

VAKUUMSKO RAZPLINJEVANJE TANKIH ZAŠČITNIH PREVLEK NA KONTAKTNEM MATERIALU AgNi_{0,15}

VACUUM OUTGASSING OF THIN PROTECTIVE LAYERS ON THE AgNi_{0.15} CONTACT MATERIAL

Lidija Koller¹, Martin Bizjak², Karol Požun¹, Borut Praček³

¹Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Iskra - Stikala, 4000 Kranj, Slovenija

³Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-12-13; sprejem za objavo - accepted for publication: 1999-12-20

Srebro je dobra električno prevodna in sorazmerno mehka kovina. Zaradi tega je po elektromehanskih lastnostih primerna za električne kontakte. Ker pa je neobstoje v atmosferi s primesmi H₂S, SO₂ in Cl₂, je treba kontaktni material površinsko zaščititi. Izbrali smo tri pasivacijske zaščitne prevleke (prva je bila nanesena z voskanjem v raztopini SILVERBRITE, druga s kromatiranjem, tretja, titannitridna, pa je bila napršena) in jih nanesli na kontaktni material AgNi_{0,15}. Za dober električni kontakt in nizko kontaktno upornost je poleg električnih lastnosti zelo pomembna tudi čista površina kontaktnega materiala. V laboratorijski razplinjevalni napravi, razviti doma, smo vzorce pasiviranega srebrnega kontaktnega materiala razplinjevali v visokem vakuumu 1x10⁻⁷mbar pri temperaturi 200°C. Analiza razplinjenih substanc je pokazala, da je velikost razplinjevanja vseh treh zaščitnih prevlek majhna, koncentracija plinskih nečistoč pa je odvisna od zaščitne plasti same. Nanose tankih zaščitnih prevlek po visokovakuumske razplinjevanju smo analizirali še s spektrometrom Augerjevih elektronov.

Ključne besede: kontaktni materiali, pasivacijske tanke plasti, vakuumsko razplinjevanje

Silver is a good electric conductor and relatively soft material. Therefore it is suitable for using in electric contacts. To avoid corrosion causing by H₂S, SO₂ and Cl₂ from the atmosphere the surface of the silver contacts must be protected. Three different types of passivation thin layers were performed. The first one was deposited by waxing in the Silverbrite solution, for the second layer chromizing was used while the titanium nitride layer was deposited by sputtering. To establish good contact the surfaces must be very clean. Samples of passivated silver contact material was outgassed in high vacuum (10⁻⁷mbar) at the temperature 200°C. Analysis of the outgassed substances showed that the outgassing rates of all the three passivation layers was low while the composition depended on the type of the layer. Then the thin layers were analyzed with the Auger electron spectroscopy.

Key words: contact materials, thin passivation layers, vacuum outgassing

1 UVOD

V zadnjem času so lastnosti razplinjevanja materialov¹⁻³, predvsem kontaktnih, vgrajenih v hermetično inkapsulirane elektronske sestavne dele, pritegnile precejšnjo pozornost. Eden od glavnih vzrokov odpovedi elektronskih sestavnih delov je tanka plast, ki nastane na površini električnih kontaktov zaradi onesnaženja⁴⁻⁶. Ta poveča kontaktno upornost in zmanjša zanesljivost tega dela. Najpogostejše tanke plasti nečistoč so oksidi, nastali pri termičnih difuzijskih procesih in razplinjevanju kontaktnih materialov. Poleg teh so najbolj pogosti tipi onesnaženja še korozijski produkti⁷ in delci, ki nastanejo zaradi mehanske obrabe. Z naraščanjem industrializacije in s tem povezanim onesnaženjem ozračja je nastala težava zaradi sulfidiranja kontaktov. Srebrosulfidne snovi povečujejo kontaktno upornost, saj ima srebrov sulfid (Ag₂S) električno upornost od 10³Ωcm do 10⁸Ωcm pri sobni temperaturi (srebrov sulfid razpade pri približno 300°C). Poleg znane drage zaščite kontaktov s tankim nanosom zlata obstajajo še cenejše pasivacijske zaščitne prevleke. Raziskovali smo razplinjevalne lastnosti treh potencialno uporabnih tankih proti obrabi odpornih električno prevodnih zaščitnih plasti na kontaktnih površinah AgNi_{0,15}, ki naj

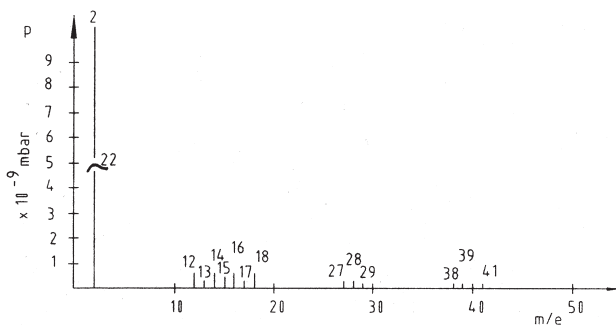
bi zmanjšale vpliv okoliške atmosfere na spremembo kontaktnih lastnosti. Vse tri plasti smo razplinjevali v visokem vakuumu pri povišani temperaturi in z masnim spektrometrom ugotavljali sestavo razplinjene substance. Čistost in sestavo vseh treh tankih zaščitnih prevlek pa smo ugotavljali z metodo Augerjeve spektroskopije.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Na srebrov kontaktni material AgNi_{0,15} so bile nanesene tri vrste zaščitnih pasivacijskih tankih plasti. Prva je bila nanešana z voskanjem⁸ v Silverbrite raztopini, druga s kromatiranjem⁹ po elektrokemijskem postopku in tretja, titannitridna, je bila napršena¹⁰.

Vse tri pasivacijske tanke plasti smo razplinjevali v visokem vakuumu 1x10⁻⁷ mbar pri temperaturi 200°C 48 ur v vakuumski razplinjevalni komori¹¹. Razplinjevalne produkte smo analizirali s kvadrupolnim masnim spektrometrom (mase 1 do 100) Transpector Gas Analysis System - Model C100, F Leybold Inficon Inc.. Masne spektre razplinjenih produktov smo posneli po polurnem in 48 urnem razplinjevanju.

Čistost in sestavo površinske plasti vseh treh nanosov po razplinjevanju smo ugotavljali s spektroskopijo



Slika 1: Masni spekter razplinjenih produktov AgNi_{0,15}, povoskanega v raztopini Silverbrite po 30 minutah razplinjevanja (2×10^{-7} mbar, 25°C)

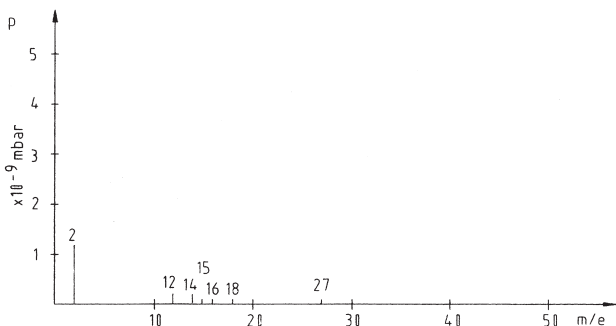
Figure 1: Mass spectrum of the outgassed products from the AgNi_{0,15} waxed in the Silverbrite solution after 30 minutes of outgassing (2×10^{-7} mbar, 25°C)

Augerjevih elektronov (AES). AES-analiza je bila izvedena s spektrometrom Augerjevih elektronov¹² PHI, SAM, model 545A. Pri profilni analizi je bil uporabljen statični curek primarnih elektronov energije 3keV, toka elektronov 0,5 μ A, premera 40 μ m. Vzorci so bili jedkani na površini 10 mm x 10 mm z dvema curkoma ionov Ar⁺, energije 1keV, pri vpadnem kotu 47°. Hitrost jedkanja je bila okoli 1,7 mm/min in je bila izmerjena na standardnem vzorcu večplastne strukture Ni/Cr. Za izračun atomskih koncentracij elementov, razen za dušik, kjer se faktor izračuna iz standardnega vzorca stehiometričnega TiN, je bil uporabljen faktor občutljivosti iz priročnika proizvajalca spektrometra PHI.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

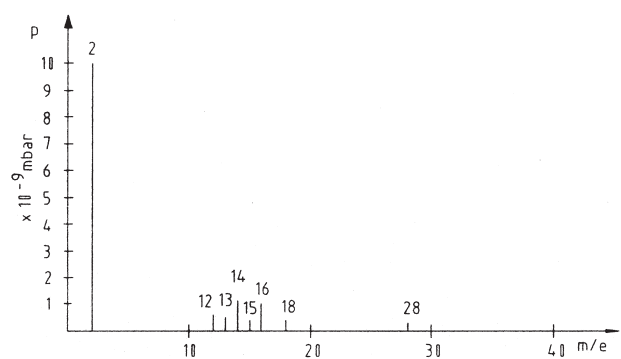
Sestava plinov, izhajajočih iz grete površine vzorcev pasiviranega kontaktnega materiala AgNi_{0,15}, je podana v masnih spektrih na **slikah 1 - 6**.

Sliki 1 in 2 prikazujeta masni spekter razplinjenih produktov srebrnega kontaktnega materiala AgNi_{0,15} s tanko pasivacijsko plastjo, nastalo v raztopini Silverbrite. Iz spektra (**slika 2**) je razvidno, da je po 48-urnem



Slika 2: Masni spekter razplinjenih produktov AgNi_{0,15}, povoskanega v raztopini Silverbrite po 48 urah razplinjevanja (2×10^{-7} mbar, 200°C)

Figure 2: Mass spectrum of the outgassed products from the AgNi_{0,15} waxed in the Silverbrite solution after 48 hours of outgassing (2×10^{-7} mbar, 200°C)

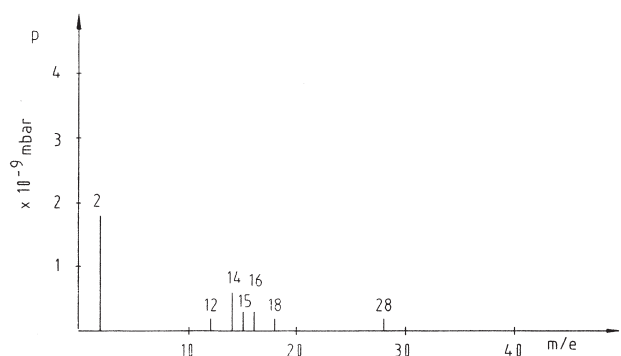


Slika 3: Masni spekter razplinjenih produktov kromatiranega AgNi_{0,15} po 30 minutah razplinjevanja (4×10^{-7} mbar, 25°C)

Figure 3: Mass spectrum of the outgassed products from the cromated AgNi_{0,15} after 30 minutes of outgassing (4×10^{-7} mbar, 25°C)

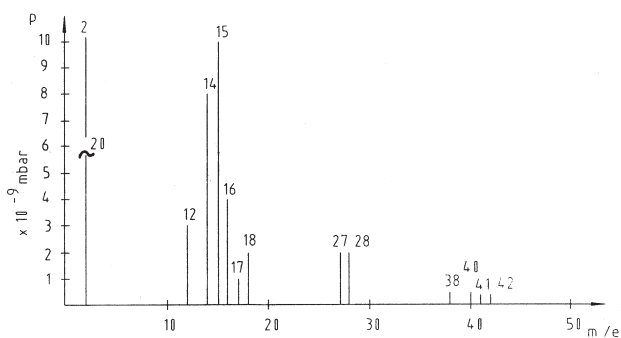
razplinjevanju na 200°C pri celokupnem tlaku 2×10^{-7} mbara odstranjena večina hlapnih nečistoč in vodika H₂ (m/e=2). Podobne rezultate dobimo tudi pri razplinjevanju kromatiranega kontaktnega materiala AgNi_{0,15}, kar je razvidno iz masnih spektrov na **slikah 3 in 4**. Pri površinski zaščiti srebrnega kontaktnega materiala AgNi_{0,15} z napršenim titan nitridom (Ti/TiN) (masni spektri na **slikah 5 in 6**), že pri nerazplinjeni površini opazimo bistveno več nečistoč, ki tudi po 48 urah razplinjevanja pri 200°C še niso povsem odstranjene. Opazen je tudi še visok vrh vodika H₂ (m/e=2). To je posledica dejstva, da se pri naprševanju vgradi večje število molekul v zaščitno plast, ki je tudi po končanem naprševanju aktivnejša in adsorbira večje količine plinov. Kontaminacija nanesenih tankih zaščitnih plasti na srebrnem kontaktnem materialu AgNi_{0,15} je v veliki meri odvisna od tehnologije nanosa.

Rezultati AES-analize po razplinjevanju so podani v treh profilnih diagramih na **slikah 7, 8 in 9**. Profilni diagram (**slika 7**) povoskanega srebrnega kontaktnega materiala AgNi_{0,15} v raztopini Silverbrite po razplinjevanju kaže izjemno čisto površino, na kateri so samo sledi kisika. Profilni diagram (**slika 8**) kromatiranega



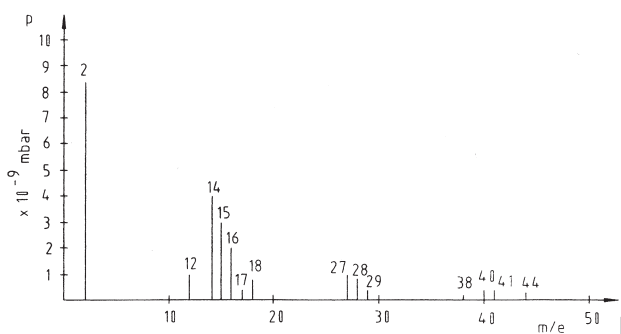
Slika 4: Masni spekter razplinjenih produktov kromatiranega AgNi_{0,15} po 48 urah razplinjevanja ($1,8 \times 10^{-7}$ mbar, 200°C)

Figure 4: Mass spectrum of the outgassed products from the cromated AgNi_{0,15} after 48 hours of outgassing ($1,8 \times 10^{-7}$ mbar, 200°C)



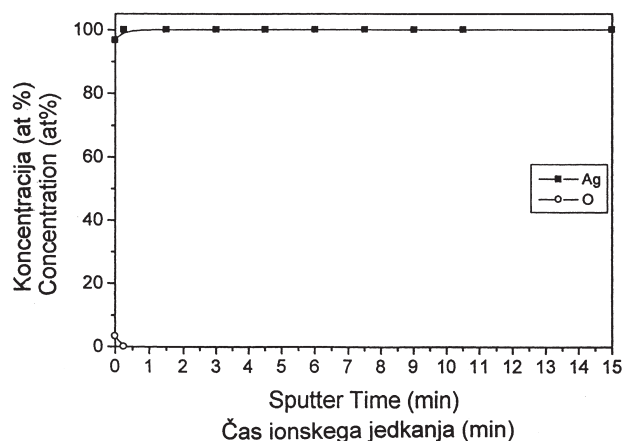
Slika 5: Masni spekter razplinjenih produktov napršenega AgNi_{0,15} s titan nitridom Ti/TiN po 30 minutah razplinjevanja (8×10^{-7} mbar, 25°C)

Figure 5: Mass spectrum of the outgassed products from the sputtered AgNi_{0.15} with the titanium nitride Ti/TiN after 30 minutes of outgassing (8×10^{-7} mbar, 25°C)



Slika 6: Masni spekter razplinjenih produktov napršenega AgNi_{0,15} s titan nitridom Ti/TiN po 48 urah razplinjevanja (4×10^{-7} mbar, 200°C)

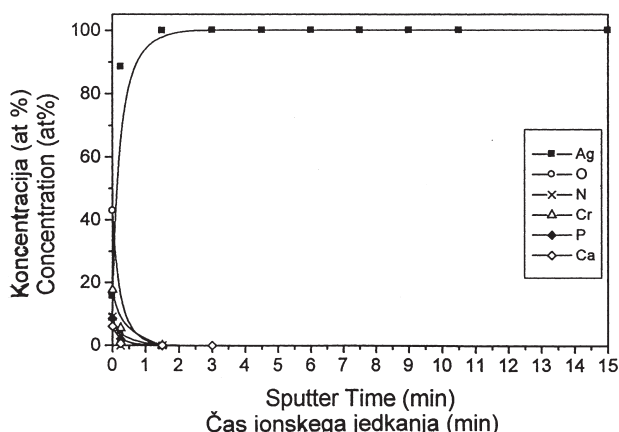
Figure 6: Mass spectrum of the outgassed products from the sputtered AgNi_{0.15} with the titanium nitride Ti/TiN after 48 hours of outgassing (4×10^{-7} mbar, 200°C)



Slika 7: Profilni diagram AgNi_{0,15}, povoskanega v raztopini Silverbrite, po končanem razplinjevanju

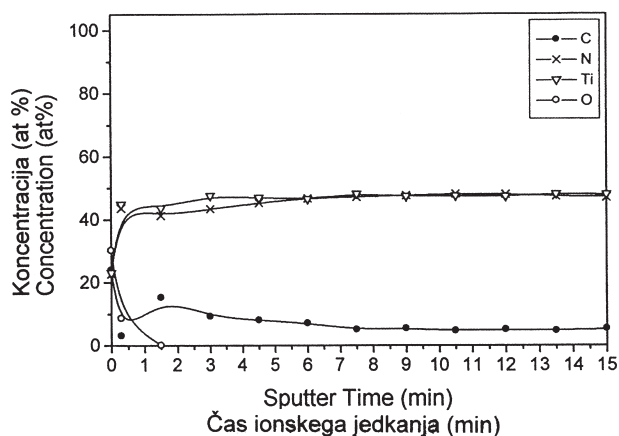
Figure 7: AES depth profile diagram of the AgNi_{0.15} waxed in the Silverbrite solution after the outgassing

srebrnega kontaktnega materiala AgNi_{0,15} ima po razplinjevanju pod 1nm debelo pasivacijsko plast, ki vsebuje krom (Cr), na površini pa so v majhnih



Slika 8: Profilni diagram kromiranega AgNi_{0,15} po končanem razplinjevanju

Figure 8: AES depth profile diagram of the cromated AgNi_{0.15} after the outgassing



Slika 9: Profilni diagram AgNi_{0,15} napršenega s titan nitridom Ti/TiN po končanem razplinjevanju

Figure 9: AES depth profile diagram of the sputtered AgNi_{0.15} with the titanium nitride Ti/TiN after the outgassing

koncentracijah še dušik (N), fosfor (P) in kalcij (Ca). Površina je precej oksidirana, v notranjosti plasti pa ni kisika. Profilni diagram (**slika 9**) srebrnega kontaktnega materiala AgNi_{0,15}, napršenega s titan nitridom (Ti/TiN), kaže po razplinjevanju, da je samo na površini titannitridna prevleka nekoliko oksidirana. Notranjost titannitridne prevleke vsebuje tudi ogljik, ki se je vgradil med njenim nanosom.

4 SKLEP

Raziskovali smo razplinjevalne lastnosti treh električno prevodnih pasivacijskih tankih plasti na srebrnem kontaktnem materialu AgNi_{0,15}. Prva pasivacijska plast je bila nanesena z voskanjem v raztopini Silverbrite (Doduco), druga s kromiranjem po elektrokemijskem postopku (IEVT) in tretja, titannitridna (Ti/TiN), je bila napršena (IJS).

Razplinjevali smo jih v visokem vakuumu (1×10^{-7} mbar, 200°C, 48 ur) in z masnim spektrometrom

ugotavljali sestavo razplinjene substance. Čistost in sestavo pasivacijskih zaščitnih prevlek po razplinjevanju smo ugotavljali s spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES).

Analize so pokazale, da so vse tri prevodne pasivacijske tanke plasti primerne za zaščito srebrnega kontaktnega materiala, saj so zelo čiste, imajo nizko stopnjo razplinjevanja in so cenovno sprejemljive.

5 LITERATURA

- ¹ Wutz, H. Adam, W. Walcher, Theory and Practice of Vacuum Technology, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig **1989**
- ² L. Koller, M. Jenko, S. Spruk, B. Praček, S. Vrhovec, *Vacuum*, 46 (1995) 8-10, 827-829
- ³ L. Koller, S. Vrhovec, M. Jenko, *Kovine zlit. tehnol.*, 29 (1995) 5-6, 515-518
- ⁴ R. Holm, Electric Contacts Handbook, Springer, New York **1967**
- ⁵ M. Bizjak, L. Koller, K. Požun, J. Leskovšek, ICEC'98 Offenbach, VDE-Verlag **1998**, 47-51
- ⁶ S.K. Chawla, J.K. Payer, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990)
- ⁷ J. Schirnikat, H-J Gewatter, L. Kiesewetter, *F & M* 104 (1996) 7-8, 515-518
- ⁸ Doduco Datenbuch, 2. Aufl., Pforzheim, 7, **1997**
- ⁹ "Kromating AG-797100", User Manual, Kemična tovarna Podnart, **1996**
- ¹⁰ B. Navinšek, P. Panjan, J. Krušič, *Service and Coating Technology*, 98 (1998) 809-815
- ¹¹ L. Koller, M. Bizjak, K. Pužun, *Kovine zlit. tehnol.*, 32 (1999) 1, 155-159
- ¹² B. Praček, *Kovine zlit. tehnol.*, 30 (1996) 1-2, 53-55