



(11) **EP 1 570 097 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.08.2009 Patentblatt 2009/35

(51) Int Cl.:
C22C 38/10^(2006.01) C21D 8/02^(2006.01)
H01J 29/07^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03767638.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/013207

(22) Anmeldetag: **25.11.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/053179 (24.06.2004 Gazette 2004/26)

(54) **VERWENDUNG EINER EISEN-NICKEL-COBALT-LEGIERUNG**

USE OF A IRON-NICKEL-COBALT ALLOY

UTILISATION D'UNE ALLIAGE DE FER-NICKEL-COBALT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CZ DE FR IT NL

(30) Priorität: **12.12.2002 DE 10258356**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.2005 Patentblatt 2005/36

(73) Patentinhaber: **ThyssenKrupp VDM GmbH**
58791 Werdohl (DE)

(72) Erfinder:
• **GEHRMANN, Bodo**
58840 Plettenberg (DE)
• **LINDEMANN, Janine**
40211 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 567 989 EP-A- 1 134 300
WO-A-01/59169 US-A1- 2002 043 306

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 19, 5. Juni 2001 (2001-06-05) & JP 2001 049395 A (HITACHI METALS LTD), 20. Februar 2001 (2001-02-20)**
- **"The Iron Nickel Alloys" 1996, LAVOISIER PUBLISHING, FRANCE XP002275044 Seite 283 -Seite 287**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 24, 11. Mai 2001 (2001-05-11) & JP 2001 181796 A (HITACHI METALS LTD), 3. Juli 2001 (2001-07-03)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 26, 1. Juli 2002 (2002-07-01) & JP 2001 262278 A (HITACHI METALS LTD), 26. September 2001 (2001-09-26)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 570 097 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung.

[0002] Eisenbasislegierungen mit etwa 36% Nickel werden aufgrund ihrer kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 100°C bereits seit einigen Jahren für geformte Schattenmasken in Monitoren und Fernsehgeräten verwendet. Technische Eisen-Nickel-Legierungen mit etwa 36% Nickel weisen im Temperaturbereich von 20 bis 100°C, wie sie in herkömmlichen Bildschirmröhren vorherrschen, im weichgeglühten Zustand einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen $1,2$ und $1,8 \times 10^{-6}/K$ auf, wie dies im Stahl-Eisen-Werkstoffblatt (SEW-385, Ausgabe 1991) bezeichnet ist.

[0003] Für geformte Schattenmasken sind auch weiterentwickelte Werkstoffe mit etwa 36% Nickel im Einsatz, die kleinere Wärmeausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 20 bis 100°C zwischen $0,6$ und $1,2 \times 10^{-6}/K$ erreichen.

[0004] Mit der Entwicklung von immer größeren und besonders flachen Bildschirmen sowie im Hinblick auf die Entwicklung der High Definition TV-Technologie (HDTV) und unter Betrachtung der Verringerung der Bautiefe durch näheres Heranbringen der Elektronenkanone an die Mattscheibe und somit näher an der Schattenmaske fordern Hersteller von Bildschirmröhren neue Werkstoffe für Schattenmasken, die noch kleinere Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 100°C erreichen.

[0005] In der US-A 2002/0043306 wird eine Eisen-Cobalt-Nickel-Legierung folgender Zusammensetzung (in Masse-%) beschrieben: $32 \% \leq Ni \leq 34 \%$, $3,5 \% \leq Co \leq 6,5 \%$, $0 \% \leq Mn \leq 0,1 \%$, $0 \% \leq Si \leq 0,1 \%$, $0 \leq Cr \leq 0,1 \%$, $0,005 \% \leq C \leq 0,02 \%$, $S \leq 0,001 \%$, $0,0001 \% \leq Ca \leq 0,002 \%$, $0,0001 \% \leq Mg \leq 0,002 \%$, Fe Rest. Folgende Beziehungen sollen Gültigkeit haben: $Co + Ni \leq 38,5 \%$; $Co + 0,5 \times Ni \geq 20 \%$; $Co + 5 \times N \geq 165,5 \%$, $S \leq 0,02 \leq Mn + 0,8 \times Ca + 0,6 \times Mg$. Mit dieser Zusammensetzung sowie den angegebenen Beziehungen werden thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen $0,31$ und $0,65 \times 10^{-6}/K$ im Temperaturbereich zwischen 20 und 100°C erreicht.

[0006] Der JP-A 2001049395 ist eine Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung zu entnehmen, die folgende chemische Zusammensetzung (in Masse-%) aufweist: $> 2,5 - 7 \% Co$, $35,5 - 38 \% Ni + Co$, $< 0,1 \% Mn$, $0,0005 - 0,004 \% B$, Rest Fe. Die Gehalte an S betragen $\leq 0,002 \%$ und $C < 0,005 \%$.

[0007] Durch die EP-A 1 134 300 ist eine Eisen-Nickel-Legierung bekannt geworden, die folgende Zusammensetzung (in Masse-%) aufweist: 27 bis $47 \% Ni$, $< 22 \% Co$, $0,005 - 0,1 \% Nb$, $< 0,01 \% C$, $0,002 - 0,02 \% N$, Fe Rest. Es soll folgende Gleichung erfüllt werden: $0,0000135 (\% Nb) \times (\% N) 10,002$. Bei Ni-Gehalten zwischen 32 und 33% , Co-Gehalten zwischen $4,49$ und $4,68 \%$, Nb-Gehalten zwischen $0,02$ und $0,8 \%$, Mn-Gehalten zwischen $0,09$ und $0,25 \%$ werden thermische Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von $0,51$ bis $0,56 \times 10^{-6}/C$ erreicht.

[0008] Alle Druckschriften setzen sich mit Legierungen auseinander, die für Schattenmasken in Bildschirmröhren eingesetzt werden können. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind jedoch noch als relativ hoch anzusehen, so dass der Einsatz derartiger Legierungen, insbesondere in großen flachen Monitoren und Bildschirmen, problematisch ist.

[0009] In einem Fachaufsatz "The Iron Nickel Alloys, 1996, Lavoisier Publishing, France, XP 002275044" (S. 283-287) werden grundsätzliche Schritte zur Herstellung von Fe-Ni-Bändern beschrieben. Ohne auf konkrete Legierungszusammensetzungen einzugehen wird auf das Erschmelzen der Legierung in einem Lichtbogenofen oder in einem Vakuuminduktionsofen verwiesen. Sofern besondere Ansprüche an die Qualität der Legierung gestellt werden kann selbige mittels Verfahren, wie VAR bzw. ESU umgeschmolzen werden. Derartige Legierungen können abhängig vom Anwendungsfall einer Warm- und/oder Kaltumformung unterzogen werden, wobei Dicken von $2-0,05$ mm erreichbar sind.

[0010] Ziel des Erfindungsgegenstandes ist es, eine alternative Verwendung einer bestimmten Fe-Ni-Co-Legierung bereitzustellen, die einen geringen mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 100°C jedoch erhöhte mechanische Festigkeit aufweist.

[0011] Das Ziel wird erfindungsgemäß erreicht durch die Verwendung einer Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung, die folgende Zusammensetzung (in Masse-%) aufweist:

$32,5 - 33,5 \% Ni$

$3,7 - 4,1 \% Co$

max. $0,05 \% Mo$

max. $0,05 \% Cr$

max. $0,009 \% C$

max. $0,04 \% Mn$

max. $0,03 \% Si$

max. $0,003 \% S$

max. $0,004 \% N$

max. $0,01 \% Ti$

max. $0,05 \% Cu$

max. 0,005 % P
 0,005 - 0,03 % Al
 max. 0,0008 % Mg
 max. 0,001 % Ca
 max. 0,03 % Zr
 max. 0,0060 % O
 Rest Fe,

wahlweise bis zu 0,005 % B und/oder 0,02 - 0,3 % Nb, die dergestalt verarbeitet wird, dass die Legierung in einem Lichtbogen- oder Vakuuminduktionsofen erschmolzen und in Form von Blöcken gegossen wird, nach einer bedarfsweisen Umschmelzung mit einem Verfahren, wie VAR oder ESU, die Blöcke in mehreren Warmwalzstufen an Warmband mit einer Dicke < 5 mm umgeformt werden und das Band in mehreren Kaltwalzstufen mit mindestens einer dazwischen durchgeführten Wärmebehandlung an Kaltband vorgegebbarer Enddicke umgeformt wird, für Spiegelhalterungen und Rahmen in Geräten der Lithographie bei der Chip-Herstellung.

[0012] Neben der Einstellung der Gehalte an Ni und Co sowie der Elemente Mo, Cr und C sind zur Erzielung eines äußerst niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten sehr niedrige Gehalte an Mn und Si unbedingt notwendig.

[0013] Eine vorteilhafte Weiterbildung des Erfindungsgegenstandes ist dem zugehörigen Unteranspruch zu entnehmen.

[0014] Die Zugabe von Nb in Gehalten zwischen 0,02 bis 0,3 % wirkt sich besonders vorteilhaft auf die Verbesserung der Warm- und Kriechfestigkeit bei höheren Temperaturen aus. Die Zugabe von B in Gehalten von bis zu 0,005 % wirkt sich vorteilhaft auf die Verbesserung der Warmverformbarkeit der Legierung aus.

[0015] Bevorzugte Anwendungsgebiete der Legierung sind Spiegelhalterungen und Rahmen in Geräten der Litographie bei der Chip-Herstellung.

[0016] Eine Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung der beispielhaften chemischen Zusammensetzung (in Masse-%) von 0,008% C, 0,0015% S, 0,001% N, <0,01% Cr, 32,80% Ni, <0,01% Mn, <0,01% Si, 0,01% Mo, <0,01% Ti, <0,01% Cu, 0,002% P, 0,005% Al, 0,0003% Mg, 0,0006% Ca, 3,9 % Co, Rest Eisen erzielt einen mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 100°C nach einer Wärmebehandlung von 15min bei 750°C mit abschließender schneller Abkühlung an Luft, der bereits kleiner als $0,2 \times 10^{-6}/K$ ist.

[0017] In der Tabelle 1 sind beispielhafte chemische Zusammensetzungen für die so erzeugte Eisen-Nickel-Cobalt-Legierungen E1 im Vergleich zu einer weiteren untersuchten Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung (U1) sowie im Vergleich zu beispielhaften, dem Stand der Technik zuzuordnenden Eisen-Nickel-Legierungen mit etwa 36 % Nickel (T1, T2, T3) mit ihren mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 100°C aufgelistet.

Element (%)	E1	T1	T2	T3	U1
C	0,008	0,005	0,005	0,004	0,002
S	0,0015	0,0005	0,0013	0,0008	0,0025
N	0,001				0,001
Cr	<0,01	0,01	0,03	0,01	0,02
Ni	32,80	36,0	35,85	35,50	34,20
Mn	<0,01	0,26	0,03	0,03	<0,01
Si	<0,01	0,06	0,01	0,04	0,11
Mo	0,01	0,02	0,02	0,09	
Ti	<0,01		<0,01	<0,01	
Cu	<0,01	0,04	0,03	0,05	0,01
P	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003
Al	0,005	0,013	0,01	0,011	0,010
Mg	0,0003	0,0012	0,0003	0,0006	0,0005
Ca	0,0006	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003
Co	3,9	0,03	0,05	1,44	2,3
Fe	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
CTE (20-100°C)	0,03 (10E-06/K)	1,27	0,63	0,44	0,37

[0018] Tabelle 1: Beispielhafte chemische Zusammensetzungen (in Masse %) für die so erzeugte Eisen-Nickel-Le-

gierung E1 der untersuchten Legierungen U1 sowie der Legierungen im Stande der Technik T1, T2, T3 mit Angabe des mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 20°C und 100°C.

[0019] Weitere vorteilhafte Legierungsvarianten beinhalten anstelle oder in Kombination der angeführten Mo- und C-Gehalte einen Nb-Gehalt zwischen 0,02 und 0,3 %. Mit dem angegebenen Gehalt an Nb wird neben einer weiteren Erhöhung der mechanischen Festigkeit bei Raumtemperatur auch eine bei höherer Temperatur verbesserte Warm- und Kriechfestigkeit erzielt.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Eisen-Nickel-Cobalt-Legierung, die folgende Zusammensetzung (in Masse-%) aufweist:

32,5 - 33,5 % Ni

3,7-4,1 % Co

max. 0,05 % Mo

max. 0,05 % Cr

max. 0,009 % C

max. 0,04 % Mn

max. 0,03 % Si

max. 0,003 % S

max. 0,004 % N

max. 0,01 % Ti

max. 0,05 % Cu

max. 0,005 % P

0,005 - 0,03 % Al

max. 0,0008 % Mg

max. 0,001 % Ca

max. 0,03 % Zr

max. 0,0060 % O

Rest Fe,

wahlweise bis zu 0,005 % B und/oder 0,02 - 0,3 % Nb, die dergestalt verarbeitet wird, dass die Legierung in einem Lichtbogen- oder Vakuuminduktionsofen erschmolzen und in Form von Blöcken gegossen wird, nach einer bedarfsweisen Umschmelzung mit einem Verfahren, wie VAR oder ESU, die Blöcke in mehreren Warmwalzstufen an Warmband mit einer Dicke < 5 mm umgeformt werden und das Band in mehreren Kaltwalzstufen mit mindestens einer dazwischen durchgeführten Wärmebehandlung an Kaltband vorgegebbarer Enddicke umgeformt wird, für Spiegelhalterungen und Rahmen in Geräten der Lithographie bei der Chip-Herstellung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Prozesse des Kaltwalzens mit der dazwischen vorgesehenen Wärmebehandlung im Durchlauf vorgenommen werden.

Claims

1. A use of an iron-nickel-cobalt alloy comprising the following composition (in % by mass):

32.5 - 33.5% Ni

3.7 - 4.1% Co

max. 0.05% Mo

max. 0.05% Cr

max. 0.009% C

max. 0.04% Mn

max. 0.03% Si

max. 0.003% S

max. 0.004% N

max. 0.01% Ti

max. 0.05% Cu

max. 0.005% P

0.005 - 0.03% Al

max. 0.0008% Mg

max. 0.001 % Ca

max. 0.03% Zr

max. 0.0060% O

the rest being Fe,

optionally up to 0.005% B and/or 0.02 - 0.3% Nb, which alloy is processed in such a manner that the alloy is molten in an arc furnace or vacuum induction furnace and cast in form of ingots, the ingots are formed into a hot strip having a thickness of < 5 mm in several hot rolling steps after an eventually required remelting by means of a method such as VAR or ESU, and the strip is formed into a cold strip having a predetermined final thickness in several cold rolling steps with at least one thermal treatment being realized in between, for mirror holding devices and frames in appliances of lithography for the chip production.

2. A use according to claim 1, **characterized in that** the processes of cold rolling with the thermal treatment provided in between are carried out continuously.

Revendications

1. Utilisation d'un alliage fer-nickel-cobalt comprenant la composition suivante (en % en poids):

32,5 - 33,5% de Ni

3,7 - 4,1 % de Co

max. 0,05% de Mo

max. 0,05% de Cr

max. 0,009% de C

max. 0,04% de Mn

max. 0,03% de Si

max. 0,003% de S

max. 0,004% de N

max. 0,01% de Ti

max. 0,05% de Cu

max. 0,005% de P

0,005 - 0,03% de Al

max. 0,0008% de Mg

max. 0,001% de Ca

max. 0,03% de Zr

max. 0,0060% de O

le reste étant du Fe,

facultativement jusqu'à 0,005% de B et/ou 0,02 - 0,3% de Nb, l'alliage étant traité de telle manière que l'alliage est élaboré dans un four à arc ou four d'induction sous vide et coulé sous forme de lingots, les lingots étant formés dans un feuillard à chaud ayant une épaisseur de < 5 mm pendant plusieurs étapes de laminage à chaud après une refusion éventuellement nécessaire par moyen d'un procédé tel que VAR ou ESU, et le feuillard étant formé dans un feuillard à froid ayant une épaisseur finale prédéterminée en plusieurs étapes de laminage à froid avec au moins un traitement thermique réalisé entre celles-ci, pour des fixations de miroir et des cadres dans des appareils de lithographie pour la fabrication de puces.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les opérations de laminage à froid avec le traitement thermique prévu entre celles-ci sont réalisées de manière continue.

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

- US 20020043306 A [0005]
- JP 2001049395 A [0006]
- EP 1134300 A [0007]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **Fachaufsatz.** The Iron Nickel Alloys. Lavoisier Publishing, 1996, 283-287 [0009]