

Zmanjšana stopnja razplinjevanja elektrokemijsko zlatih srebrnih kontaktnih površin v hermetičnih relejih

Reduction of Outgassing from Silver Alloy Contacts Surface by Au Electroplated Layer for Use in Hermetic Relays

Koller L¹, S. Vrhovec, IEVT Ljubljana
M. Jenko, IMT Ljubljana

Elektrokemijsko zlatene površine kontaktov v hermetičnih relejih igrajo pomembno vlogo, saj istočasno zmanjšajo kontaktno upornost in povečajo obstojnost. Srebrno zlitino (Ag z 0,1% Mg) smo elektrokemijsko zlatili (kopel Pur-A-Gold 406), debelina zlate prevleke je bila 0,5 µm. Razplinjevali smo jo pri 135°C in 200°C. Tako razplinjena kontaktna zlitina se pri kontaktnih preklonih še zelo malo razplinjuje. Površinsko zlato plast smo raziskali z AES spektroskopijo, razplinjevalne produkte pa z masno spektroskopijo v razplinjevalnem sistemu, ki je bil razvit in narejen na IEVT. Elektrokemijsko zlatenje in razplinjevanje kontaktnega materiala sta izboljšala adsorpcijo površine in dobili smo relativno čisto kontaktno površino z nizko stopnjo razplinjevanja.

Ključne besede: Kontaktni materiali, elektrokemijsko zlatenje, razplinjevanje, hermetični releji, AES analiza

The surface gold electroplated layer appears to play an important role for hermetic relays, simultaneously decreasing contact resistance and increasing their lifetime. Silver alloy (Ag with 0,1 wt. % Mg) is gold electroplated; the thickness of gold layer is approximately 0,5 µm. Annealing at 135°C and 200°C provide a surface of extremely low outgassing at contact operation. The surface gold layer is investigated by means of Auger Electron Spectroscopy and the outgassed products by means of mass spectroscopy in the experimental system which was developed and built for this purpose at the Institute for Electronics and Vacuum Technique. Gold electroplating and subsequent annealing improve the desorption of surface and produce relatively dry surface low outgassing state.

Key words: contact materials, gold electroplating, outgassing, hermetic relays, Auger Electron Spectroscopy

1. Uvod

Površinsko onesnaženje kontaktov je eden glavnih in najbolj resnih vzrokov odpovedi relejev in drugih elektronskih sestavnih delov. Najbolj pogosti tip onesnaženja so oksidni in korozijski produkti, plasti, ki se naredijo v procesih termične difuzije, delci, ki nastanejo zaradi mehanske obrabe (lifetime) in plasti razplinjenega in ponovno adsorbiranega materiala.

2. Eksperimentalni del

Relejski kontaktni material Ag z 0,1% Mg smo elektrokemijsko zlatili. Debelina elektrokemijskega nanosa trdega zlata na osnovni material je bila okoli 0,5 µm. Izbrali smo zlato prevleko (kopel Pur-A-Gold 406) za trdo zlatenje, ker zmanjšuje možnost lepjenja kontaktov in je primerna za tokovne obremenitve do 20 A. Elektrokemijsko pozlačeni¹⁻⁴ kontaktni material (Ag z 0,1 % Mg) smo razplinjevali⁵⁻⁸ v visokem vakuumu 1×10^{-6} mbar pri dveh različnih temperaturah (135°C in 200°C) več ur. Poskusni visokovakuumski sistem je bil razvit in narejen v ta namen na IEVT⁹. Razplinjevalne produkte smo ana-

¹ Lidija KOLLER, dipl. inž. kem.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
61111 Ljubljana, Teslova 30

lizirali s kvadrupolnim masnim spektrometrom (mase 1-100) LEISK 1000 M. Stopnja razplinjevanja je bila približno 0,1.

Z metodo AES smo preiskali pozlačeno kontaktno površino relejev po 1.000.000 preklonih in določili kvantitativno sestavo kontaminacije na kontaktnem mestu. Parametri analize: uporabili smo statični curek primarnih elektronov energije 3 keV, elektronskim tokom 0,5 μA in premerom okoli 40 μm . Vzorci so bili jedkani na površini 10 mm x 10 mm z dvema ionskima puškama. Curek Ar^+ energije je imel energijo 3 keV pri vpadnem kotu ionov 47 kotnih stopinj. Hitrost jedkanja standarda Ni/Cr je bila okoli 10 nm/min.

3. Rezultati in diskusija

Vzorcem elektrokemijsko pozlačene srebrne kontaktne zlitine smo merili sestavo plinov, ki so izhajali iz materiala in z njegove površine med gretjem v eksperimentalni napravi (slika 1,2,3). Slika 1 prikazuje masni spekter prazne razplinjevalne komore po 24 urah gretja pri 200°C. Slika 2 prikazuje masni spekter elektrokemijsko zlatene srebrne kontaktne zlitine po 30 minutah razplinjevanja pri 135°C. Masni spekter razplinjenega vzorca, ki je prikazan na sliki 3, je bil posnet po 24 urah razplinjevanja pri temperaturi 135°C (pri 200°C ni bilo bistvenih razlik). Že s 24-urnim gretjem vzorca pri 135°C dosežemo, da se vodna para, dušik, kisik, pare čistilnih sredstev (etanola in trikloretilena), ki so bile adsorbirane na površini, praktično razplinijo. Stopnjo razplinjevanja smo izračunali za izhajajoči vodik in jo primerjali z eksperimentalno dobljeno vrednostjo iz spektrov, prikazanih na slikah 1, 2 in 3. Stopnja razplinjevanja (f) vodika iz pozlačene srebrne kontaktne zlitine je¹⁰:

$$f = \frac{N(t)}{N_0} = \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-\zeta} + \frac{e^{-9\zeta}}{9} + \frac{e^{-25\zeta}}{25} + \dots \right)$$

$$\zeta = \frac{t}{t_a}$$

$$t_a = \frac{4d^2}{\pi^2 D}$$

$$d = 0.1 \text{ mm}$$

$$t = 24 \text{ h}$$

$$D(408\text{K}) = 1.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Pomen uporabljenih parametrov je naslednji:

N_0 - začetna prisotnost plina (število delcev)

$N(t)$ - preostali plin (število delcev)

t_a - karakteristični parameter za razplinjevalni proces (s)

t - čas razplinjevanja (s)

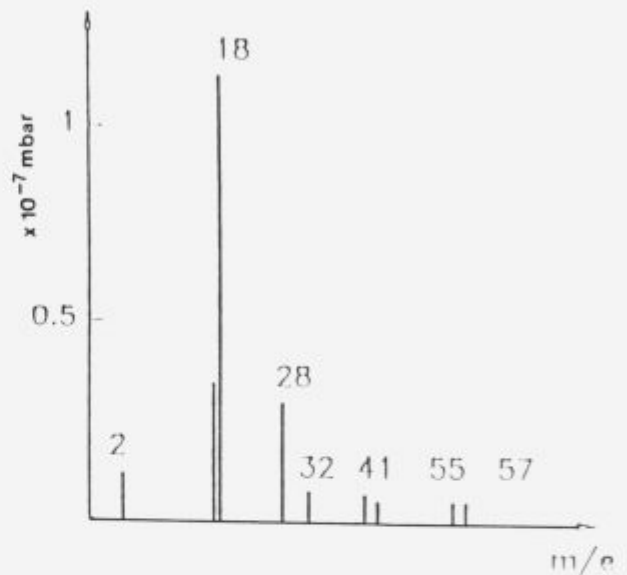
d - debelina vzorca (mm)

D - difuzijski koeficient ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)

Po vstavitvi podatkov v gornjo enačbo smo dobili stopnjo razplinjevanja $f = 0,064$. Iz spektrov (slika 1,2,3) smo dobili razmerje med vrhom vodika na koncu razplinjevanja in vrhom na začetku (če odštejemo

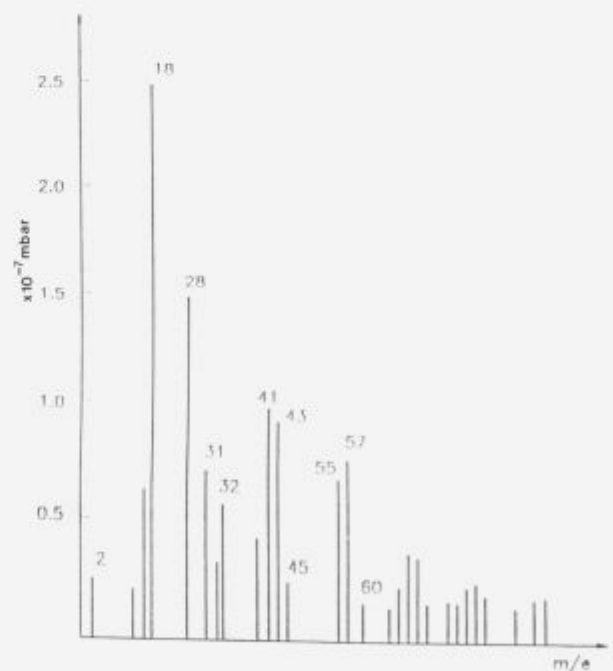
ozadje) približno $f = 0,1$, kar se dobro ujema s teoretičnim izračunom $f = 0,064$.

Razplinjeni kontaktni material smo nato vgradili v



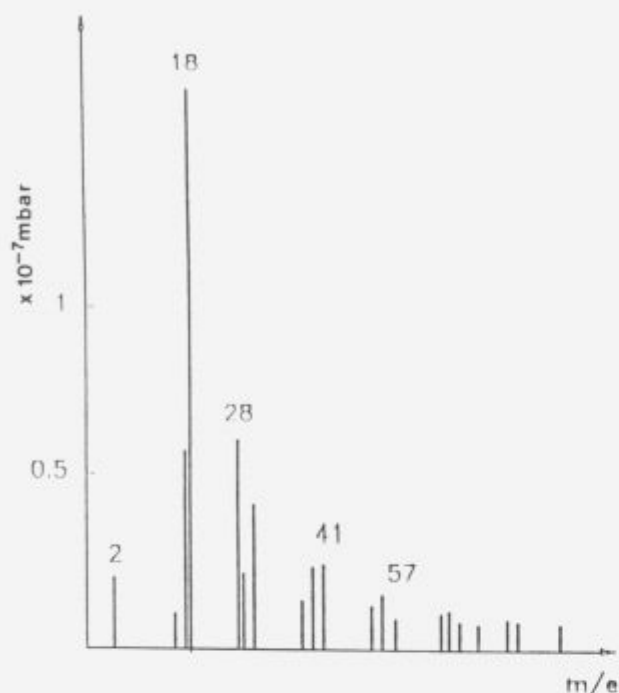
Slika 1: Masni spekter razplinjevanja same komore pri 200°C, 24 h

Figure 1: The mass spectrum of the outgassed empty chamber of experimental system at 200°C for 24 hours

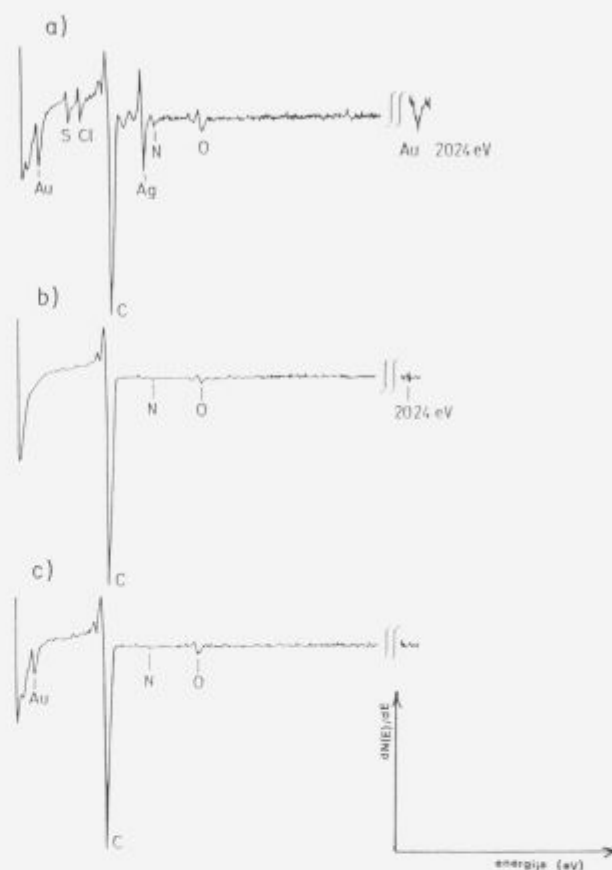


Slika 2: Masni spekter razplinjenih produktov elektrokemijsko zlatene srebrne zlitine (135°C, 1×10^{-6} mbar) po 30 minutah razplinjevanja

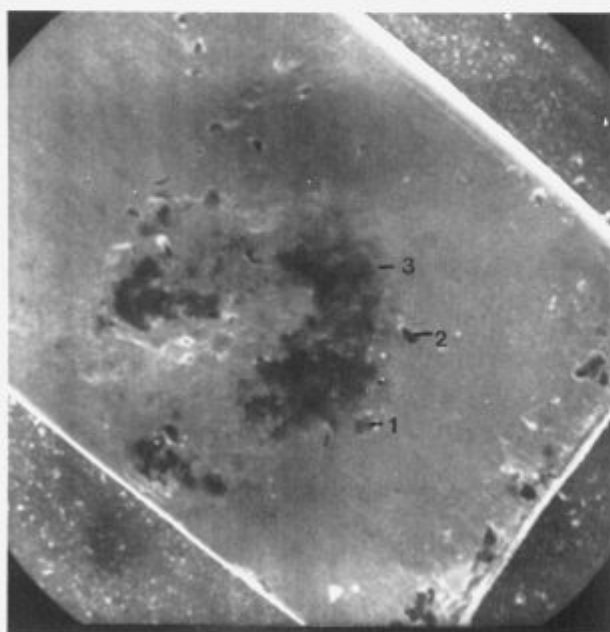
Figure 2: The mass spectrum of the outgassed product of Au electroplated silver alloy (135°C, 1×10^{-6} mbar) after 30 minutes of outgassing



Slika 3: Masni spekter razplinjenih produktov elektrokemijsko zlatene srebrne zlitine (135°C, 1x10⁻⁶ mbar) po 24 urah razplinjevanja
Figure 3: The mass spectrum of the outgassed product of Au electroplated silver alloy (135°C, 1x10⁻⁶ mbar) after 24 hours of outgassing



Slika 5: AES, posneti v točkah 1, 2 in 3, označenih na **sliki 4**. Debelina plasti je bila 0,5 µm.
Figure 5: The AES spectra of the Au electroplated silver contact alloy taken at the surface in the points 1, 2 and 3 marked in **Fig. 4**. Thickness of the layer was 0,5 µm

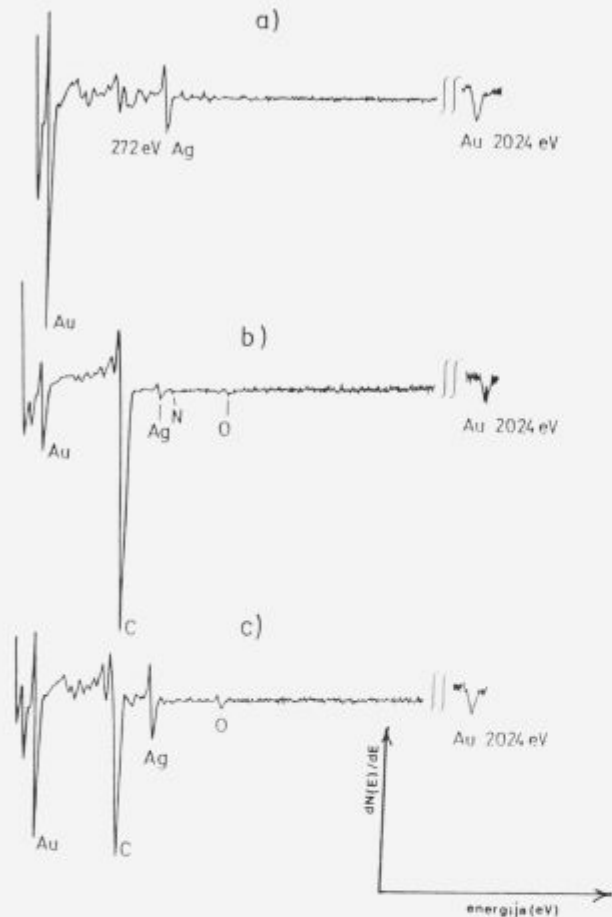


Slika 4: Površina galvanjsko pozlačene srebrove zlitine kontaktnega materiala po enem milijonu prekopov pri nizki električni obremenitvi. Spektri AES so bili posneti na označenih mestih. Povečava 100x

Figure 4: The surface of the Au electroplated silver alloy contact material after 1 million operations at low level of electric load. At the marked points the AES spectra were taken. Magnification 100x

releje in po 1 milijon prekopov z metodo Augerjeve elektrodne spektroskopije (AES) analizirali pozlačeno kontaktno površino. Rezultati analize AES so podani v šestih spektrih, **sliki 5(a), (b), (c) in 6(a), (b), (c)**, na treh izbranih mestih na kontaktni površini, ki so označena na **sliki 4** z (1), (2), (3). Iz pregleda posnetih spektrov in z AES izdelanih posnetkov je dobro razvidno, da je kontaktna površina prekrita z razmeroma debelo kontaminacijsko plastjo (ki vsebuje pretežno ogljik) in je koncentrirana na površini, veliki približno 0,5 mm x 0,4 mm. Spektra na **slikah 5(a)** (površina) in **6(a)** (okoli 50 nm pod površino) sta posneta na analiznem mestu (1) (**slika 4**), ki se nahaja zunaj močno kontaminiranega področja. Onesnaženje na tem mestu (še posebej na analiznem mestu (2) (**slika 4**)) je organskega izvora. Ogljik je med električno obremenitvijo zaradi povišane temperature prišel iz organskih snovi (plastične mase v releju) na kontaktno površino in preprečil dobro kontaktiranje. Spektri AES, prikazani na **slikah 5(b) in (c)**, so posneti na močno kontaminiranem področju v točkah (2) in (3), označenih na **sliki 4**. Na **sliki 6(b) in (c)** so prikazani spektri AES, potem ko je bila odstranjena 50 nm debela plast s

površine na analiznih mestih (2) in (3). Preiskava je pokazala, da plast kontaminacije vsebuje razen onesnaženja z ogljikom še kisik, žveplo, klor, dušik (Au je element osnovnega materiala). Ugotovili smo, da je bilo razplinjevanje pri minimalni električni obremenitvi (100 mA, 6V - low level) zanemarljivo tudi pri nizki stopnji razplinjevanja (približno 10% vodika).



Slika 6: Augerjevi spektri površine galvansko pozlačene srebrove zlitine kontaktnega materiala po odstranitvi približno 50 nm debele plasti s površine: (a) v točki 1 na sliki 4, (b) v točki 2 in (c) v točki 3

Figure 6: The Auger spectra of Au electroplated silver alloy after removal of about 50 nm thick layer from the surface: (a) at point 1 from Fig. 4, (b) at point 2 and (c) at point 3

Sklep

Rezultati raziskav so pokazali, da je stopnja razplinjevanja vodika iz pozlačene srebrne kontaktne zlitine nizka ($f=0,1$), kar se dokaj dobro ujema s teoretičnim izračunom ($f = 0,064$).

Analiza AES kontaktne površine po 1 milijon preklonov je pokazala veliko onesnaženje z ogljikom, kar gre na račun plastičnih mas v releju, ki naknadno onesnažijo kontaktno površino.

Sicer pa je srebrna kontaktna zlitina (Ag z 0,1% Mg) z 0,5 μm debelo elektrokemijsko nanešeno trdo zlato prevleko, razplinjena pri 135°C in 200°C, 24 ur v vakuumu 1×10^{-6} mbar primeren kontaktni material za releje.

Reference

- ¹ F. H. Reid, W. Goldie, Gold als Oberfläche, Eugen G. Lenze, Saulgan (Wuert) 1982
- ² H. D. Fischer, *Solid State Technol.*, 25, 1978, 285
- ³ Qualitätsprüfung galvanischer Überzüge, Sammelband, Nürnberg, 1990
- ⁴ R. Sard, Properties of Electrodeposits, their Measurement and Significance, Princeton, New Jersey, 1989
- ⁵ L. Koller, M. Jenko, B. Praček, S. Spruk, *Vacuum*, 44, 1993, 442
- ⁶ L. Koller, R. Zavašnik, M. Jenko, *Vacuum*, 43, 1992, 741
- ⁷ K. Sato, T. Sato, H. Sone, T. Takagi, *Japan. J. Appl. Phys.*, 26, 1987, 261
- ⁸ N. Jushimura, T. Sato, S. Adachi, T. Kanezawa, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8, 1990, 2, 924
- ⁹ M. Jenko, L. Koller, R. Zavašnik, *Vuoto*, 20, 1990, 222
- ¹⁰ M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Theory and Practice of Vacuum Technology*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1989