuP vor der Ausscheidung ist in der Tat normal, während das Vorhandensein von CuMgP und CuCaMgP völlig unerwartet ist, und es kann angenommen werden, daß es einer partiellen Ausscheidung zuzuschreiben ist, die bereits während der Heißbearbeitung aufgetreten ist. Demzufolge ist es gerechtfertigt anzunehmen, daß während der Ausscheidung, die beim Alterungs-Härten stattfindet, das CaP mit CuMg reagiert, um CuCaMgP fein dispergiert an den Kanten der Körner zu liefern.

Im übrigen wird die Kupferlegierung gemäß der Erfindung auf eine herkömmliche Weise mittels Schmelzen und nachfolgendem Gießen hergestellt, dann die verfestigte Legierung mittels Heißwalzen oder Heiß-Extrudieren bei einer Temperatur, die zwischen 860 und 890 °C liegt, bearbeitet und daraufhin die Legierung mittels Kaltwalzen oder Kaltziehen bearbeitet, um eine Reduktion des Querschnitts zu erhalten, der zwischen 50 % und 80 % liegt. Dann wird künstliches Alterungs-Härten der Legierung mittels einer Ausscheidungswärmebehandlung

oder Vergütung durchgeführt, die im Gegensatz zu den Verfahren der Herstellung, die für herkömmliche Legierungen angewendet wurden, darin besteht, daß die Legierung über eine ausreichende Zeit (1 oder 2 Stunden) bei einer Temperatur gehalten wird, die innerhalb eines ausgewählten Intervallies liegt, und zwar entweder zwischen 365 bis 380 °C oder zwischen 415 bis 425 °C entsprechend der Abhängigkeit davon, ob es gewünscht wird, verbesserte mechanische oder elektrische charakteristische Eigenschaften zu erhalten.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, wobei auch auf die beigelegten Zeichnungen bezug genommen wird. In den Zeichnungen zeigen:

Figur 1 eine Erläuterung des Verhaltens der Legierung gemäß der Erfindung, wenn diese heiß ist, und

Figur 2 ein Vergleichsdiagramm für die Leistungsfähigkeit der Legierung gemäß der Erfindung und derjenigen von verschiedenen kommerziellen Legierungen für elektronische Bauteile.

#### Beispiel I

In einem Gas-Tiegelofen mit einem Schmelziegel vom Siliziumcarbid-Typ und mit einer Kapazität von etwa 100 kg wurden experimentelle Schmelzen mit Beschickungen von 70 kg 99,9 ETP Kupfer hergestellt, die unter einem bedeckenden Flußmittel aus Borax geschmolzen wurden, worauf nachfolgendes Gießen in wassergekühlte Blockformen mit einem Durchmesser von 220 mm folgte. Danach wurden sie durch die Zugabe von 1,1 kg Kupferphosphat (85 Gew.-% Cu und 15 Gew.-% P), das mittels eines Werkzeugs auf den Boden des Tiegels gebracht wurde, entoxydiert, und dann wurden 2 Hectogramm (hg) Mg und 7 g Ca hinzugegeben. Nachdem Proben für Analysen entnommen worden waren, wurde das Gießen in Blockformen fortgeführt und nachfolgend Heißwalzen (im folgenden als "HR" von englisch: hot rolling abgekürzt) der Gußblöcke bis herab zu einer Dicke von 11 mm durchgeführt, wobei bei einer Temperatur gearbeitet wurde, die zwischen 860 und 890 °C lag. Nach dem Mahlen oder "Schälen" der so erhaltenen Gußblöcke, um die oxydierte Schicht zu entfernen, wurden diese verschiedenen Arbeitszyklen unterworfen, die ein Kaltwalzen (im folgenden als "CR" von englisch: cold rolling abgekürzt), das auf solch eine Weise durchgeführt wurde, daß eine Reduktion des Querschnitts bewirkt wurde, die zwischen 50 % und 80 % lag, und eine mögliche künstliche Alterungs-Härtungs-Wärmebehandlung, die darin bestand, daß die Blöcke über eine bestimmte Zeitdauer bei einer Temperatur gehalten wurden, die zwischen 365 und 425 °C lag, umfaßten. Die so erhaltenen Gußblöcke wurden schließlich Härte-Tests (Vickers-Verfahren 100 g/30 Zoll) und Standard-Leitfähigkeits-Tests entsprechend den IACS (International Annealed Copper Standard)-Regeln unterworfen, wobei die Leitfähigkeit als ein Prozentsatz von derjenigen des IACS-Teststreifens bei 20 °C ausgedrückt wird, der bekanntlich einen spezifischen Widerstand von 1,7241 Micro Ohm · cm besitzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I aufgetragen und zeigen die Kapazität der Legierung an, bei der gleichen chemischen Zusammensetzung verschiedene physikalische und mechanische Charakteristiken entsprechend dem Typ der Behandlung anzunehmen. Die erhaltenen Ergebnisse für die Kapazität der Legierung, dem Erweichen zu widerstehen, wenn sie heiß ist (Vickers-Micro-Härte nach 1 Stunde bei den verschiedenen Temperaturen) sind in Figur 1 aufgetragen.

Tabelle I

40

	Bearbeitung	Elektrische Leitfähigkeit % IACS	Härte HV
45	HR	60	70-90
	HR + CR 67 %	56	130-150
	HR + CR 67 % + 365 °C x 1 h	68	155
	HR + CR 67 % + 380 °C x 1 h	71	155
50	HR + CR 67 % + 400 °C x 1 h	78	96,5
	HR + CR 67 % + 415 °C x 1 h	81	88
	HR + CR 67 % + 425 °C x 1 h	81	87,6
	HR + CR 67 % + 435 °C x 1 h	81	86,7
	HR + CR 67 % + 450 °C x 1 h	81	84,6
55	HR + CR 85 %	52	160-170
	HR + CR 85 % + 415 °C x 2 h	80	92
	HR + CR 85 % + 425 °C x 2 h	82	90

60

Beispiel II

Mit einem Arbeitsvorgehen wie in Beispiel I, jedoch in einem industriellen Induktionsofen mit einer Kapazität von 4 Tonnen, der mit einer halbkontinuierlichen Gießeinrichtung verbunden war und durch proportionales Anpassen der Mengen von Kupfer und den Legierungselementen an die unterschiedliche Kapazität des Ofens wurden Gießblöcke erhalten, die bei einer Temperatur von 870 °C bis zu einer Dicke von 11 mm durch und durch herab heißgewalzt wurden. Dann wurden die so erhaltenen gewalzten Blöcke weiter mit einer Reduktion im Querschnitt von 50 % kaltgewalzt, woraufhin ein gewalzter Block von 5,5 mm Dicke erhalten wurde. Dieser wurde, nachdem Proben entnommen worden waren, in zwei Teile geteilt, die entsprechend mit A und B bezeichnet wurden, und danach in einem elektrischen Ofen mit einem Heizzyklus behandelt, der 2 Stunden Erwärmen, 2 Stunden Verbleiben bei der Temperatur und 5 Stunden Abkühlen umfaßte. Das Teil A wurde bei 425 °C behandelt, während das Teil B bei 370 °C behandelt wurde. Jedes Teil wurde nach der Wärmebehandlung weiter in Untergruppen unterteilt, die mit den Zahlen 1, 2 und 3 bezeichnet wurden. Die Untergruppen 1 wurden mit einer Reduktion im Querschnitt von 20 % auf solch eine Weise kaltgewalzt, daß ein mildes oder schonendes Bearbeitungshärten erzeugt wurde. Die Untergruppen 2 wurden auf eine 45 %ige Reduktion im Querschnitt auf solch eine Weise gewalzt, daß eine stärkere Bearbeitungshärtung erhalten wurde (semi-harter Zustand), während die Untergruppen 3 bis auf eine 98 %ige Reduktion auf solch eine Weise gewalzt wurden, daß die gewalzten Blöcke stark arbeits gehärtet waren (harter Zustand). Es wurden Proben der Teile A und B vor dem weiteren Walzen und von jeder Untergruppe 1, 2 und 3 nach dem Walzen entnommen und den normalen Tests für mechanische Festigkeit und Leitfähigkeit unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen II und III aufgetragen.

Tabelle II

## 25 Charakteristiken der Legierung nach Alters-Härtung

		Typ A		Typ B	
		Elektrische Leitfähigkeit +)	80 % IACS	Thermische Leitfähigkeit (kcal/h m °C)	240,3
30	Dichte (kg/dm <sup>3</sup> )		8,796		8,796

40 +) Ausgedrückt als ein Prozentsatz der Leitfähigkeit des "International Annealed Copper Standard"-Teststreifens bei 20 °C.

Tabelle III

## 45 Charakteristiken der Legierung in verschiedenen physikalischen Zuständen

	Teststreifen Typ	Beständigkeit gegen Zug N/mm <sup>2</sup>	Fließfestigkeit N/mm <sup>2</sup>	A (%)	HV	Anzahl wechselnd. Falzens	Elektrische Leitfähigkeit % IACS
55	A 1	350	260	21	100	20	80
	A 2	460	420	8	140	15	78
	A 3	550	510	2	160	10	76
	B 1	472	428	15	150	26	70
	B 2	550	480	4	170	15	68
	B 3	710	650	13	190	6	63

Beispiel III

Unter arbeitsmäßigem Vorgehen wie in Beispiel II wurden 3 Tonnen einer Legierung mit der folgenden gewichtsprozentmäßigen Zusammensetzung hergestellt:

5            0,25 % Mg      0,20 % P      0,01 % Ca      0,10 % Sn      Rest Cu.

Die hergestellte Legierung wurde in zwei Teile unterteilt, die als "Typ A" und "Typ B" bezeichnet wurden, und verschiedenen Walz- und Alterungs-Härtungs-Zyklen unterworfen, indem wie in Beispiel II gearbeitet wurde. Die entstandenen gewalzten Blöcke wurden dann wie in Beispiel II getestet, und die erhaltenen Ergebnisse wurden 10 in graphischer Form aufgetragen und mit den Leistungsfähigkeiten, wieder ausgedrückt in graphischer Form, von einigen der grundlegenden Kupferlegierungen für elektronische Anwendungen, die gegenwärtig auf dem Markt sind, verglichen. Das graphische Ergebnis ist in Figur 2 aufgetragen. Hieraus ist ersichtlich, daß die Legierung 15 der Erfindung mit absolut der gleichen chemischen Zusammensetzung verschiedene physikalische Charakteristiken entsprechend dem Typ der Bearbeitung annehmen kann, der sie unterworfen wird ("Typ A" und "Typ B"-Teile), wobei sie Stellungen einnimmt, die von bekannten Legierungen nur mit jeweils vollständig verschiedenen chemischen Zusammensetzungen (und nicht mit verschiedenen Behandlungen) eingenommen werden können. Insbesondere die Legierung der Erfindung, die entsprechend dem Zyklus, der in Beispiel II für 20 "Typ A" angegeben ist, bearbeitet worden war und die mit der Bezeichnung LMI 108 A bezeichnet ist, liegt nahe in der Leistungsfähigkeit bei der der Legierung Wieland K72 (0,3 Cr - 0,15 Ti - 0,02 Si - Cu), während die gleiche Legierung, die entsprechend dem Zyklus, der in Beispiel II für "Typ B" angegeben ist, bearbeitet worden 25 waren und die mit der Bezeichnung LMI 108 B bezeichnet ist, eine Leistungsfähigkeit besitzt, die nahe derjenigen der Legierung Olin C197 (0,6 Fe - 0,05 Mg - 0,20 p - eventuell 0,23 Sn - Cu) ist.

Beispiel IV

25            Indem exakt wie in Beispiel I gearbeitet wurde, wurden Legierungen mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen hergestellt, um den Einfluß des Gehaltes der verschiedenen Legierungselemente zu untersuchen. Die hergestellten Proben, die zuerst einem Heiß-Extrudieren bei 870 °C auf solch eine Weise unterworfen worden waren, damit sie auf einen Durchmesser von 24,5 mm herabgebracht wurden, und dann kaltgezogen wurden, um sie auf einen Durchmesser von 14,5 mm herabzubringen, wurden dann alterungsgehärtet bei verschiedenen Temperaturen und dann mit einem standardmäßigen Leitfähigkeitstest und mit einem Vickers-Härtetest getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

35            Einfluß der Legierungselemente

40	Legierungselemente (Gew.-%) (Rest Kupfer 99,9 ETP)					Wärmebehandlung	Leitfähigkeit	HV
	Mg	P	Ca	Sn	Ag			
45	0,22	0,20	0,0056	0,15	0,003	365 °C x 1 h	67	155
	0,22	0,20	0,0056	0,15	--	365 °C x 1 h	66	155
	0,22	0,20	0,0070	0,08	--	365 °C x 1 h	69	155
	--	0,20	0,02	--	--	365 °C x 1 h	88	50
50	0,20	0,20	0,02	--	--	365 °C x 1 h	68	154
	0,20	0,20	0,02	--	--	380 °C x 1 h	71	154
	0,20	0,20	0,02	--	--	415 °C x 1 h	81	87,5
	0,20	0,20	0,02	0,10	--	415 °C x 2 h	82	88
	0,29	0,22	0,0258	0,120	--	415 °C x 2 h	81	88
55	0,22	0,25	0,025	0,10	--	380 °C x 1 h	74	155
	0,22	0,25	0,025	0,10	--	415 °C x 1 h	75	152
	0,22	0,18	0,05	0,10	--	380 °C x 1 h	71	151
	0,22	0,18	0,05	0,10	--	415 °C x 1 h	71	149
	1	0,90	0,04	0,15	--	380 °C x 1 h	72	155
60	1	0,90	0,04	0,15	--	415 °C x 1 h	81	90

5

PATENTANSPRÜCHE

- 10 1. Metalllegierung auf Kupferbasis, die mehr als 90 Gew.-% Kupfer enthält, insbesondere für den Bau elektronischer Bauteile, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Gewichtsteilen von 0,05 bis 1 % Magnesium, von 0,03 bis 0,9 % Phosphor und von 0,002 bis 0,04 % Calcium enthält, wobei der Rest Kupfer ist und gegebenenfalls Verunreinigungen einschließt, und das Gewichtsverhältnis zwischen Magnesium und Phosphor, die in der Legierung enthalten sind, zwischen 1 und 5 liegt und in Kombination das Gewichtsverhältnis zwischen Magnesium und Calcium, die in der Legierung enthalten sind, zwischen 5 und 50 liegt.
- 15 2. Metalllegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der gewichtsmäßige Gehalt von Calcium zwischen 0,002 % und 0,02 % liegt, das Gewichtsverhältnis zwischen Magnesium und Phosphor zwischen 1 und 3 liegt und in Kombination das Gewichtsverhältnis zwischen Magnesium und Calcium zwischen 10 und 20 liegt.
- 20 3. Metalllegierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin eine Menge an Zinn enthält, die gewichtsmäßig zwischen 0,03 % und 0,15 % umfaßt, wobei der Rest Kupfer ist.
- 25 4. Metalllegierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin von 0,01 bis 0,05 Gew.-% Zirkon enthält, wobei der Rest Kupfer ist.
- 30 5. Metalllegierung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin von 0,02 bis 0,06 Gew.-% Silber enthält, wobei der Rest Kupfer ist.
- 35 6. Metalllegierung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin bis zu 0,01 Gew.-% Lithium enthält, wobei der Rest Kupfer ist.
7. Metalllegierung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin bis zu 0,01 Gew.-% Mangan enthält, wobei der Rest Kupfer ist.
8. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung eines leitfähigen Bauelementes.
- 40 9. Verfahren zum Herstellen einer Kupferlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die für den Aufbau von elektronischen Bauteilen geeignet ist, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Schmelzen und anschließendes Gießen hergestellte und verfestigte Legierung bei einer Temperatur zwischen 860 und 890 °C durch Heißwalzen oder Heiß-Extrudieren bearbeitet, nachfolgend die Legierung durch Kaltwalzen oder -ziehen, zwischen 50 % und 80 % im Querschnitt reduziert und daß anschließend eine künstliche Alterungs-Härtung der Legierung durch eine Ausscheidungswärmebehandlung durchgeführt wird, die darin besteht, daß die Legierung über eine Zeit von 1 oder 2 Stunden bei einer Temperatur gehalten wird, die innerhalb eines Intervall es zwischen 365 bis 380 °C, unter Erzielung besserer mechanischer Eigenschaften, bzw. 415 bis 425 °C, unter Erzielung besserer elektrischer Eigenschaften, gewählt wird.
- 45 50

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

Ausgegeben

25. 11.1991

Blatt 1

Int. Cl.<sup>5</sup>: C22C 9/00

C22F 1/08

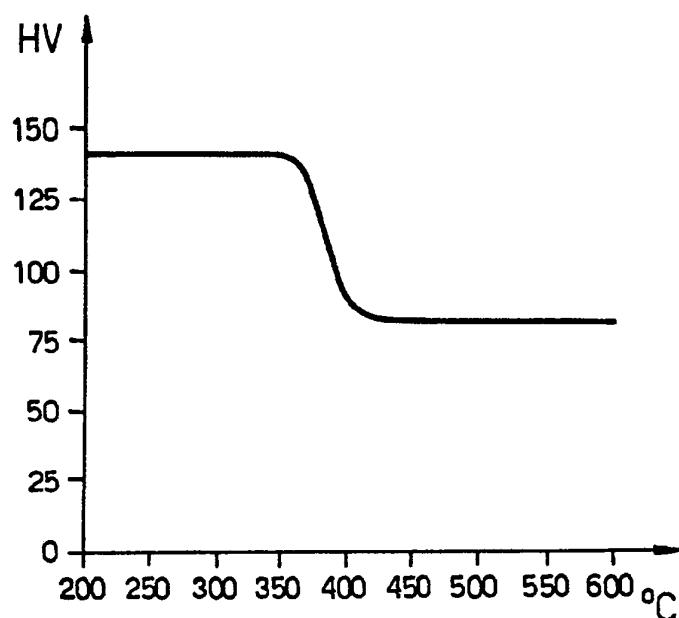


Fig.1

Fig.2

