



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN



## Diplomarbeit

# Materialwissenschaftliche Untersuchung des Alterungsverhaltens von Silberschichtsystemen für Hochvoltanwendungen in der Elektromobilität

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

**Diplom-Ingenieurs (Dipl.-Ing.)**

eingereicht an der

TECHNISCHEN UNIVERSITÄT WIEN

FAKULTÄT FÜR MASCHINENWESEN UND BETRIEBSWISSENSCHAFTEN

von

**Martin SPERR, BSc**

**01226447**

unter der Leitung von

**Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Eisenmenger-Sittner**

Institut für Festkörperphysik - Forschungsbereich Functional and Magnetic Materials E138-03

&

**Dr. Reinhard Wagner, MSc MSc BSc BSc**

Rosenberger Hochfrequenztechnik GmbH & Co. KG

Wien, November 2021



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar  
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN



## Master Thesis

# Aging behaviour of electroplated Ag contact finishes of high voltage connectors applied in electric mobility

carried out for the purpose of obtaining the degree of

**Master of Science (MSc or Dipl.-Ing. or DI)**

submitted at

VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY  
FACULTY OF MECHANICAL AND INDUSTRIAL ENGINEERING

by

**Martin SPERR, BSc**

01226447

under the supervision of

**Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Eisenmenger-Sittner**

Institute of Solid State Physics - Research Unit of Functional and Magnetic Materials E138-03

&

**Dr. Reinhard Wagner, MSc MSc BSc BSc**

Rosenberger Hochfrequenztechnik GmbH & Co. KG

Vienna, November 2021

---

I confirm, that going to press of this thesis needs the confirmation of the examination committee.

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung dieser Arbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

#### *Affidavit*

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume. If text passages from sources are used literally, they are marked as such.

I confirm that this work is original and has not been submitted elsewhere for any examination, nor is it currently under consideration for a thesis elsewhere.

I acknowledge that the submitted work will be checked electronically-technically using suitable and state-of-the-art means (plagiarism detection software). On the one hand, this ensures that the submitted work was prepared according to the high-quality standards within the applicable rules to ensure good scientific practice "Code of Conduct" at the TU Wien. On the other hand, a comparison with other student theses avoids violations of my personal copyright.

#### *Eidesstattliche Erklärung*

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

Wien, November 2021

Unterschrift



## Danksagungen

Ich möchte mich bei meinem universitären Betreuer Professor Christoph Eisenmenger-Sittner sowie bei Dr. Reinhard Wagner und Dipl.-Ing. Christian Dandl von der Firma Rosenberger Hochfrequenztechnik für die zahlreichen, fachlich wertvollen und immer herzlich geführten Diskussionen bedanken. Außerdem gebührt mein Dank der Firma Rosenberger Hochfrequenztechnik und dem Institut für Festkörperphysik für die Möglichkeit des Verfassens dieser Masterarbeit.

# Kurzfassung

Steckverbinder und deren Kontaktbeschichtungen unterliegen insbesondere bei Hochvoltanwendungen in der Elektromobilität steigenden Anforderungen hinsichtlich Temperaturbeständigkeit. Die Temperaturbelastung ergibt sich einerseits aus der erhöhten Umgebungstemperatur, vor allem verursacht durch den bei Hybridantrieben ebenfalls vorhandenen Verbrennungsmotor, als auch aus der Wärmeentwicklung durch die Strombelastung, welche speziell im Kontaktpunkt durch den elektrischen Übergangswiderstand kritisch ist.

Betrachtet werden bei der Veredelung von Steckverbinderkomponenten eingesetzte wenige Mikrometer ( $\mu\text{m}$ ) dicke Silberschichtsysteme mit und ohne Diffusionsbarriere aus Nickel (Ni). Da Silber (Ag) von allen Edelmetallen die beste Leitfähigkeit aufweist, wird es besonders im Hochvoltbereich häufig eingesetzt. Die Silberschichten werden auf das Grundmaterial, gewöhnlich ein kupferhaltiger Werkstoff, galvanisch aufgebracht. Oft wird eine dünne Schicht Kupfer (Cu) als Haftvermittler zwischen Grundwerkstoff und Ag-Schicht vorgesehen.

Bislang gelten Temperaturen von über etwa  $180^\circ\text{C}$  für derartige Oberflächen als kritisch, obwohl die Angaben in der Literatur dazu variieren. Als Schädigungsmechanismen werden unter anderem genannt:

- (i) die durch Rekristallisation bedingte Erweichung der Silberschicht
- (ii) Wärmeentwicklung durch den Anstieg des Kontaktwiderstands nach Bildung isolierender Oxide – fehlt die Ni-Zwischenschicht, diffundieren Atome des Grundmaterials durch die Ag-Schicht und reagieren mit der Atmosphäre
- (iii) Haftungsprobleme durch Oxidation im Schichtsystem nach Diffusion von Sauerstoff (O) durch die Ag-Schicht zur Ni-Diffusionssperrschicht respektive zum Grundmaterial

Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Effekte mit materialwissenschaftlichen Methoden untersucht, um herauszufinden, welche Schädigungsmechanismen bei welchen Temperaturen aktiv sind. Daraus soll abgeleitet werden bis zu welchen Temperaturen Silberschichtsysteme in Hochvoltanwendungen wie Elektroautos und deren Ladestationen sicher verwendet werden können und ein Beitrag zu deren Betriebssicherheit geleistet werden.

Vor allem interessieren dabei die an den Schichtgrenzen Ag/Ni und Ag/Cu auftretenden Reaktionen und ob aufgrund der gegebenen Anfälligkeit von dünnen galvanischen Schichten für Diffusionsprozesse tatsächlich – wie in vielen Werken angeführt – eine Diffusionsbarriere notwendig ist, um den Ausfall von derartig beschichteten elektrischen Kontakten zu verhindern.

# Abstract

High voltage connectors with silver (Ag) contact finishes find themselves confronted with increasing demands regarding temperature resistance when applied in electric mobility. Higher temperatures arise from vehicles with hybrid drive – combustion engines increase ambient temperatures – and heat development because of the current load. As electric current can – on a microscopic scale – only pass through limited contact spots within the contact interface, heat will be generated due to the given contact resistance.

This work focuses on the use of electroplated Ag finishes, which are a few micrometers ( $\mu\text{m}$ ) in thickness, for electrical connector components. To improve adhesion, the regarded Ag layers are deposited on a copper (Cu) undercoat. Copper-based alloys are used as base materials. Considered are systems with and without an additional layer of nickel (Ni) between the Cu undercoat and the Ag finish, serving as a diffusion barrier, which prevents the migration of atoms from the bulk to the surface and vice versa. Currently temperatures above  $180^\circ\text{C}$  are considered critical for Ag finishes, although one can find varying data in literature. The causes of degradation are assigned to:

- (i) grain coarsening and thus softening of the Ag finish due to recrystallisation
- (ii) heat development because of increased contact resistance – if there is no Ni diffusion barrier, atoms of the base material migrate towards the surface and form an insulating oxide layer, lifting the contact resistance values
- (iii) loss of adhesion as a consequence of oxidation within the coating – triggered by oxygen (O) diffusion towards the Cu underplate or the Ni diffusion barrier, respectively

This work examines the aging behaviour of Ag contact finishes with methods applied in materials science. Thereby it should be derived up to what temperatures Ag contact finishes can be operated safely in high voltage applications, such as electric vehicles and their chargers. In particular, the reactions at the interfaces Ag/Ni and Ag/Cu are of interest and if – since thin electroplated layers can be permeable and are therefore prone to diffusion – a diffusion barrier layer is necessary to prevent failure of Ag-finished electrical connectors.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagungen</b>	<b>iii</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	1
1.2 Problemstellung und Forschungsfrage . . . . .	1
1.3 Zieldefinition . . . . .	3
1.4 Steckverbinder . . . . .	4
1.4.1 Definition . . . . .	4
1.4.2 Funktionsweise und Aufbau . . . . .	4
1.4.3 Stromtragfähigkeit und Kontaktwiderstand . . . . .	5
1.5 Das Hochvolt-Stecksystem von Rosenberger (HVR) . . . . .	7
1.5.1 Einsatzbereich Automotive . . . . .	8
1.6 Einsatztemperaturbereich versilberter Hochvolt-Steckverbinder . . . . .	10
1.6.1 Kritische Temperaturen für Silberschichtsysteme . . . . .	10
1.7 Wärmequellen . . . . .	10
1.7.1 Erwärmung im Kontaktpunkt . . . . .	10
1.7.2 Umgebungstemperatur im Motorraum . . . . .	11
1.7.3 Belastungsspitzen im Betrieb . . . . .	11
<b>2 Grundlagen</b>	<b>12</b>
2.1 Bindungen in Festkörpern . . . . .	12
2.1.1 Metallbindung . . . . .	14
2.1.2 Ionenbindung . . . . .	14
2.1.3 Kovalente Bindung . . . . .	15
2.1.4 Van-Der-Waals-Bindung . . . . .	15
2.2 Kristallographie . . . . .	16
2.2.1 Kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur . . . . .	16
2.2.2 Körner, Korngrenzen, Gefüge . . . . .	17
2.3 Phasendiagramme . . . . .	18
2.3.1 Binäre Systeme . . . . .	19
2.3.2 Cu-Ni . . . . .	20
2.3.3 Cu-Ag . . . . .	20
2.3.4 Ag-Ni . . . . .	21

2.3.5	Ag-C . . . . .	22
2.3.6	C-Cu . . . . .	23
2.3.7	C-Zn . . . . .	24
2.3.8	Cu-Zn . . . . .	24
2.3.9	Ag-Zn . . . . .	25
2.3.10	Ag-Sn . . . . .	25
2.3.11	Ni-Sn . . . . .	26
2.4	Intermetallische Phasen . . . . .	27
2.5	Hume-Rothery-Regeln . . . . .	29
2.6	Diffusion . . . . .	29
2.6.1	Diffusionsgesetze . . . . .	29
2.6.2	Bergauf- und Bergabdiffusion . . . . .	31
2.6.3	Interdiffusion . . . . .	33
2.6.4	Kirkendall-Effekt . . . . .	33
2.7	Diffusionspfade in polykristallinen Materialien . . . . .	35
2.7.1	Volumendiffusion . . . . .	35
2.7.2	Korngrenzen- und Grenzflächendiffusion . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Materialien für Hochvolt-Steckverbinder</b> . . . . .	<b>38</b>
3.1	Basismaterialien . . . . .	38
3.2	Galvanische Beschichtungen . . . . .	39
3.3	Haftung . . . . .	41
3.4	Alterungsmechanismen elektrischer Verbindungen . . . . .	42
3.4.1	Reibverschleiß (Fretting) . . . . .	42
3.4.2	Kraftabbau . . . . .	43
3.4.3	Elektromigration . . . . .	43
3.4.4	Interdiffusion . . . . .	44
3.4.5	Chemische Reaktion . . . . .	44
3.5	Diffusion durch die Silberschicht . . . . .	45
3.5.1	Cu in Ag . . . . .	45
3.5.2	Zn in Ag . . . . .	46
3.5.3	Ni in Ag und Ag in Ni . . . . .	47
3.5.4	O in Ag . . . . .	48
3.5.5	Sn in Ag . . . . .	49
3.5.6	Nickel als Diffusionssperrschicht . . . . .	49
3.6	Oxidation . . . . .	51
3.6.1	Oxidation der Oberfläche . . . . .	52
3.6.2	Innere Oxidation . . . . .	53
3.7	Oxidschichtbildung und -wachstum bei vorliegenden Schichtsystemen . . . . .	53
3.7.1	Nickeloxide (NiO) . . . . .	53
3.7.2	Kupferoxide (CuO) . . . . .	54
3.7.3	Silberoxide (AgO) . . . . .	54
3.7.4	Zinkoxide (ZnO) . . . . .	55

3.7.5	Zinnoxide (SnO) . . . . .	55
3.8	Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum . . . . .	55
3.9	Kaltverschweißen bei Silber . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Auslagerung und materialwissenschaftliche Untersuchung</b>	<b>58</b>
4.1	Methodik . . . . .	58
4.1.1	Auslagerung bei unterschiedlichen Sauerstoffverfügbarkeiten . . . . .	58
4.1.2	Schliffherstellung . . . . .	59
4.1.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	60
4.1.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . . .	60
4.1.5	Focused Ion Beam (FIB) . . . . .	61
4.1.6	Ionen-Channeling-Kontrast . . . . .	62
4.1.7	Reibkraft- und Kontaktwiderstandsmessungen . . . . .	62
4.2	Auslagerungstemperaturen und -zeiten . . . . .	63
4.2.1	Beschleunigter Versuch . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Silber- und Silber-Zinn-Oberfläche</b>	<b>65</b>
5.0.1	Schichtaufbau . . . . .	65
5.0.2	Oberflächen-EDX, Reibspuren, Elementverläufe . . . . .	66
5.0.3	Reibungskoeffizient . . . . .	76
5.0.4	Kontaktwiderstand . . . . .	77
<b>6</b>	<b>Silber-Graphit-Dispersionsoberfläche</b>	<b>79</b>
6.0.1	Schichtaufbau . . . . .	79
6.0.2	Oberflächen-EDX, Reibspuren, Elementverläufe . . . . .	80
6.0.3	Reibungskoeffizient . . . . .	86
6.0.4	Kontaktwiderstand . . . . .	87
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>90</b>
7.1	Haftungsprobleme bei Schichtsystemen mit Nickel . . . . .	90
7.1.1	Thermischer Ausdehnungskoeffizient . . . . .	92
7.1.2	Gitterfehlpassung, Regularität der Grenzflächenatome, Oberflächenrauheit	92
7.1.3	Löslichkeit und Interdiffusion . . . . .	93
7.1.4	Rekombination von Wasserstoff . . . . .	95
7.1.5	Sauerstoffdiffusion und innere Oxidation . . . . .	97
7.2	Unterschied in der Korngrenzensauerstoffdiffusion zwischen Ag-C und Ag . .	97
7.3	Einfluss der Sauerstoffverfügbarkeit auf Diffusion und Oxidation . . . . .	100
7.4	Einfluss der Porosität auf das Diffusionsgeschehen . . . . .	101
7.5	Geringe Haftfestigkeit an der gefügten Seite von Ag mit Ni . . . . .	103
7.6	Zusammenfassung der Beobachtungen zu Diffusion . . . . .	105
7.6.1	Reinsilberschichten . . . . .	105
7.6.2	Ag-C-Dispersionsschichten . . . . .	107
7.7	Weitere Ansätze zur Elimination der Ni-Diffusionssperrschicht . . . . .	108

## *Inhaltsverzeichnis*

---

<b>8 Zusammenfassung der Ergebnisse</b>	<b>110</b>
<b>9 Ausblick</b>	<b>111</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>112</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>116</b>
<b>Glossar</b>	<b>117</b>
<b>Literatur</b>	<b>119</b>



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar  
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Die Rosenberger Hochfrequenztechnik GmbH & Co. KG ist ein 1958 von Hans Rosenberger Senior als Schlosserei gegründetes, heute international agierendes Familienunternehmen mit Stammsitz im oberbayerischen Fridolfing, Deutschland. Aktuell zählt es, gemeinsam mit seinen Partnerfirmen, zu den weltweit führenden Anbietern in der Hochfrequenz-, Faseroptik- und Hochvolt-Technologie [1].

Mit Voranschreiten der Energiewende, dem damit verbundenen politisch geforderten und geförderten Ausbau der Elektromobilität und einem gestiegenen gesellschaftlichen Bewusstsein für Umweltschutz und Nachhaltigkeit geht ein geändertes Konsumverhalten einher. Insbesondere im Bereich Automotive ergibt sich dadurch eine quantitativ und qualitativ erhöhte Nachfrage nach zuverlässigen, sicheren Lösungen bei elektrischen Verbindungen. Dies erfordert fortlaufende Innovation, da Steckverbinder bei immer höherer Stromdichte mit immer weniger Bauraum auskommen müssen. Für die Sicherheit und das Übertragungsverhalten ist vor allem die Performance bei hohen Temperaturen und das Alterungsverhalten während der veranschlagten Produktlebenszeit wichtig.

## 1.2 Problemstellung und Forschungsfrage

Steckverbinder und deren Kontaktbeschichtungen unterliegen insbesondere bei Hochvoltanwendungen in der Elektromobilität steigenden Anforderungen hinsichtlich Temperaturbeständigkeit. Die Zuverlässigkeit und Sicherheit im Betrieb steht bei Personenkraftwagen an oberster Stelle. Besonders bei elektrisch oder mittels Hybridantrieb betriebenen Kraftfahrzeugen stellen Steckverbinder wichtige Schnittstellen für die Strom- oder Signalübertragung dar. Der Ausfall einer solchen Schnittstelle kann unmittelbare (keine oder keine sichere Inbetriebnahme mehr möglich) oder zumindest mittelbare Folgen (Aufleuchten einer Kontrollleuchte und erforderlicher Besuch in der Werkstatt) haben. Abgesehen von Sicherheitsaspekten ist es hinsichtlich Zuverlässigkeit und Produkterlebnis für das Endprodukt essentiell, dass Steckverbinder die veranschlagte Lebensdauer erreichen. Das Erreichen der Lebensdauer und das Treffen von Aussagen über diese hängt wesentlich mit dem Kennen und Verstehen des Alterungsverhaltens zusammen. Mit Alterung ist gemeint, wie sich die Eigenschaften des Materials im Laufe der Zeit in Abhängigkeit äußerer Einflussgrößen wie Luftfeuchtigkeit oder Temperatur verändern.

Galvanische Beschichtungen schützen das Grundmaterial der elektrischen Kontaktpartner in Steckverbindern vor Korrosion und sorgen für eine höhere Stromtragfähigkeit infolge verbesserter Kontaktierung und höherer Leitfähigkeit. Weil sie für die Funktion einer Steckverbindung wichtig, aber nur einige Mikrometer ( $\mu\text{m}$ ) dick sind, stellen galvanische Überzüge die Achillesferse dieser elektrischen Schnittstelle dar. Für den sicheren Betrieb von Steckverbindungen ist es unerlässlich, dass der Verschleiß der Kontaktbeschichtungen gering ist, die Haftung am Grundmaterial hoch und das Eigenschaftsprofil auch bei hohen Temperaturen über die veranschlagte Lebensdauer bestehen bleibt.

Um in der Elektromobilität (E-Mobilität) zum Einsatz kommen zu können, müssen Kontaktbeschichtungen aus Silber eine – von Automobilkonzernen geforderte – Temperaturbelastung von 1000 h bei  $180^\circ\text{C}$  überstehen. Somit ist das erste und naheliegendste Ziel die Prozesse bei dieser Temperaturbehandlung zu untersuchen. Laufen bei einer Temperaturbelastung von  $180^\circ\text{C}$  über eine Dauer von 1000 h ( $180^\circ\text{C}/1000\text{ h}$ ) bereits Degradierungsprozesse ab? Wenn ja, welche Schädigungsmechanismen sind aktiv? Welchen Einfluss darauf haben Diffusion und Oxidation – also auch die Verfügbarkeit von Sauerstoff? Ist eine Diffusionsbarriere aus Nickel zwischen Grundmaterial und Silberschicht notwendig, um Diffusionsprozesse des Grundmaterials an die Oberfläche und – angesichts der in der Literatur oft erwähnten Durchlässigkeit von Silber für Sauerstoff [2, 3, 4, 5, 6, 7] – von Sauerstoffatomen zu darunter liegenden, oxidationsempfindlichen Materialien zu verhindern? Momentan ist der Einbau dieser Diffusionsbarriere state of the art. Aber ist sie wirklich erforderlich oder bringt sie wegen der geringen Haftfestigkeit der Silberbeschichtung auf Nickel mehr Nachteile als Vorteile mit sich?

Darüber hinaus interessiert, was passiert, wenn man zusätzlich zu den  $180^\circ\text{C}/1000\text{ h}$  eine Belastung von  $250^\circ\text{C}/20\text{ h}$  (Überlast) aufbringt, die Belastungsspitzen im Betrieb simuliert, wie sie zum Beispiel bei einem Überholvorgang auftreten.

Außerdem soll herausgefunden werden, ob man oben erwähntes Temperaturprogramm in einem beschleunigten Auslagerungsversuch über eine Larson-Miller-Beziehung [8] abbilden kann oder es zu abweichenden Ergebnissen kommt. Dabei verringern sich die langen Auslagerungszeiten durch das Altern bei weit höheren Temperaturen. So erhält man schneller Ergebnisse und spart zudem Energie.

### 1.3 Zieldefinition

Folgende Punkte sollen in vorliegender Arbeit durchgeführt beziehungsweise untersucht werden:

- Erhebung der Temperaturbeständigkeit verschiedener Silberschichtaufbauten mit und ohne Nickel-Zwischenschicht bei 180°C/1000 h
- Aufbringen einer Überlast von 250°C/20 h zur Simulation von Belastungsspitzen (zum Beispiel Überholvorgang)
- Zuverlässigkeit beschleunigter Alterung (Larson-Miller-Beziehung) überprüfen
- Auftretende Schädigungsmechanismen bestimmen: insbesondere Diffusionsprozesse, innere und äußere Oxidation, Verlust der Haftfestigkeit, Sauerstoffdurchlässigkeit und Erweichung durch Kornwachstum
- Einfluss der Sauerstoffverfügbarkeit untersuchen
- Reibungskoeffizient und Kontaktwiderstand bestimmen

## 1.4 Steckverbinder

### 1.4.1 Definition

Steckverbinder werden dazu verwendet, eine mechanische und elektrische Verbindung zwischen Bauteilen oder Baugruppen herzustellen und kommen insbesondere in der Automobilindustrie, der Kommunikationstechnik sowie der Industrieelektronik zum Einsatz. Robert S. Mroczkowski definiert Steckverbinder als elektromechanische Systeme, die eine lösbare Verbindung zwischen zwei Subsystemen eines elektronischen Geräts ohne inakzeptable Auswirkung auf die Funktion des Geräts schaffen [9]. Durch eine Steckverbindung wird ein trennbarer elektrischer Kontakt hergestellt – also zwei Leiter stromtragfähig aber lösbar miteinander verbunden [10].

### 1.4.2 Funktionsweise und Aufbau

Ein Steckverbinder besteht aus einem Buchsenelement und einem Stiftelement. Das Stiftelement ist in Abbildung 1.1 grün dargestellt, das Buchsenelement grau. Beide sind metallische Leiter, sie stellen die elektrisch leitende Verbindung her, während das Steckverbindergehäuse (beziehungsweise der jeweilige Kontaktträger) für Isolierung sorgt. Der Kontaktträger mündet in einen Anschlussbereich an den in weiterer Folge ein Leiter mittels Löt-, Crimp-, Schneidklemm- oder Einpressverbindung angeschlossen wird [10].

Zwischen Buchsenelement und Stiftelement befindet sich oft ein Kontaktelement (siehe Abbildung 1.2), das bei der Verbindung der Bauteile elastisch verformt wird und so die für die

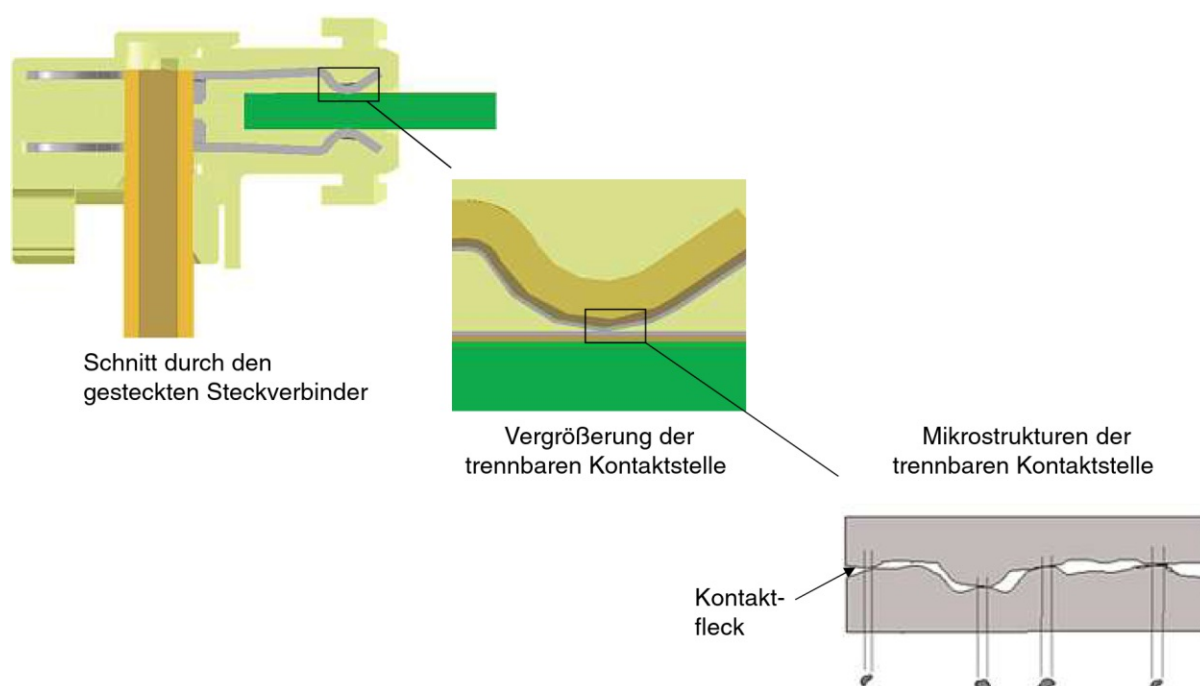
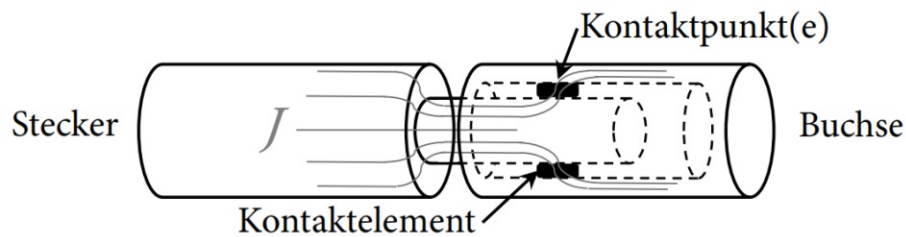


Abbildung 1.1: Prinzipieller Aufbau eines Steckverbinders [11]

Abbildung 1.2: Buchse, Stift (Stecker) und Kontaktelement, Stromdichte  $J$  [12]

Kontaktierung erforderliche Anpresskraft hervorruft. Sie ist eine wichtige Steckverbinder-Kenngröße und wird meist als Kontaktnormalkraft bezeichnet. Für die Kontaktierung sollte sie möglichst groß sein, da sich so die wirksame Kontaktfläche vergrößert und oberflächen-nahe Fremdschichten aufgerissen und abgerieben werden. Für die Funktion der Steckverbindung ist jedoch die Begrenzung der Kontaktnormalkraft notwendig, um die Kraft, die beim Steckvorgang aufgewendet werden muss, klein zu halten. Außerdem führt eine zu hohe Kontaktnormalkraft zu unerwünscht hohem Verschleiß, bei dem auch Bestandteile der für die Kontaktierung und das Oxidations- und Korrosionsverhalten wichtigen Beschichtung abgerieben werden [10].

Als Kontaktelemente kommen zum Beispiel Ringfedern (Abbildung 1.3 links) oder gestanzte Hülsen (Abbildung 1.3 Mitte) zum Einsatz, aber auch die direkte Kontaktierung über zwei relativ starre, nicht federnde Kontaktoberflächen ist möglich (Abbildung 1.3 rechts).

Spring leaf technology



Stamped sleeve technology



Surface contact technology

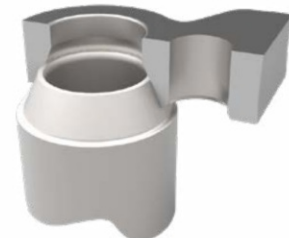


Abbildung 1.3: Kontaktsysteme [13]

### 1.4.3 Stromtragfähigkeit und Kontaktwiderstand

Um zu verstehen, von welchen Einflussgrößen die Stromtragfähigkeit (diese gibt an, mit welcher Stromstärke man ein Bauteil elektrisch belasten kann, ohne dass sich eine unzulässig hohe Erwärmung einstellt [15]) beziehungsweise der Kontaktwiderstand abhängen, muss man den Aufbau elektrischer Kontakte betrachten. Jede noch so glatt erscheinende Oberfläche weist unter dem Mikroskop Spitzen und Täler auf – sie ist rau und wellig. Fügt man nun zwei Oberflächen zusammen, berühren sich die Oberflächen an einzelnen Rauheitsspitzen.

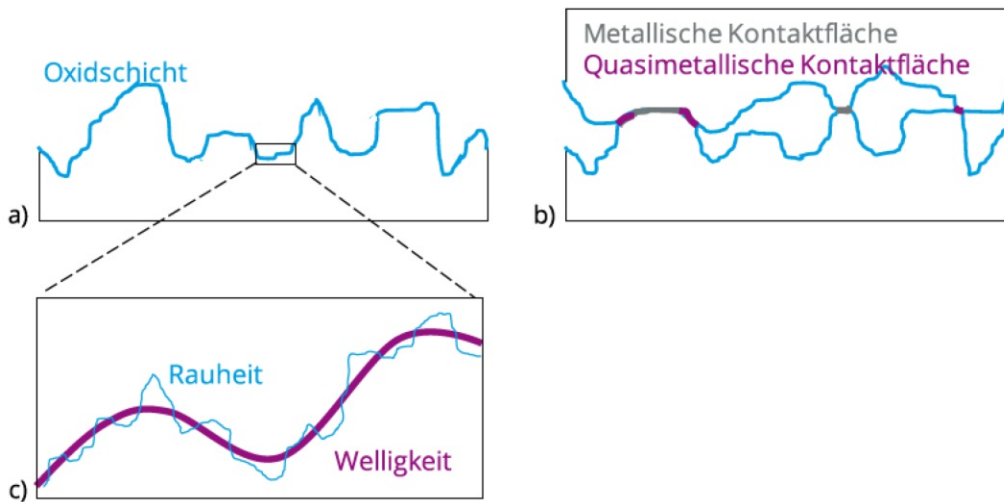


Abbildung 1.4: Mikrostruktur der Kontaktfläche [14]

Die Fläche der tatsächlichen Berührung nennt man mechanisch tragende Kontaktfläche oder metallische Kontaktfläche [14, 16]. Ist die Oberfläche zusätzlich mit einer Fremdschicht behaftet, reduziert sich die für die Kontaktierung zur Verfügung stehende Fläche auf die wirksame Kontaktfläche, auch quasimetallische Kontaktfläche genannt. Diese befindet sich dort, wo vorhandene Fremdschichten aufgerissen werden oder die Fremdschicht dünner als  $20 \text{ \AA}$  ist – dann ist sie dünn genug, um durchtunnelt zu werden [14] (Anmerkung:  $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$ , Radien isolierter Atome:  $0,06 - 0,25 \text{ nm}$  [17]). Der Kontaktwiderstand  $R_K$  in  $\Omega$  ist direkt proportional zur Größe der wirksamen Kontaktfläche und setzt sich aus Engewiderstand  $R_E$  und Fremdschichtwiderstand  $R_F$  zusammen.  $R_E$  erhöht den Kontaktwiderstand, da die Strombahnen im Mikrokontakt eingengt werden – siehe Abbildung 1.5.  $R_F$  berücksichtigt Fremdschichten im Bereich der tragenden, aber nicht metallischen Kontaktfläche [10, 14, 16, 18].

$$R_K = R_E + R_F \quad \text{mit} \quad R_E = \frac{\rho}{2r} \quad (1.1)$$

Der Engewiderstand kann mit dem Ellipsenmodell nach Holm [16] abgeschätzt werden. Hierin ist  $\rho$  in  $\Omega\text{m}$  der spezifische elektrische Widerstand des Werkstoffes und  $r$  der Radius des Mikrokontakts, welcher als ideal leitende Scheibe angenommen wird [14, 16].

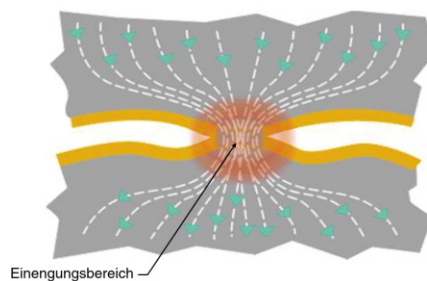


Abbildung 1.5: Strombündelung im Einengungsbereich [11]



## 1.5 Das Hochvolt-Stecksystem von Rosenberger (HVR)

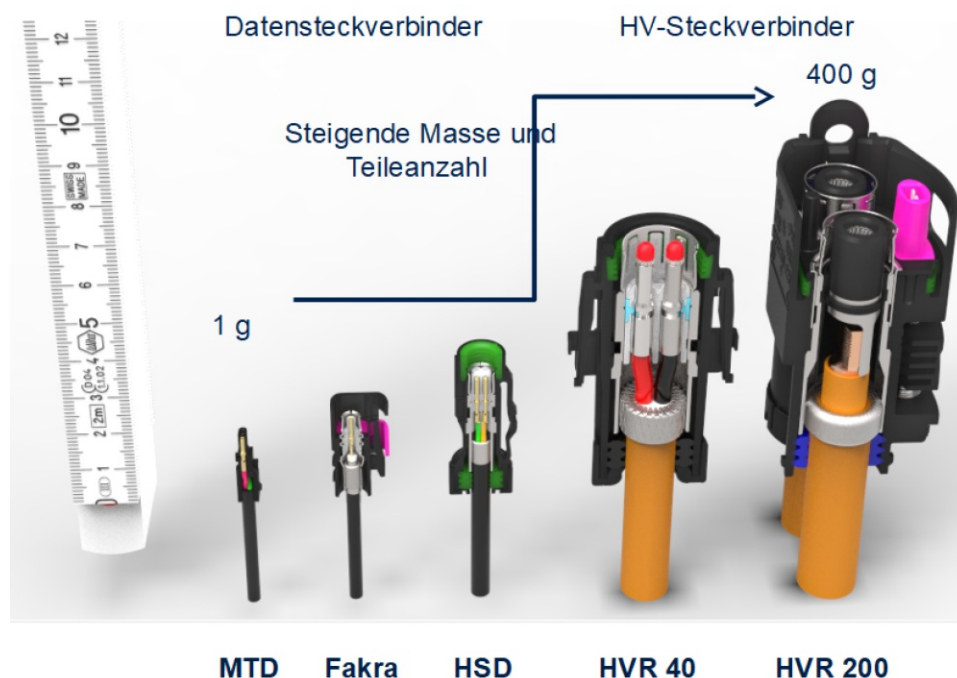


Abbildung 1.6: Schnittdarstellung Daten- und Hochvolt-Steckverbinder [13]

Mit dem Hochvolt-Stecksystem von Rosenberger (HVR) können bis 1000 V ununterbrochen Ströme von bis zu 450 A bei einem Kabelquerschnitt von  $120 \text{ mm}^2$  übertragen werden. Dazu kommen drei verschiedene Kontaktsysteme (Abbildung 1.3) zum Einsatz. Alle Technologien ermöglichen konstante Kontaktnormalkräfte bei niedriger Steckkraft und multiple Mikrokontakte. Dies führt zu niedrigen Kontaktwiderständen bei hoher Stromübertragung. Je nach Applikation wird die geeignetste Variante gewählt. Aufgrund der stetigen Weiterentwicklung und Testung der für die Kontaktpartner verwendeten Silberbeschichtungen kann auch bei starker Belastung optimales Übertragungsverhalten über die Produktlebenszeit garantiert werden [13].



Abbildung 1.7: HVR 420 [1]

### 1.5.1 Einsatzbereich Automotive

Die folgenden beiden Abbildungen geben einen Überblick über die von Rosenberger produzierten, in Elektroautos verbauten Steckverbinder. Dazu zählen unter anderem [13]:

- High-voltage connectors (HVR)
- High-power connectors (HPK)
- Direct contact systems (DCS)
- HV components (power distribution units, splitters, cell modules, fuses)
- Low-voltage connectors (LVR)

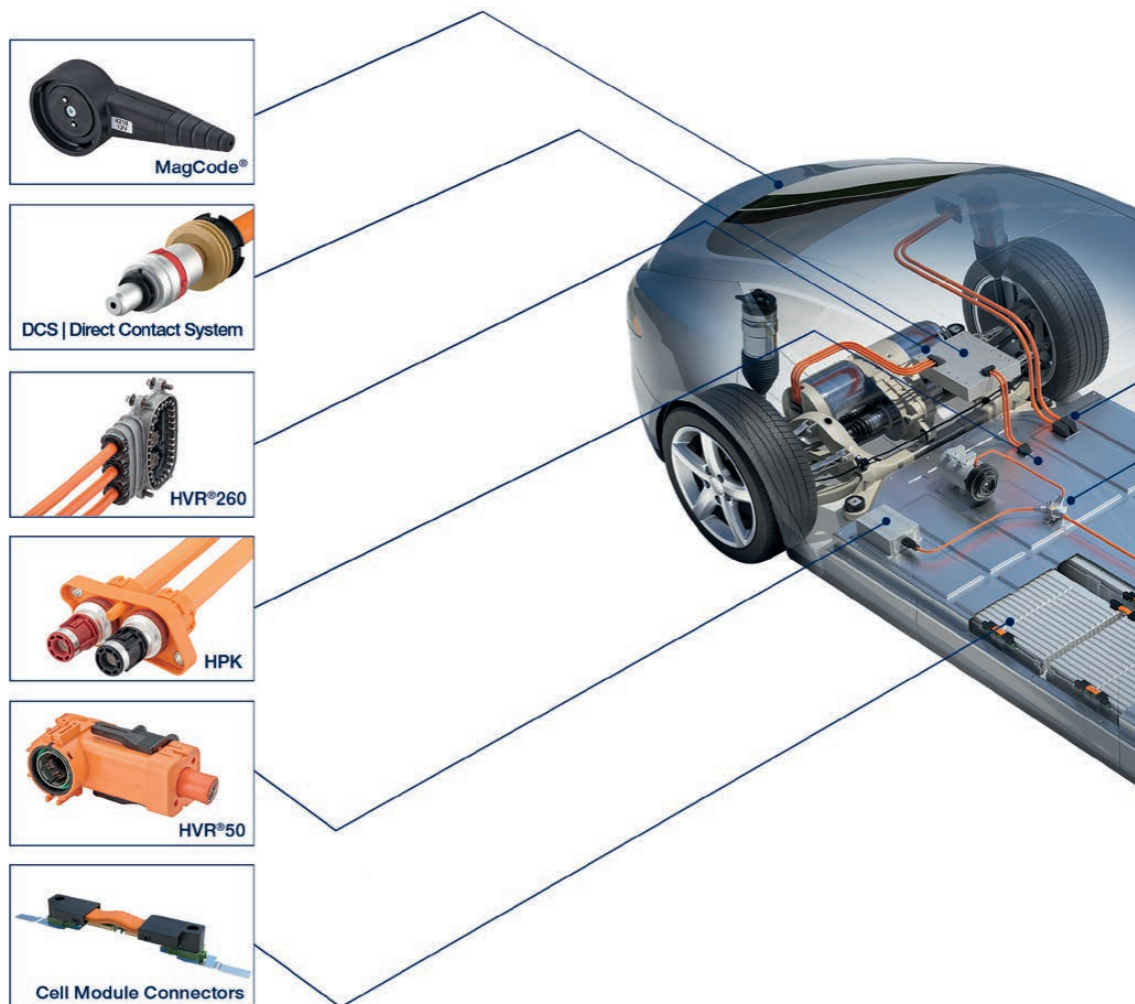


Abbildung 1.8: Übersicht Rosenberger High-Voltage Connectors (1/2) [13]



Die Hochvolt-Steckverbinder von Rosenberger zeichnen sich aus durch [13]:

- hohe Stromübertragung bei geringer Erwärmung
- kleine Bauräume
- hohe Vibrationsbeständigkeit
- hochentwickelte Kontaktsysteme
- innovative und stetig weiterentwickelte Kontaktbeschichtungen

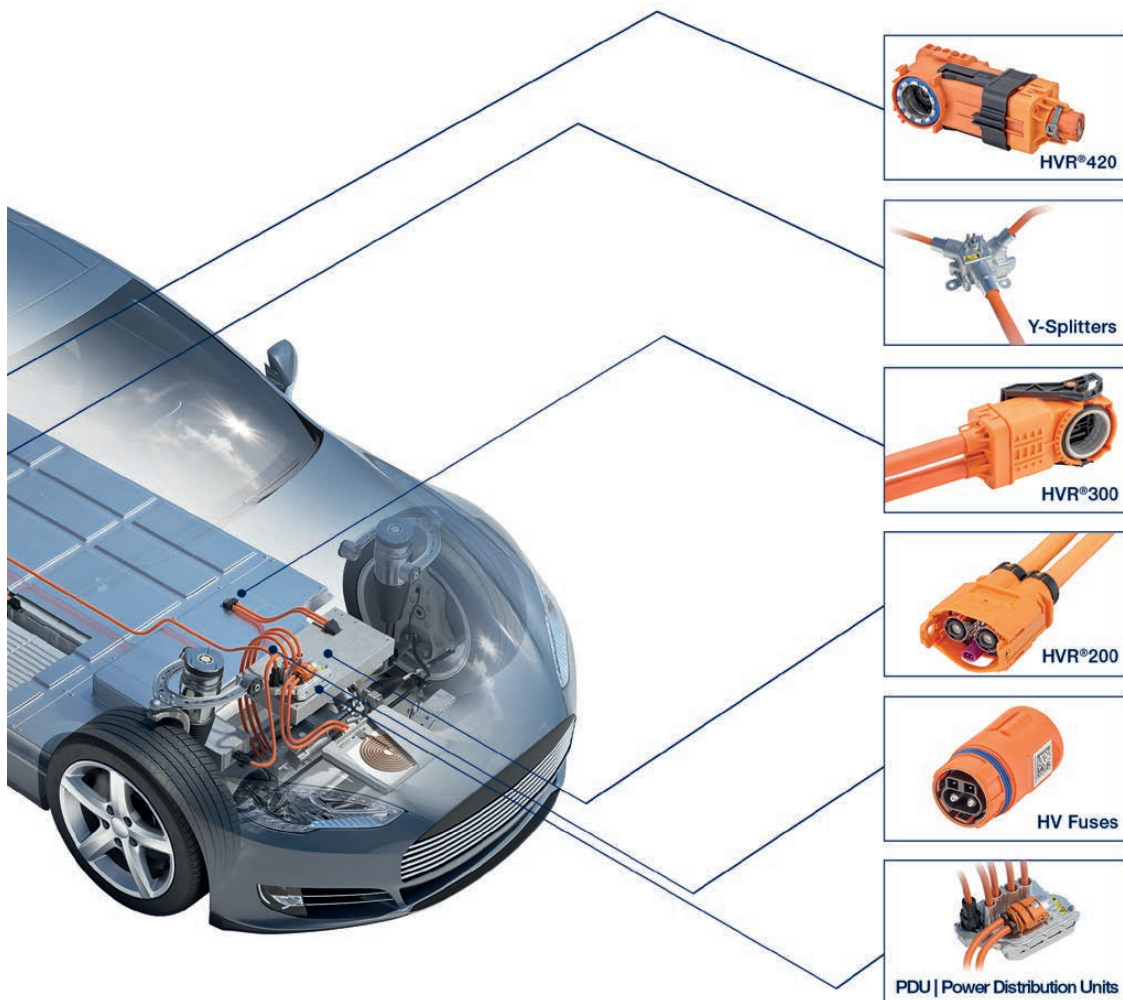


Abbildung 1.9: Übersicht Rosenberger High-Voltage Connectors (2/2) [13]

## 1.6 Einsatztemperaturbereich versilberter Hochvolt-Steckverbinder

Mit dem Voranschreiten der E-Mobilität haben sich die Anforderungen an elektrische Bauteile im Bereich Automotive geändert und sind weiter im Wandel. Insbesondere die Umgebungstemperaturen, denen sie ausgesetzt sind, sind stark gestiegen – auf über 150°C. Hochvolt-Steckverbinder und deren Kontaktbeschichtungen selbst müssen bis 200°C zuverlässig funktionieren [19]. Während 2016 im BMW Group Standard GS 95006-7 (Leistungssätze in Kraftfahrzeugen – Prüfungen für Steckverbinder, von BMW in Zusammenarbeit mit der Audi AG, Daimler AG, Porsche AG und Volkswagen AG erstellt) in der Prüfgruppe 21 festgelegt wurde, dass die Prüflinge bei der Langzeittemperaturlagerung in trockener Wärme 1000 h lang bei 130°C gelagert werden müssen, gehen die Anforderungen heute in Richtung des Ertragens von 180 - 200°C über 1000 h – und zwar ohne dass Haftungsprobleme auftreten [2, 19, 20].

### 1.6.1 Kritische Temperaturen für Silberschichtsysteme

Herkömmliche Kontaktbeschichtungen aus Silber mit einer Diffusionssperrschicht aus Nickel können zuverlässig bis 160°C verwendet werden. Über 160°C neigt die Silberschicht zu Rekristallisation und Erweichung [2]. Ab 180°C [2] (beziehungsweise ab 160°C laut [21]) ist es möglich, dass Sauerstoff entlang der Silberkorngrenzen eindiffundiert und die Nickel-Diffusionssperrschicht oder, wenn diese fehlt, das Grundmaterial oxidiert. Dadurch kann es zur Delamination der Silberbeschichtung kommen [2, 3, 4].

## 1.7 Wärmequellen

### 1.7.1 Erwärmung im Kontaktpunkt

Durch den elektrischen Widerstand des Steckverbinders (dessen Gesamtwiderstand oder Verbindungswiderstand setzt sich aus Materialwiderstand und Kontaktwiderstand zusammen [22]) kommt beim Stromdurchgang eine Verlustleistung zustande, die zur Erwärmung des Steckverbinders führt. Die Wärme entsteht an den jeweiligen Widerständen (insbesondere in den Kontaktpunkten) und wird dann durch Konvektion, Wärmeleitung und Strahlung an die angrenzenden Bereiche abgegeben. Bei kurzzeitigen Strombelastungen kommt es nur zur Erwärmung der Kontakte zwischen Kontaktelement und Buchse sowie zwischen Kontaktelement und Stift (siehe auch Abbildung 1.2). Weiter entfernte Bereiche, wie der Grundwerkstoff des Kontaktelements oder Stift und Buchse selbst, erwärmen sich hingegen nur geringfügig. Bei längeren Strombelastungen allerdings erwärmen sich auch diese Bereiche, außerdem kommt es zur Erwärmung des Grundmaterials und zur Aktivierung von Diffusionsprozessen [12].

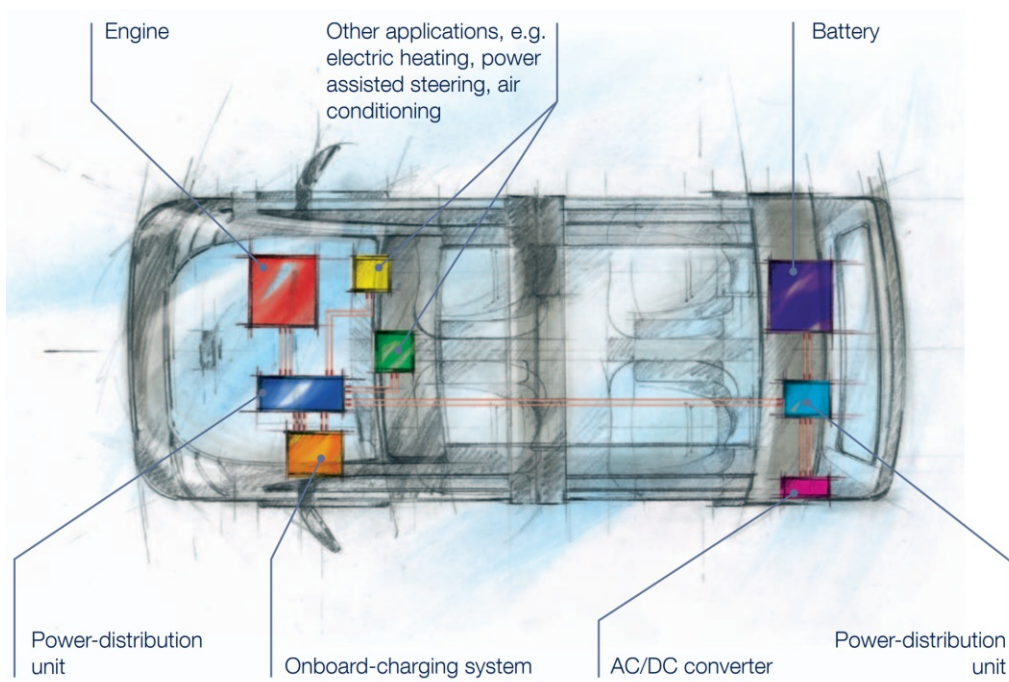


Abbildung 1.10: Hochvoltnetz im Elektroauto [13]

### 1.7.2 Umgebungstemperatur im Motorraum

Da die meisten Hochvolt-Steckverbinder in der Nähe des Motors (engl. engine) verbaut sind (siehe Abbildung 1.10: Hochvolt-Boardnetz mit orangenen Linien dargestellt) und im Motorraum hohe Umgebungstemperaturen auftreten – insbesondere bei Hybridfahrzeugen, bedingt durch den zusätzlich vorhandenen Verbrennungsmotor – sind diese Bauteile besonders hohen Anforderungen unterworfen [19].

### 1.7.3 Belastungsspitzen im Betrieb

Kurzfristige, hohe Stromflüsse stellen Belastungsspitzen dar. Zum Beispiel kommt es während eines Überholvorgangs zu einem sehr hohen Energieverbrauch, um die nötige Beschleunigung zu erreichen. Es fließt hoher Strom von der Batterie zum Motor, dieser muss die Steckverbinder als Verbindungsstellen passieren.

Für das Verstehen der angesprochenen und untersuchten Phänomene sind theoretische Grundlagen zu atomarer Bindung, binären Systemen, Oxidation und Diffusionsprozessen notwendig, welche in Kapitel 2 ausführlich besprochen werden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Bindungen in Festkörpern

Ein Festkörper entsteht, wenn sich Atome verbinden. Die besprochenen Bindungen sind idealisierte Grenzfälle. Real herrschen oft gemischte Bindungen vor – wie bei der Kombination aus metallischer und kovalenter Bindung in Übergangsmetallen (chemische Elemente mit Ordnungszahlen 21 - 30, 39 - 48, 57 - 80 und 89 - 112, unter anderem zählen die in dieser Arbeit betrachteten Elemente Ag, Cu und Ni dazu [23]). Gottstein [24] gibt einen schematischen Überblick über den Anteil der Bindungstypen bei technisch wichtigen Werkstoffgruppen.

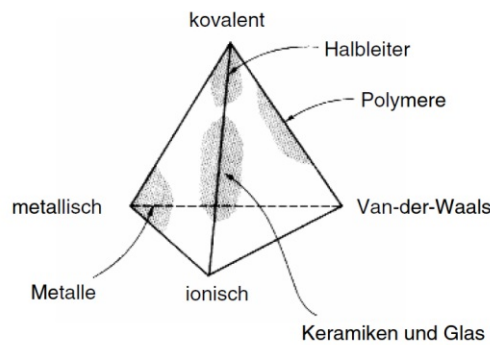


Abbildung 2.1: Anteil der Bindungstypen bei technisch wichtigen Werkstoffgruppen [24]

Tabelle 2.1: Elektronenkonfiguration Ag, Cu, Ni [25]

Periode	Auffüllen nach dem Aufbauprinzip	Ag	Cu	Ni
1	$1s^2$	✓	✓	✓
2	$2s^2 2p^6$	✓	✓	✓
3	$3s^2 3p^6$	✓	✓	✓
4	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	✓	$4s^1 3d^{10}$	$4s^2 3d^8$
5	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	$5s^1 4d^{10}$	0	0
6	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	0	0	0

Verantwortlich für die Bindung(en) zwischen Atomen sind die Elektronen auf den äußeren beziehungsweise auf der äußersten Schale (Valenzschale), während Elektronen auf weiter innen liegenden Schalen zu stark an den Kern gebunden sind, als dass sie mit anderen Atomen in Wechselwirkung treten könnten [23]. Die wichtigste Schale ist die äußerste, in

welcher noch Elektronen anzutreffen sind. Jene bestimmt das Ausmaß der Wechselwirkungen mit anderen Atomen und ist darum für die Festkörpereigenschaften essentiell. Elektronen in der äußersten Schale werden Valenzelektronen genannt [24].

Die Elemente Kupfer und Silber entsprechen nicht dem Aufbauprinzip des Atomorbitalmodells (Abbildung 2.2 und Tabelle 2.1). Hier ist es energetisch günstiger, die in der Besetzungsreihenfolge vorletzte Unterschale (5s bei Ag, 4s bei Cu) nur zur Hälfte zu besetzen und dafür eine voll besetzte 4d- beziehungsweise 3d-Unterschale zu erhalten. Dies hat zur Folge, dass Silber und Kupfer in der äußersten Schale (fünfte Schale im Fall von Ag und vierte Schale im Fall von Cu) nur ein Elektron aufweisen, das frei beweglich ist und nicht mit der jeweiligen d-Unterschale wechselwirkt. Dies begründet die hohe elektrische Leitfähigkeit und gute Wärmeleitfähigkeit von Ag und Cu [26]. Bei Nickel hingegen ist die 4s-Unterschale voll besetzt, während in der 3d-Unterschale zwei Plätze frei bleiben ( $3d^8$ ). Deswegen kommt es zu weniger Wechselwirkungen als bei den Elementen Ag und Cu, was unter anderem eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit bedingt.

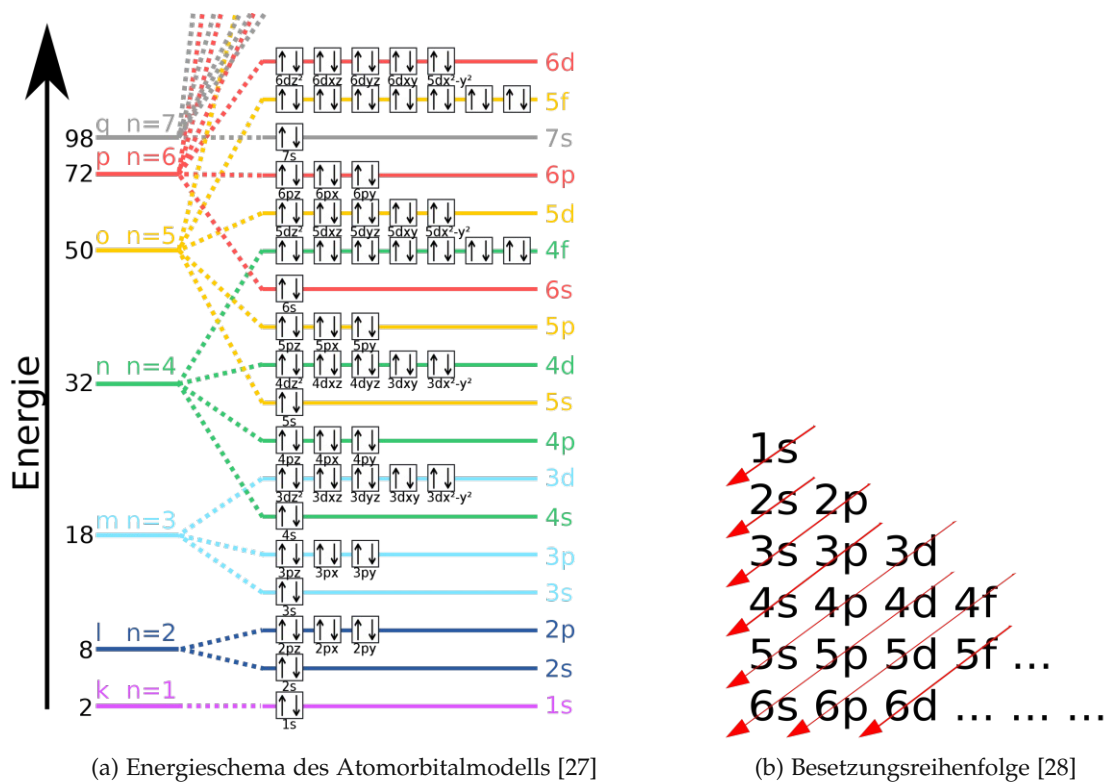


Abbildung 2.2: Aufbauprinzip der Atomorbitale



### 2.1.1 Metallbindung

Bei der Metallbindung sind die Valenzelektronen nicht an die Metallatome gebunden, sondern können sich relativ frei im Metall bewegen. Man sagt, die Elektronen gehören zum Metall oder sie bilden ein „Elektronengas“. Dies begründet die gute elektrische und thermische Leitfähigkeit von Metallen. Die Valenzelektronen werden ins Elektronengas abgegeben – zurück bleiben positiv geladene Metallionen, angeordnet in einem regelmäßigen Gitter, dem Metallgitter [29, 30].

Ion ist der Begriff für ein geladenes Atom. Von Kationen spricht man bei positiv geladenen Atomen – diese bewegen sich immer zur negativ geladenen Kathode – und von Anionen bei negativ geladenen Atomen, denn jene zieht es zur positiv geladenen Anode. Der Zusammenhalt der Metallatome ist in den elektrostatischen Anziehungskräften zwischen negativ geladenen Elektronen und positiv geladenen Metallionen begründet. Die gute plastische Verformbarkeit rührt daher, dass alle Ionenrümpfe gleichwertig sind. Platzwechsel von Ionenrümpfen ändern die elektrostatischen Kräfte zwischen Ionen und Elektronen nicht. Darüber hinaus ist die Ladungsverteilung der Ionen kugelsymmetrisch und die Elektronen sind frei beweglich – die Metallbindung ist somit eine ungerichtete Bindung [29, 30, 31]. Abbildung 2.3 zeigt eine anschauliche Darstellung der Metallbindung.

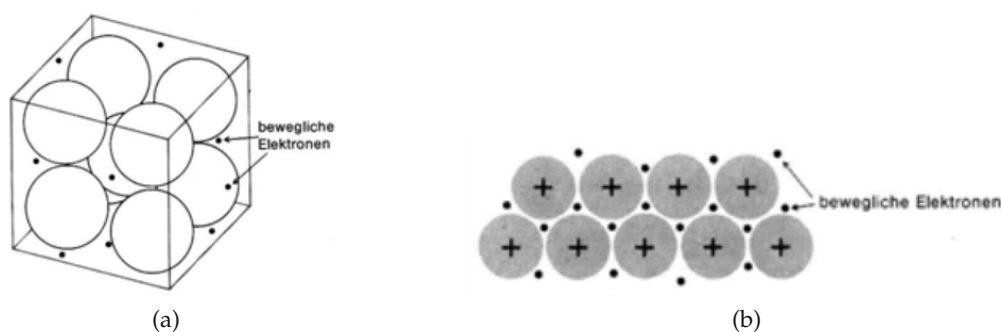


Abbildung 2.3: Veranschaulichung der Metallbindung [30]

### 2.1.2 Ionenbindung

Ionische Bindungen basieren auf dem Prinzip der Elektronenabgabe (Oxidation) beziehungsweise -aufnahme (Reduktion). Das höherwertige Element gibt Valenzelektronen ab und das niederwertigere nimmt sie auf [24]. Es entsteht ein Anion und ein Kation (die Atome werden durch den Elektronenübergang entgegengesetzt ionisiert), zwischen welchen starke elektrostatische Anziehung herrscht. Die Feldverteilung der Ionen ist kugelsymmetrisch, wodurch die Bindungskraft keiner Vorzugsrichtung unterliegt [32].

Alle Atome streben danach, in der Valenzschale den Edelgaszustand ( $8 e^-$ ) zu erreichen [32]. Dies gelingt, abgesehen von den technisch wichtigen Übergangsmetallen – diese erreichen keine Edelgaskonfiguration – mit Hilfe des Elektronenübergangs [33]. Die Valenzelektronen beider Partner addieren sich nach dem Übergang jeweils zu acht, beide Elemente weisen Edelgaskonfiguration auf. Aufgrund des Fehlens frei beweglicher Elektronen sind Ionenkristalle

Isolatoren. Auch sind sie nicht plastisch verformbar, da eine Verschiebung um einen Atomabstand bedeuten würde, dass sich Anionen beziehungsweise Kationen gegenüberstünden, was infolge gleicher Ladungen stark abstoßende Kräfte zur Folge hätte [24, 32]. Bevorzugt treten Ionenbindungen zwischen Metallen (sie stehen im Periodensystem links und neigen dazu Elektronen abzugeben) und Nichtmetallen (rechts im Periodensystem, Tendenz Elektronen aufzunehmen) auf [33].

Bei den Edelgasen befinden sich acht Elektronen in der äußersten Schale (Ausnahme: Helium mit  $2 e^-$ ), wobei acht Elektronen eine vollständige  $2s^2 2p^6$ -Schale bilden, was dazu führt, dass Wechselwirkungen mit anderen Atomen und folglich die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Bindung oder Erstarrung als Festkörper gering sind. Lewis und Kossel formulierten 1916 diesbezüglich die so genannte Edelgasregel: „Atome anderer Elemente als der Edelgase können die Edelgaskonfiguration erreichen und erfüllen damit die Edelgasregel, indem sie chemische Reaktionen eingehen und dadurch Elektronen vollständig aufnehmen oder abgeben (Ionische Bindung) oder mit anderen Atomen gemeinsam verwenden (Kovalente Bindung).“ [34].

### 2.1.3 Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung (auch Elektronenpaarbindung) beruht auf der Bildung von gemeinsamen Valenzelektronenpaaren, auch Brücken genannt, zwischen den nächsten Atomnachbarn. Während bei vollständig gefüllten Elektronenschalen eine stark abstoßende Wirkung auftritt, können sich bei unvollständigen Elektronenschalen Elektronenbrücken mit hoher Bindungsenergie ausbilden. Die derart verbundenen Atome teilen sich ein oder mehrere Elektronenpaare. Bedingt durch die Elektronenbrücken sind Ladungsverteilung und Bindungskraft stark richtungsabhängig. Wichtig ist diese Art der Bindung vor allem bei Nichtmetallen und Stoffen mit vier Valenzelektronen, den Halbleitern. Wie aus Abbildung 2.4 ersichtlich, führt die kovalente Bindung zu einer regelmäßigen Anordnung der Atome – einer Kristallstruktur [24, 31, 32, 35].

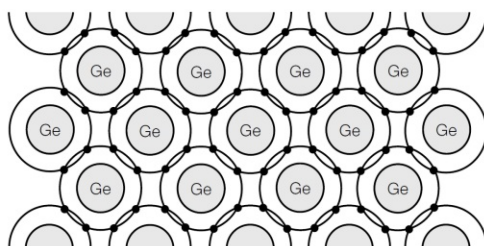


Abbildung 2.4: Kovalente Bindung am Beispiel Germanium (Ge) [31]

### 2.1.4 Van-Der-Waals-Bindung

Im Gegensatz zu zuvor betrachteten Bindungen beruht die Van-Der-Waals-Bindung nicht auf dem Austausch von Elektronen, sondern die Bindungskraft entsteht dadurch, dass der Ladungsschwerpunkt nicht im Atomkernmittelpunkt liegt. So entsteht ein Dipolmoment, das eine anziehende Wirkung auf andere Atome erzeugt. Edelgasmoleküle binden sich derart, und auch Atome, die so weit voneinander entfernt sind, dass kein Elektronenaustausch stattfinden kann, stehen so miteinander in Wechselwirkung [24].

## 2.2 Kristallographie

### 2.2.1 Kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur

Die in dieser Arbeit hauptsächlich betrachteten Elemente Ag, Cu und Ni haben alle kubisch-flächenzentrierte (kfz) Kristallstruktur. Diese weist eine kubische Einheitszelle mit acht Eckatomen und sechs Flächenatomen auf. Die Eckatome gehören je zu einem Achtel zur Einheitszelle und die Flächenatome jeweils zur Hälfte. Bei der kfz-Struktur ergeben sich vier Atome je Einheitszelle. Die Kantenlänge  $a$  der Einheitszelle errechnet sich mit dem Atomradius  $R$  zu  $a = \frac{4}{\sqrt{2}}R$ . Dies folgt aus dem Satz von Pythagoras, wenn man zusätzlich beachtet, dass – wie in Abbildung 2.5 (a) veranschaulicht – die Diagonale durch eine Seitenfläche der kfz-Zelle äquivalent zu vier Atomradien ( $4 \cdot R$ ) ist.

Die Packungsdichte der kfz-Zelle errechnet sich aus dem in der Zelle vorhandenen Atomvolumen, dividiert durch das Gesamtvolumen der Zelle. Das Atomvolumen errechnet sich aus dem vierfachen Volumen einer Kugel ( $4 \cdot \frac{4R^3\pi}{3}$ ), weil sich vier Atome in der kfz-Einheitszelle befinden, und das Gesamtvolumen entspricht dem Volumen eines Würfels  $a^3$ . Die Packungsdichte der kfz-Zelle ergibt sich damit zu 0,74. Sie ist zu 74 % mit Atomen gefüllt [29].

In der kfz-Struktur besitzt jedes Atom zwölf nächste Nachbarn. Die Entfernung von jenen berechnet sich mit dem Gitterparameter  $a$  zu  $l_{nd} = \frac{a}{\sqrt{2}}$  und wird im Englischen als nearest-neighbor distance bezeichnet. In Tabelle 2.2 sind die Atomradien, Gitterkonstanten und Abstände zu den nächsten Nachbarn der Elemente Ag, Cu, Ni und Sn angegeben.

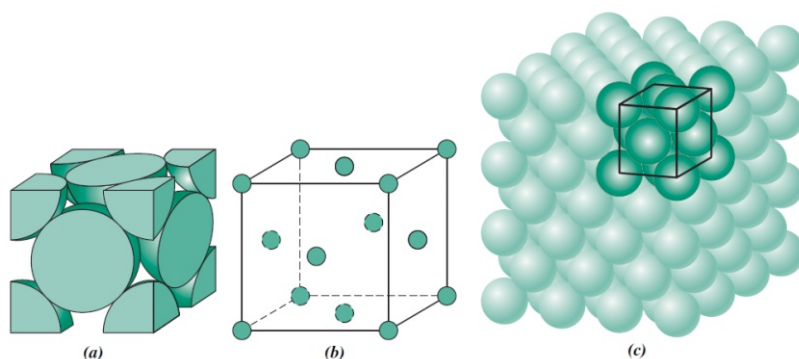


Abbildung 2.5: Kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur: (a) Einheitszelle als Kugelschnittmodell, (b) Einheitszelle mit reduzierter Atomdarstellung und (c) Einheitszelle in der Kristallstruktur [29]

Tabelle 2.2: Parameter der für die Beschichtungen verwendeten Elemente [36]

	Kristallstruktur	Atomradius	nearest-neighbor distance	Gitterkonstante
Ag	kfz	0,145 nm	0,289 nm	0,409 nm
Cu	kfz	0,128 nm	0,256 nm	0,362 nm
Ni	kfz	0,125 nm	0,249 nm	0,352 nm
Sn ( $\alpha$ )	Diamant	0,155 nm	0,281 nm	0,649 nm



### 2.2.2 Körner, Korngrenzen, Gefüge

Polykristalline Materialien bestehen aus vielen kleinen Kristallen (Körnern oder Kristalliten) mit verschiedener Orientierung. Wo sich zwei Körner treffen, besteht eine atomare Fehlpasung (engl. atomic mismatch). Diesen Bereich nennt man Korngrenze (engl. grain boundary). Abbildung 2.6 zeigt (a) Kristallkeime, (b) Wachstum der Kristallite – gegenseitige Behinderung im Wachstum, (c) Situation kurz vor Erstarrungsende – es sind Körner mit unterschiedlicher Orientierung entstanden und (d) Kornstruktur – wie man sie nach einer Ätzung unter dem Mikroskop betrachten kann, die schwarzen Linien stellen die Korngrenzen dar [29].

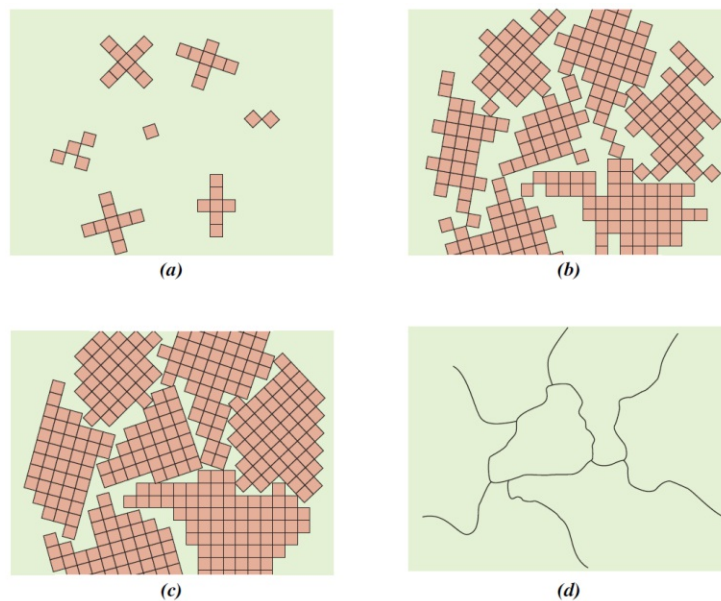


Abbildung 2.6: Verschiedene Stadien der Erstarrung eines polykristallinen Materials [29]

Einen Verbund von Körnern wie in Abbildung 2.6 (c, d) nennt man Gefüge, während man beim Gitteraufbau von Struktur spricht. Das Gefüge wird durch die Eigenschaften Korngröße und Kornform näher definiert. Ein homogenes Gefüge liegt bei reinen Metallen vor, nachdem die Struktur von allen Körnern gleich ist (Gitteraufbau, Art der Atome). Unterschiedlich ist nur die räumliche Lage ihrer Gitterebenen (vergleiche Abbildung 2.6 (c)). Das Gefüge oder die Mikrostruktur (Feinstruktur eines Materials) wird neben Korngröße und -form durch die Anzahl der Phasen, deren Größe und Anordnung definiert [29].

## 2.3 Phasendiagramme

Phasen sind Bereiche mit homogenen chemischen und physikalischen Eigenschaften. In Phasendiagrammen wird das Erstreckungsgebiet der in einem System auftretenden Phasen aufgetragen – bei binären Phasendiagrammen in Abhängigkeit der Temperatur und der Zusammensetzung. Sie sind wichtig, um nachzuvollziehen, was bei Wärmebehandlungen passiert, welche Phasen bei welchen Temperaturen und Zusammensetzungen auftreten, wo Löslichkeitsgrenzen liegen und wann es zur Bildung von Ausscheidungen (aus dem Kristall selbst gebildete Fremdphasen) kommt. Aus Phasendiagrammen kann man ableiten, welche Mikrostruktur sich einstellt und, weil diese eng mit den mechanischen Eigenschaften zusammenhängt, auch abschätzen, wie hoch Härte, Elastizität oder Bruchzähigkeit sind [29]. Phasendiagramme sind besonders bei der Herstellung von Legierungen wichtig, für uns sind die Löslichkeitsgrenzen bei der Diskussion des Vorgangs der Interdiffusion interessant, deshalb reicht die Betrachtung der binären Systeme für geringe Anteile der Zweitkomponente und vergleichsweise niedrige Temperaturen.

Man unterscheidet zwischen Ein-Komponenten-Phasendiagrammen und binären Phasendiagrammen mit zwei Komponenten. Bei Ersteren ist die Zusammensetzung eine Konstante, zumal es sich um einen Reinstoff handelt. Auf der Ordinate werden der Druck und auf der Abszisse die Temperatur als die beiden Veränderlichen aufgetragen. Bei binären Phasendiagrammen (Komponenten A, B) wird der Druck konstant gehalten (normalerweise bei 1 bar). Die Temperatur (nun auf der Ordinate) und die Zusammensetzung sind bei diesen die Veränderlichen. Die Zusammensetzung findet man auf der Abszisse als Anteil der Zweitkomponente von 0 bis 100 in Atomprozent (at%) oder Gewichtsprozent (wt% – engl. weight für Gewicht). Atomprozent geben den prozentualen Anteil an Atomen der Komponente A beziehungsweise B an, während beim Gewichtsprozent die atomaren Massen berücksichtigt werden. Dies ist nützlich, da man so weiß, wie viel Gramm eines Legierungselements einer Metallschmelze beigemischt werden müssen [29].

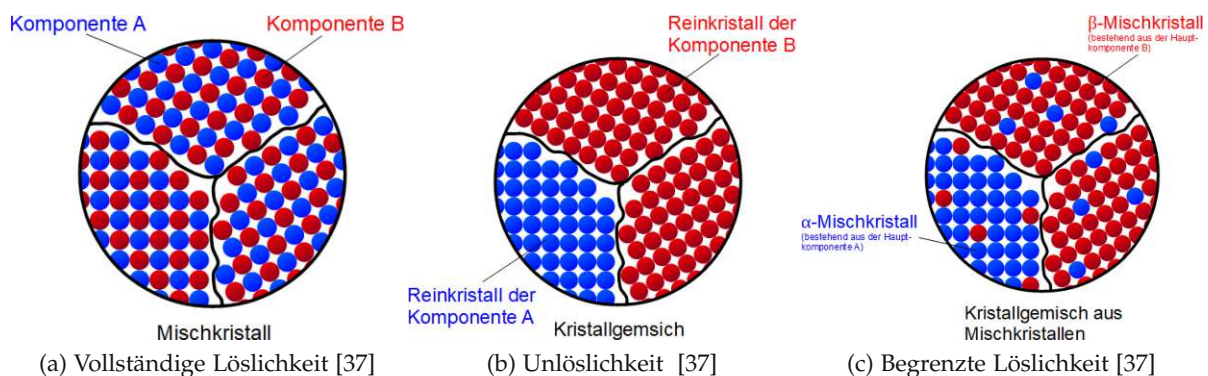


Abbildung 2.7: Löslichkeit in binären Systemen

2.3.1 Binäre Systeme

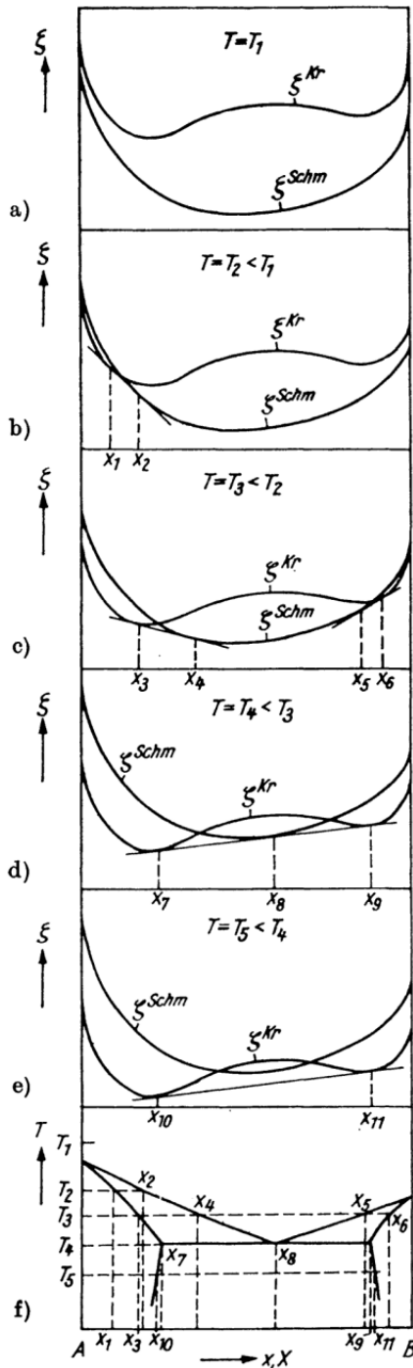


Abbildung 2.8: (a-e) G-x Kurven, (f) Phasen [38]

Binäre Systeme bestehen aus zwei ungleichen Elementen (A-B). Unter Gleichgewichtsbedingungen können folgende Fälle auftreten: Entweder die Atome des Elements A bevorzugen jene von B als Nachbarn – es liegt vollständige oder begrenzte Löslichkeit vor und ein Mischkristall beziehungsweise ein Kristallgemisch aus Mischkristallen bildet sich. Favorisieren die A-Atome jedoch ihresgleichen als Nachbarn, dann liegt eine unmischbare Lösung vor und es entsteht ein Kristallgemisch aus Reinkristallen [39]. In Abbildung 2.7 sind alle Fälle anschaulich illustriert.

Jedes System strebt einen Zustand möglichst geringer Gibbs-Energie an. Dies ist einem Zustand möglichst geringer Enthalpie ( $H < 0$ , Enthalpie  $H$ ) bei möglichst großer Unordnung ( $S > 0$ , Entropie  $S$ ) äquivalent. Die Gibbs-Energie fasst die beiden Größen über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung zusammen, wobei  $T$  die Temperatur ist:  $G = H - T \cdot S$ .

Im Fall einer unmischbaren Lösung weisen Paarungen A-B eine positive Gibbs-Energie  $G$  auf. Genauer gesagt ist die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta G$  für den Fall der Mischkristallbildung positiv. Da Systeme immer den energetisch günstigsten Zustand anstreben, also danach trachten ihre Gibbs-Energie zu minimieren, stellt sich in solch einem Fall keine Mischung ein, sondern das System ist bestrebt sich zu entmischen, es sei denn, es wird Energie zugeführt [39].

Die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta G$  ergibt sich mit der Änderung der Enthalpie  $\Delta H$  und der Änderung der Entropie  $\Delta S$  zu:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  [40]. Die Kurve der Gibbs-Energie hat in Systemen mit Mischungslücke – so nennt man ein Gebiet, in dem völlige Unlöslichkeit vorliegt [41] – ein Maximum. Das Maximum zeigt an, dass eine Triebkraft für die Entmischung vorhanden ist – es ist energetisch günstiger, zwei Phasen zu formen. Typisch dafür sind Systeme mit einem hohen Grad an Unlöslichkeit im festen Zustand [39]. Beispiele für solche Systeme sind Ag-Ni und Ag-Cu, deren Phasendiagramme im Folgenden genauer betrachtet werden. Abbildung 2.8 zeigt wie Phasendiagramme mit G-x-Kurven (Gibbs-Energie  $G$  über Zusammensetzung  $x$ ) zusammenhängen.

### 2.3.2 Cu-Ni

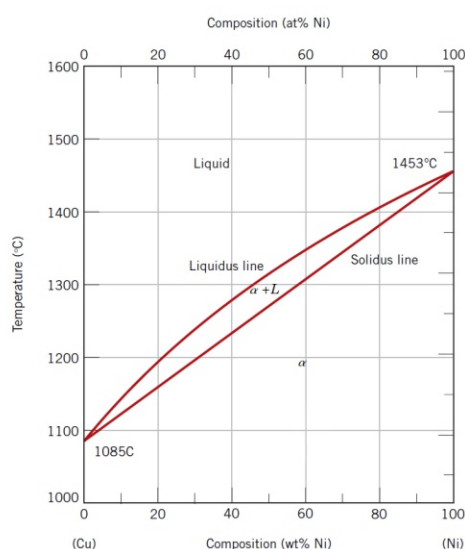


Abbildung 2.9: Cu-Ni [29]

Das Phasendiagramm des binären Systems Cu-Ni (Abbildung 2.9) ist das Paradebeispiel für vollständige Löslichkeit im festen und flüssigen Zustand (vergleiche Abbildung 2.7 (a)). Vollständige Löslichkeit erkennt man daran, dass sich im Phasendiagramm das Zweiphasenfeld  $\alpha + L$  über die gesamte Breite, also alle Zusammensetzungen hinweg erstreckt. Derartige Systeme heißen isomorph. Feste Lösungen (engl. solid solutions), Mischkristalle genannt, werden immer mit griechischen Buchstaben versehen, das L steht für Liquidus und bezeichnet eine homogene, flüssige Lösung (eine Schmelze – im vorliegenden Fall aus Kupfer und Nickel). Der  $\alpha$ -Mischkristall (auch  $\alpha$ -Phase) ist ein Substitutionsmischkristall – die Bedingungen dafür werden in Abschnitt 2.5 erläutert – eine feste Lösung, bei der Nickelatome auf Kupfergitterplätzen sitzen.

Außerdem erkennt man zwei Linien: Solidus- und Liquidus-Linie. Die Liquidus-Linie gibt an, bei welcher Temperatur die Erstarrung für eine bestimmte Zusammensetzung beginnt und die Solidus-Linie, wann die gesamte Legierung erstarrt ist. Die beiden Linien schneiden sich jeweils bei den Schmelzpunkten der Reinkomponenten – links bei 1085°C (Kupfer) und rechts bei 1453°C (Nickel).

### 2.3.3 Cu-Ag

Das binäre System Cu-Ag ist ein Eutektikum, gekennzeichnet durch den eutektischen Punkt E, an dem alle drei Phasen im Gleichgewicht stehen ( $\alpha$ ,  $\beta$  und Schmelze L). Außerdem ist dieser Punkt der Schmelzpunkt eutektischer Legierungen. Die waagrechte Linie durch den eutektischen Punkt heißt Eutektikale. Man erkennt drei Einzelphasen:  $\alpha$ ,  $\beta$  und die Schmelze (engl. liquid). Außerdem gibt es drei Zweiphasenfelder ( $\alpha + \beta$ ,  $\alpha + L$  und  $\beta + L$ ).

Der  $\alpha$ -Mischkristall besteht größtenteils aus Kupfer und hat geringe Mengen (maximal 8 wt%) Silber gelöst.  $\beta$  ist dagegen reich an Silber und hat geringe Mengen Kupfer gelöst (maximal 8,8 wt%). Der Mischkristall besitzt immer die Kristallstruktur der Hauptkomponente. In diesem Fall haben beide Elemente kfz-Struktur, folglich ist ein Substitutionsmischkristall möglich. Außerdem können  $\alpha$  und  $\beta$  auch Reinphasen aus Kupfer beziehungsweise Silber sein.

Im System Cu-Ag existiert unter der eutektischen Temperatur (779°C) nur begrenzte Löslichkeit für die jeweilige Zweitkomponente. Die Solvus-Linie (auch Löslichkeitslinie) stellt die Löslichkeitsgrenze dar. In Abbildung 2.10 befindet sich diese zwischen den Punkten B und C sowie G und H. Die Löslichkeit für Ag in Cu beziehungsweise Cu in Ag nimmt mit fallender Temperatur ab. Der Zweiphasenbereich  $\alpha + \beta$  wird Mischungslücke genannt. Hier

koexistieren beide Phasen, ohne dass Löslichkeit füreinander besteht. Dies entspricht Fall (b) in Abbildung 2.7 [29].

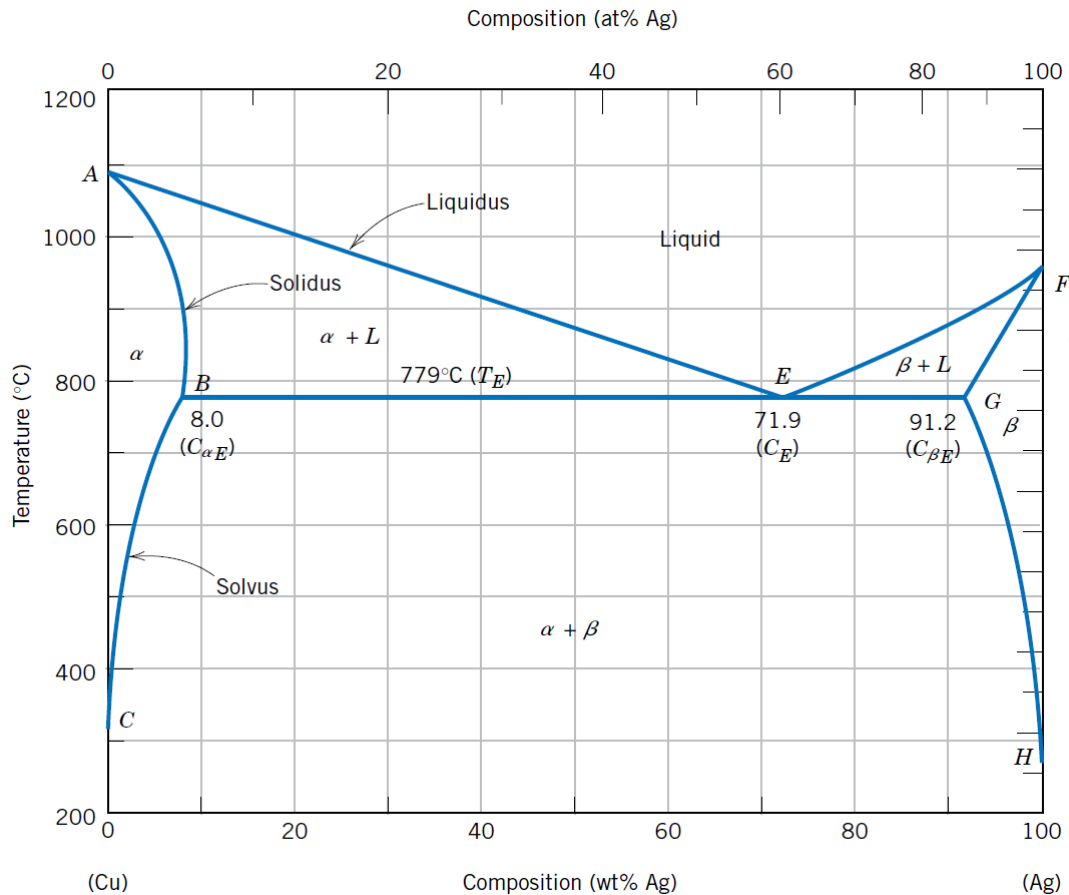


Abbildung 2.10: Phasendiagramm Cu-Ag [29]  
Vollständige Löslichkeit im flüssigen, geringe Löslichkeit im festen Zustand

### 2.3.4 Ag-Ni

Einen Spezialfall stellt das System Ag-Ni dar. In diesem liegt sowohl im festen als auch in einem großen Bereich des flüssigen Zustands vollständige Unlöslichkeit vor. Im Phasendiagramm (Abbildung 2.11) findet sich eine Mischungslücke im festen (Gemenge aus Ag-Mischkristall  $\alpha$  und Ni-Mischkristall  $\beta$ ) und im flüssigen Zustand (Koexistenz der Schmelzen von Ag und Ni – LIQ1 + LIQ2). Auf der rechten Seite bei 1455°C befindet sich der Schmelzpunkt von Nickel. Deutlich darunter, nämlich bei 961,78°C, liegt links der Schmelzpunkt von Silber. Erst bei ganz hohen Temperaturen oder geringen Löslichkeiten der Sekundärkomponente liegt Löslichkeit im flüssigen Zustand vor. Im festen Zustand gibt es unter 961°C überhaupt keine Löslichkeit füreinander – Fall (b) in Abbildung 2.7.



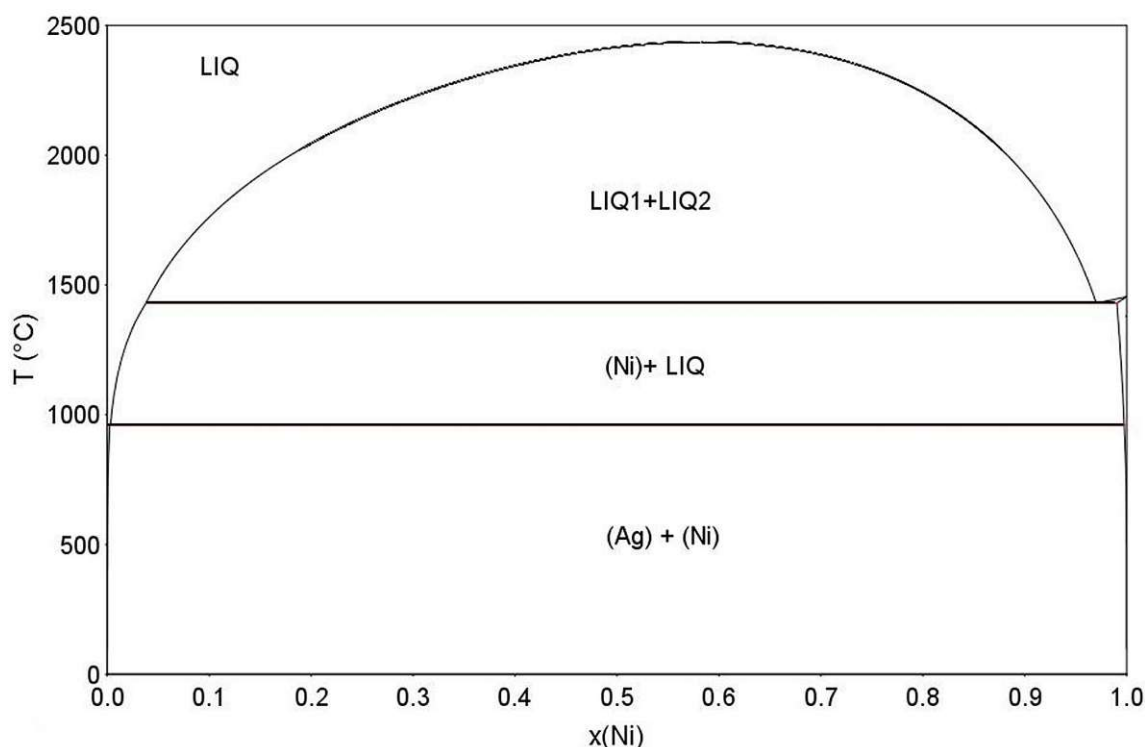


Abbildung 2.11: Phasendiagramm des binären Systems Ag-Ni [42]

Keine Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustand

### 2.3.5 Ag-C

In den nächsten Abschnitten werden binäre Systeme mit Graphit (Kohlenstoff – C) betrachtet. In diesen Systemen existiert bei Raumtemperatur und in für diese Arbeit relevanten Temperaturbereichen keine Löslichkeit im festen Zustand. Daraus lässt sich ableiten, dass sich keine Mischkristalle bilden und in weiterer Folge keine Ausscheidungen. Auch entstehen keine intermetallischen Phasen. Hinsichtlich des Diffusionsverhaltens lässt sich festhalten, dass die jeweilige Zweitkomponente nicht über das Volumen diffundiert, sondern die Diffusion über Korngrenzen, Grenzflächen und Fehlstellen bevorzugt ist. Falls in einem Zweistoffsystem mit Ag (zum Beispiel Ag-Cu, Ag-Zn) Löslichkeit für die Sekundärkomponente vorliegt, sorgen Graphit-Dispersionen dafür das Durchdiffundieren der Sekundärkomponente (Cu oder Zn) zu begünstigen, da die Löslichkeit in Silber-Graphit geringer ist als in Reinsilber und außerdem zusätzliche Grenzflächen eingebracht werden.

Anhand des Phasendiagramms des Systems Ag-C ist zu erkennen, dass die Graphit-Partikel nicht in Lösung gehen, denn bei allen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Graphit bleibt eine scharfe Trennung der Phasen aufrecht. Silber liegt über  $961,78^{\circ}\text{C}$  flüssig vor, Graphit schmilzt erst bei weit höheren Temperaturen. Im flüssigen Zustand liegt vollständige Löslichkeit füreinander vor.

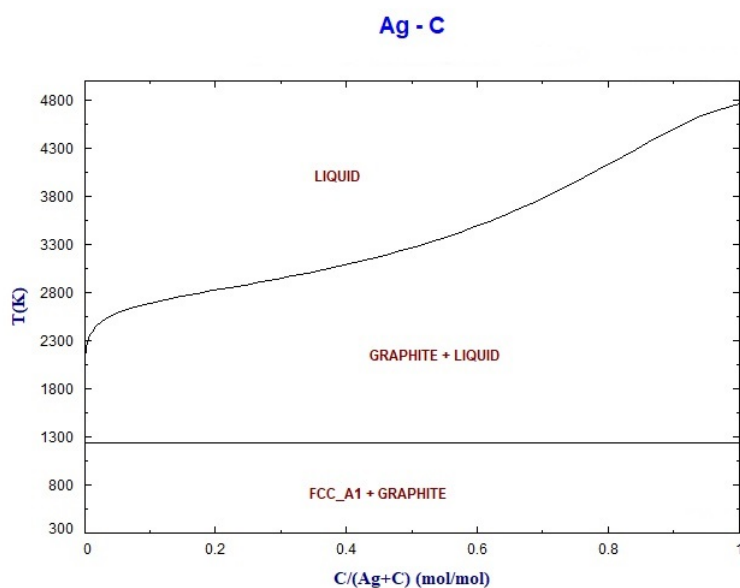


Abbildung 2.12: Phasendiagramm des binären Systems Ag-C [43]

### 2.3.6 C-Cu

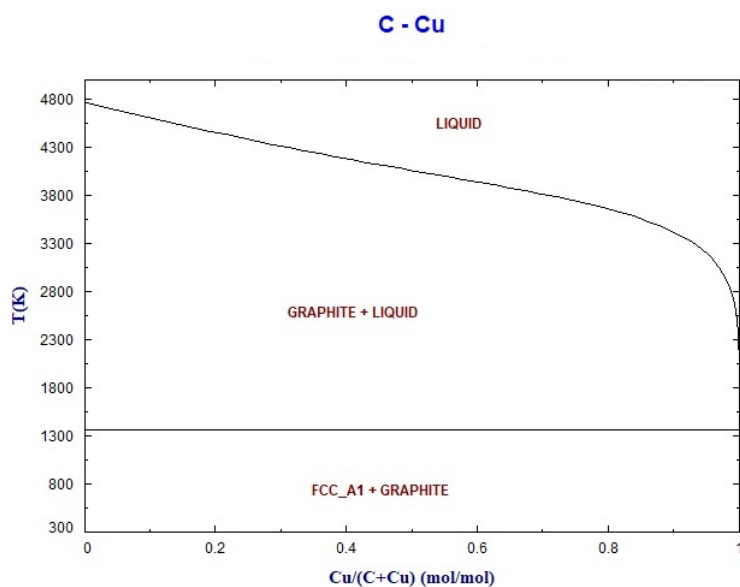


Abbildung 2.13: Phasendiagramm des binären Systems C-Cu [43]

Ähnlich verhält sich das System Kupfer-Graphit. Der Schmelzpunkt  $T_m$  von Cu liegt bei 1357,77 K (1084,62°C). Dies korrespondiert mit der waagrechten Linie in Abbildung 2.13. Darüber liegt Cu flüssig vor, Graphit nach wie vor fest. Oberhalb der Liquidus-Linie liegen beide Phasen flüssig vor und es besteht vollständige Löslichkeit.

### 2.3.7 C-Zn

Auch im System Zink-Graphit gibt es im festen Zustand – unterhalb des Schmelzpunktes von Zink (Zn) bei 692,68 K (= 419,53°C) keine Löslichkeit und wiederum im flüssigen Zustand vollständige Löslichkeit.

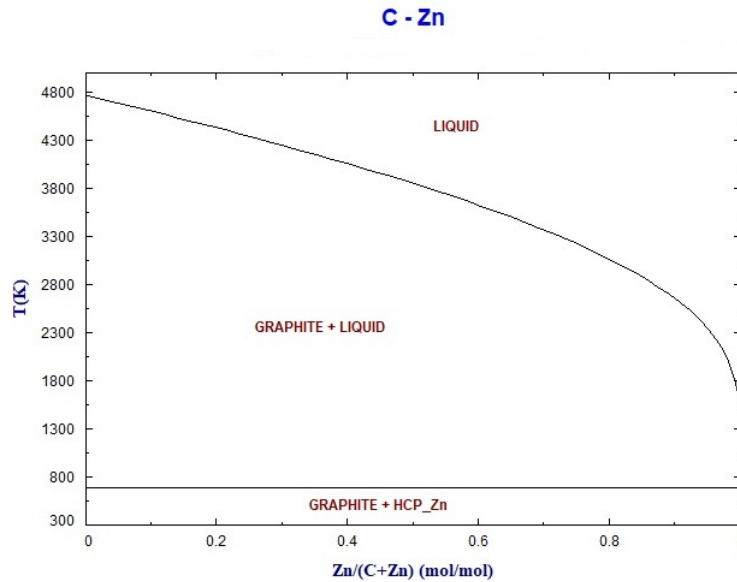


Abbildung 2.14: Phasendiagramm des binären Systems C-Zn [43]

### 2.3.8 Cu-Zn

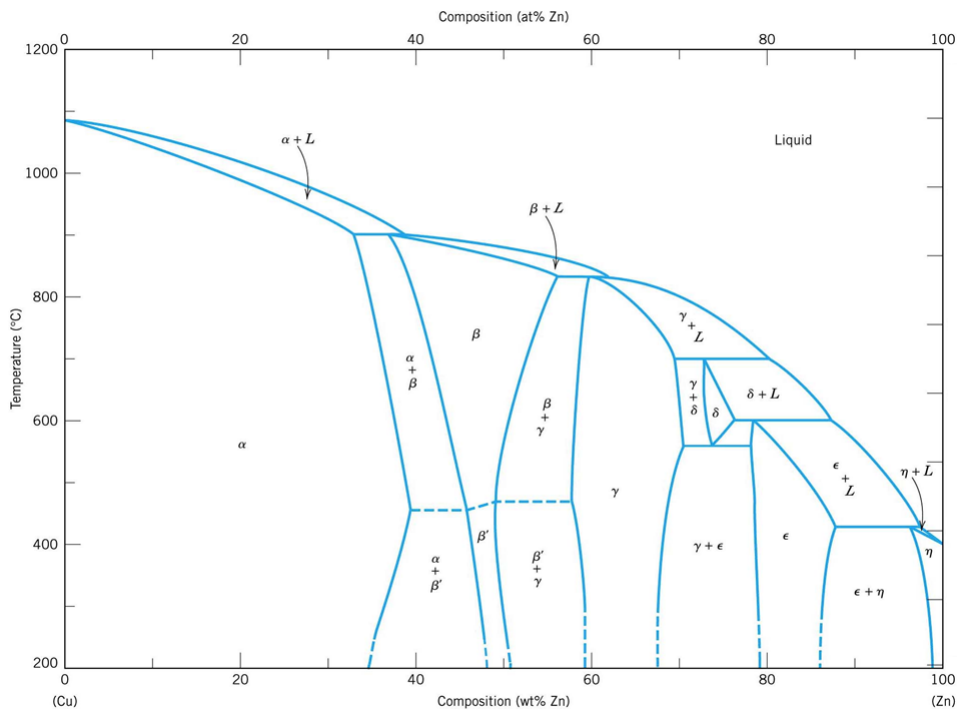


Abbildung 2.15: Phasendiagramm des binären Systems Cu-Zn [44]



Im System Cu-Zn – diese Legierung ist unter dem Namen Messing (engl. brass) bekannt – liegt im festen Zustand begrenzte (Abbildung 2.7 (c)) und im flüssigen Zustand vollständige Löslichkeit vor. Bis zu 40 wt% Zn können in den Cu-Mischkristall  $\alpha$  eingebaut werden. Bei höheren Zn-Gehalten kommt es zur Bildung intermetallischer Phasen.

### 2.3.9 Ag-Zn

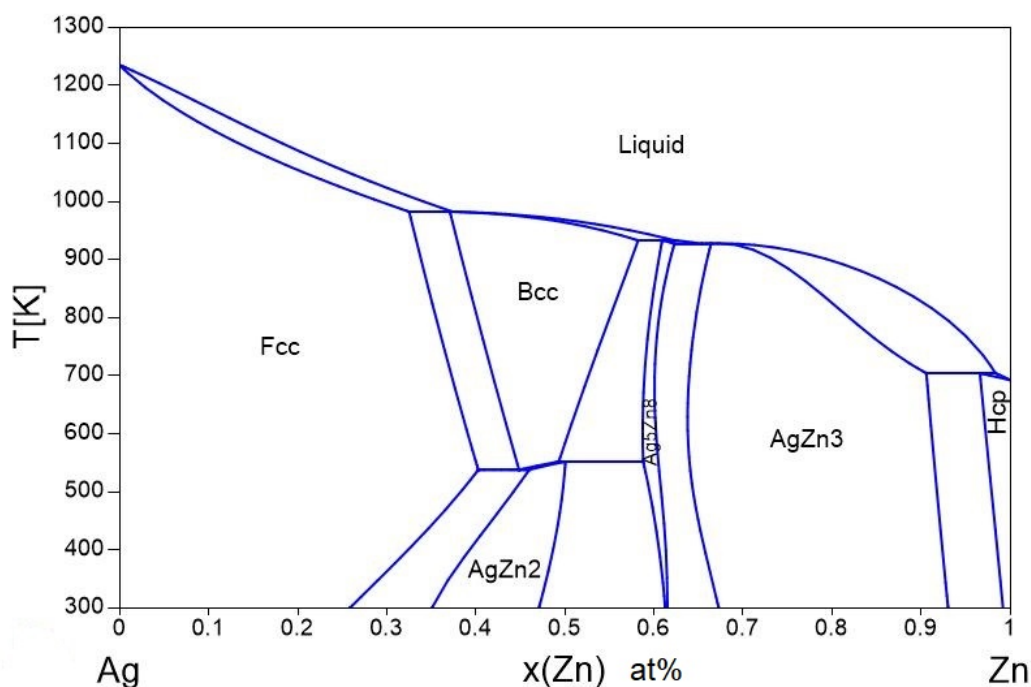


Abbildung 2.16: Phasendiagramm des binären Systems Ag-Zn [45]

Das System Ag-Zn besitzt Parallelen zum System Cu-Zn. Die Löslichkeit des Ag-Mischkristalls für Zn entspricht in etwa jener des Cu-Mischkristalls und auch im System Ag-Zn bilden sich intermetallische Phasen. Ebenfalls liegt im flüssigen Zustand vollständige Löslichkeit vor. Zn ist in Cu aufgrund der ähnlichen Atomradien (je circa 135 pm) substitutionell gelöst. Ag liegt mit 160 pm zu 135 pm (Zn) mit einer Atomradiendifferenz von knapp 15 % an der oberen Grenze des von Hume-Rothery definierten Bereichs für substitutionelle Löslichkeit – dazu in Abschnitt 2.5 mehr.

### 2.3.10 Ag-Sn

Im System Ag-Sn liegt im festen Zustand bis 25 at% Sn Löslichkeit für Sn in Ag vor. Bis knapp unter 10 at% Sn-Anteil kristallisiert der Ag Mischkristall in der kfz-Struktur (engl. face-centered cubic – fcc). Bei über 25 at% Sn kommt es zur Bildung intermetallischer Phasen. Es bilden sich die stöchiometrische intermetallische Phase  $Ag_3Sn$  und eine nicht-stöchiometrische intermetallische Phase – ein Ag-Mischkristall mit hexagonal-dichtest gepackter Kristallstruktur (engl. hexagonal close-packed – hcp).

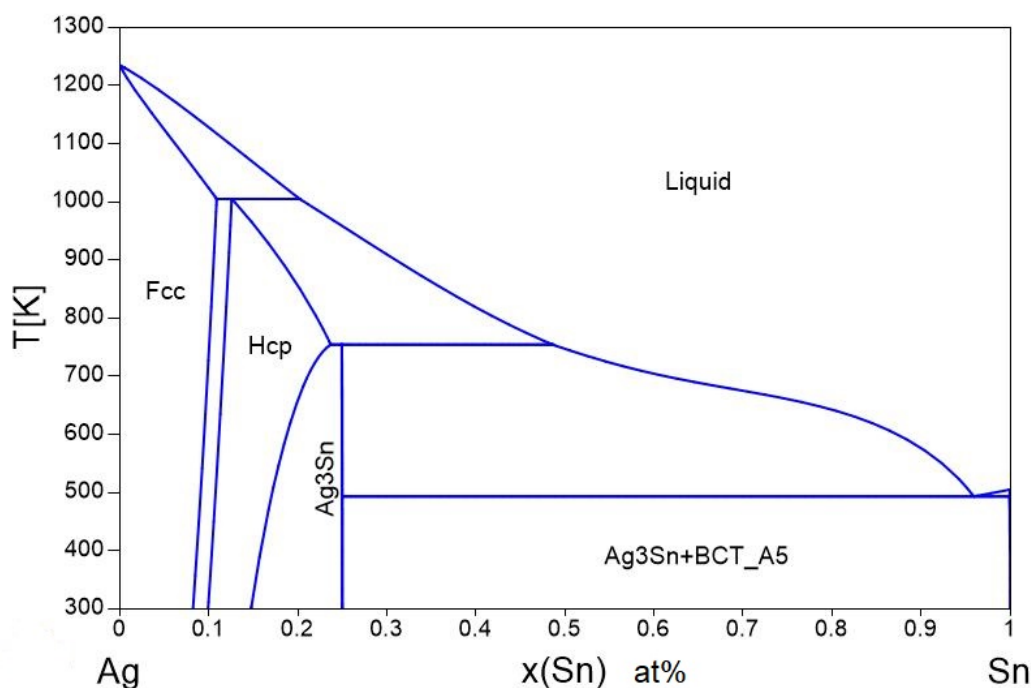


Abbildung 2.17: Phasendiagramm des binären Systems Ag-Sn [46]

Bei 1000 K und 15 at% Sn befindet sich ein Peritektikum – folglich liegt zwischen fcc- und hcp-Phase ein Zweiphasenfeld (Gemenge aus fcc- und hcp-Phase). Bei 750 K und 25 at% Sn gibt es ein weiteres Peritektikum – das Zweiphasenfeld zwischen hcp- und  $Ag_3Sn$ -Phase besteht dementsprechend aus einem Gemenge dieser beiden Phasen. Mehr Information dazu in Abschnitt 2.4.

Bei Sn-Gehalten zwischen 25 at% und 100 at% Sn bildet sich unter 500 K (= 226,85°C) eine Mischungslücke – wegen des Eutektikums ohne Randlöslichkeit bei 500 K und 95 at% Sn. Hier treten die intermetallische Phase  $Ag_3Sn$  und der im tetragonal raumzentrierten (engl. body-centered tetragonal – bct) Gitter erstarrende Sn-Mischkristall  $\beta$  auf. Die eutektische Zusammensetzung ist 5 at% Sn und 70 at%  $Ag_3Sn$ . Eine untereutektische Legierung enthält mehr  $Ag_3Sn$ , eine übereutektische Legierung mehr Sn.

### 2.3.11 Ni-Sn

Im System Ni-Sn bilden sich die intermetallischen Phasen  $Ni_3Sn$ ,  $Ni_3Sn_2$  und  $Ni_3Sn_4$ . Für mehr Information dazu – Abschnitt 2.4. Wichtig ist hier festzuhalten, dass das in trz-Struktur kristallisierende  $\beta$ -Zinn unter 231,15°C (Schmelzpunkt Sn) keine Löslichkeit für Ni aufweist. Der nickelreiche kubisch-flächenzentrierte  $\alpha$ -Mischkristall besitzt bei niedrigen Temperaturen auch nur geringe Löslichkeit für Sn. Darüber hinaus ist die Bildung intermetallischer Phasen möglich. Neben dem Ni-Mischkristall befindet sich zwischen 0 - 25 at% Sn unter 948°C ein Zweiphasenfeld bestehend aus Ni-Mischkristall und der intermetallischen Phase  $Ni_3Sn$ . Ebenso zu beachten ist der mit 505,08 K (231,93°C) niedrige Schmelzpunkt von Sn im Vergleich zu Ni mit 1728 K (1455°C) [47].

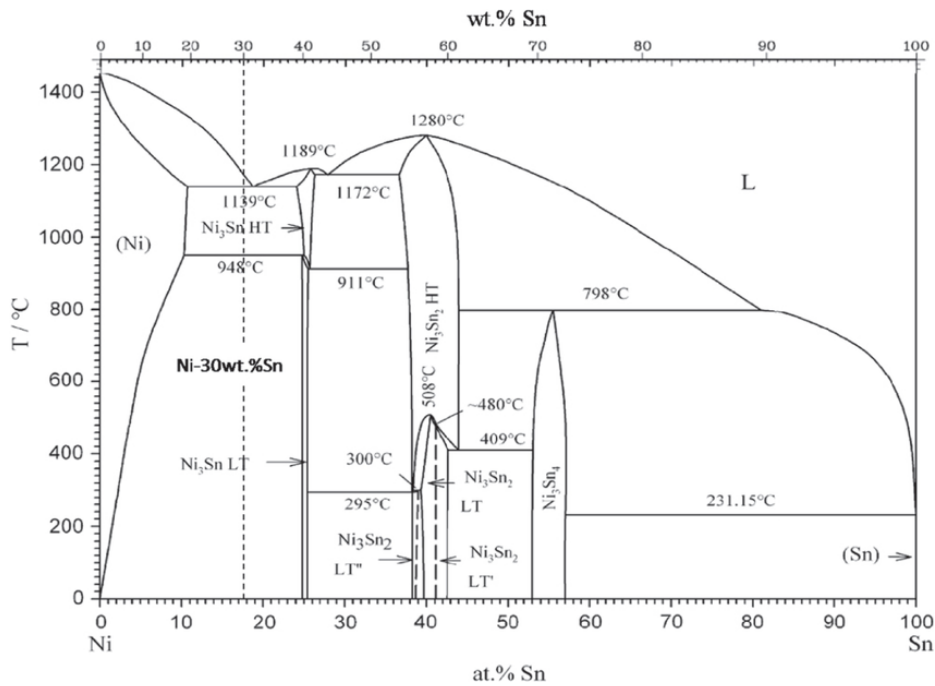


Abbildung 2.18: Phasendiagramm des binären Systems Ni-Sn [47]

## 2.4 Intermetallische Phasen

In manchen Systemen kommt es, wenn die Löslichkeitsgrenze überschritten ist, zur Bildung weiterer Phasen. Solche Zwischenphasen – der Name kommt daher, dass sie zwischen den beiden Reinkomponenten auftreten – weisen eine von den Reinformen abweichende Kristallstruktur auf. Wenn diese Zwischenphasen bei einer bestimmten Zusammensetzung oder in einem bestimmten Zusammensetzungsintervall auftreten, heißen sie „Intermetallische Phasen“ (engl. intermetallic compounds – IMC). Es kommt neben metallischen Bindungen zur Ausbildung von kovalenten Bindungen und die mechanischen Eigenschaften erinnern an die einer Keramik – meist hart, spröde mit hohem Schmelzpunkt. Intermetallische Phasen werden eingeteilt in [29, 48]:

### Stöchiometrische Intermetallische Phasen

- konkrete Zusammensetzung
- durch vertikale Linie im Phasendiagramm repräsentiert
- Beispiel:  $Ag_3Sn$

### und Nicht-Stöchiometrische Intermetallische Phasen

- konkretes Zusammensetzungsfeld
- Beispiel:  $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$  im System Cu-Zn

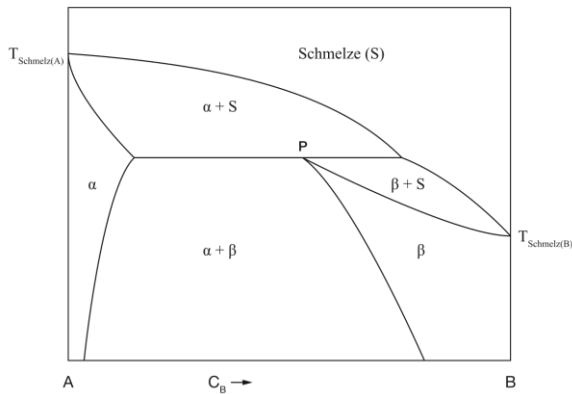


Abbildung 2.19: Peritektikum [49]

Im System Cu-Zn bilden sich die intermetallischen Phasen  $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$  über peritektische Reaktionen. Siehe Abbildung 2.19 für das Schema eines Peritektikums. Bei der peritektischen Reaktion  $\alpha + S \rightarrow \beta$  befinden sich die Schmelze  $S$  und eine feste Phase  $\alpha$  am peritektischen Punkt  $P$  im Gleichgewicht mit einer festen Phase  $\beta$ .

In Abbildung 2.20 ist das Phasendiagramm des Systems Cu-Zn zu sehen. Einphasenfelder sind bunt dargestellt, Zweiphasenfelder weiß. Die meisten Einphasen- und Zweiphasenfelder entstehen an den rot eingekreisten Peritektika. Nur das Zweiphasenfeld unter der  $\delta$ -Phase entsteht durch eine eutektoidale Umwandlung. Diese ähnelt der eutektischen Umwandlung, welche in Abschnitt 2.3.3 beschrieben wurde – mit dem Unterschied, dass statt der Schmelze eine weitere feste Phase beteiligt ist. Da alle Umwandlungen im festen Zustand ablaufen, ist Diffusion erforderlich, um die notwendigen lokalen Konzentrationsänderungen hervorzurufen. Genauso verhält es sich mit der peritektoiden und der peritektischen Reaktion [29, 50].

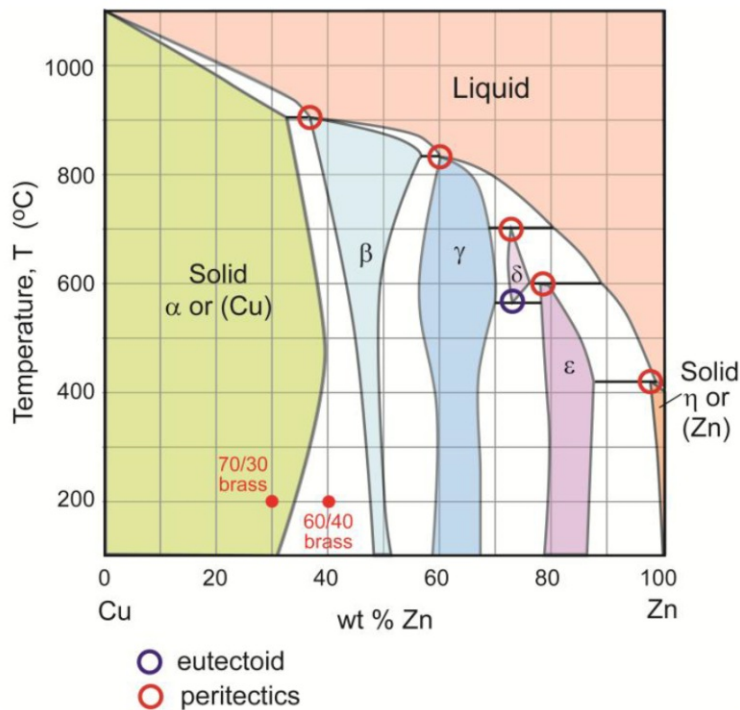


Abbildung 2.20: Cu-Zn: Einphasenfelder bunt, Zweiphasenfelder weiß [50]

## 2.5 Hume-Rothery-Regeln

Bei der Mischkristallbildung wird zwischen substitutionellem und interstitiellem Mischkristall unterschieden, auch Austausch- und Einlagerungsmischkristall genannt. Einlagerungsmischkristalle treten bei Systemen mit begrenzter Löslichkeit im festen Zustand auf und heißen so, weil die Fremdatome auf Zwischengitterplätzen sitzen – siehe Abb. 2.21 (b). Bei Austauschmischkristallen sitzen die Fremdatome auf den Plätzen der Gitteratome – siehe Abb. 2.21 (a). Die Anordnung ist zufällig und tritt bei vollständiger Löslichkeit im festen Zustand auf. Zu kleine oder zu große substitutionelle Atome verspannen das Gitter. Auch interstitielle Atome tun dies, wenn auch in geringerem Ausmaß. William Hume-Rothery stellte vier Regeln auf, unter deren Einhaltung vollständige substitutionelle Löslichkeit vorliegt. Nach [29]:

- kleine Atomradiendifferenz:  $< \approx 15\%$  ( $< 8\%$  für vollständige Löslichkeit)
- gleiche Kristallstrukturen
- kleiner Elektronegativitätsunterschied – substitutionelle Lösungen bilden sich nur bei kleinem Elektronegativitätsunterschied, sonst ist die Bildung intermetallischer Phasen begünstigt
- Valenzelektronenanzahl (Valenz): Metalle neigen dazu Elemente höherer Valenz zu lösen

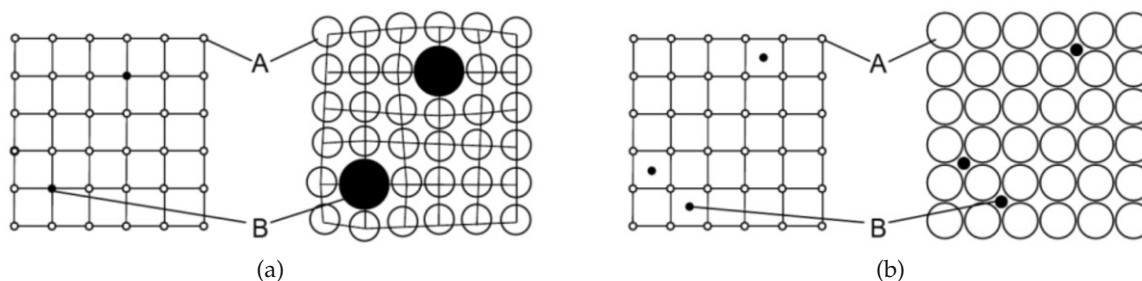


Abbildung 2.21: Substitutionsmischkristall (a) und interstitieller Mischkristall (b) – links jeweils Gittermodell, rechts Kugelmodell [51]

## 2.6 Diffusion

### 2.6.1 Diffusionsgesetze

Da ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Untersuchung von Diffusionsvorgängen durch galvanische Schichten liegt, wird hier explizit darauf eingegangen. Diffusion (aus dem Lateinischen: *diffundere* = ausgießen, verstreuen, ausbreiten) ist der Ausgleich von Konzentrationsunterschieden durch Vermischung von sich berührenden Stoffen in Gasen, Flüssigkeiten oder bei Festkörpern. Diffusion beruht auf dem Transport von Materie durch Atombewegung und ist ein thermisch aktivierter, von der Zeit abhängiger Prozess, der durch

Konzentrationsunterschiede hervorgerufen wird. Die Atome wandern, sofern ausreichend Energie in Form von Wärme vorhanden ist, von Orten höherer Konzentration zu Orten niedrigerer Konzentration. Die Ausgleichsbewegung kommt zum Stillstand, wenn die Energie aus dem Wärmereservoir die notwendige Aktivierungsenergie unterschreitet und/oder der Konzentrationsunterschied ausgeglichen wurde [52]. Wenn hier von Diffusion gesprochen wird, ist meist Interdiffusion gemeint – die Wanderung von Atomen zum Konzentrationsausgleich.

Diffusion wird durch zwei Diffusionsgesetze beschrieben, benannt nach Adolf Fick, der sie 1855 empirisch aufgestellt hat, bevor sie 1905 von Albert Einstein in „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“ [53] auch thermodynamisch hergeleitet wurden. Das erste (Formel 2.1)

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

beschreibt stationäre Diffusion – Diffusion im gleichbleibenden Konzentrationsgefälle. Hierbei ist  $J$  in  $\frac{\text{kg}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$  oder in  $\frac{\text{Atome}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$  der Diffusionsfluss – die Masse oder Anzahl an Atomen  $n$  die während der infinitesimalen Zeit  $dt$  durch die Fläche  $A$  diffundieren,  $D$  in  $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  der Diffusionskoeffizient und  $\frac{dc}{dx}$  der Konzentrationsgradient, also die partiell nach der Ortsvariablen  $x$  differenzierte Konzentration  $c$  in  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  beziehungsweise das Konzentrationsgefälle zwischen zwei Orten  $x_1$  und  $x_2$  unterschiedlicher Konzentration. Das negative Vorzeichen zeigt an, dass die Diffusion entgegen dem Konzentrationsgradienten erfolgt – von Orten hoher zu Orten niedriger Konzentration [54, 29].

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (2.2)$$

Der Diffusionkoeffizient in Feststoffen ist durch die Arrhenius-Gleichung (Formel 2.3) [55]

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} \quad (2.3)$$

gegeben. Hierin ist  $R = 8,31446261815324 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  in K die Temperatur und  $Q$  in  $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$  die von der vorhandenen Bewegung (Platztausch, Ringtausch, Leerstellenmechanismus, direkter und indirekter Zwischengittermechanismus) abhängige Diffusionsaktivierungsenergie. Diese ist für unterschiedliche Kombinationen aus Diffusionselement und Kristallstruktur verschieden, empirisch gilt:  $Q$  in  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \approx 150 \cdot T_m$  in K [48, 56]. Der Vorfaktor  $D_0$  in  $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  (auch Diffusionskonstante oder Frequenzfaktor) kann näherungsweise mit

$$D_0 \approx a_0 \cdot n_{\text{Leerstellen}} \cdot f_{\text{Sprung}} \quad (2.4)$$

berechnet werden. In Gleichung 2.4 ist  $a_0$  der Atomabstand,  $n_{\text{Leerstellen}}$  die Anzahl der im Gitter vorhandenen Leerstellen und  $f_{\text{Sprung}}$  die Sprungfrequenz der Atome. Genauer ist es jedoch, Diffusionskoeffizienten in Feststoffen experimentell zu bestimmen [57].  $D_0$  kann auch als die Anzahl der unternommenen und  $D$  als die Anzahl der geglückten Versuche des Atoms, den Gitterplatz zu verlassen, interpretiert werden [48].

Das erste Diffusionsgesetz beschreibt wie erwähnt die Diffusion im gleichbleibenden Konzentrationsgefälle – der Diffusionsfluss und der Konzentrationsgradient bleiben über die



Zeit konstant. Die Quelle wird nie erschöpft, die Senke nie gesättigt. Ein Beispiel für einen solchen Spezialfall ist das Oxidschichtwachstum. Für ein Dickenwachstum der Oxidschicht müssen entweder positiv geladene Metallionen (Metallkationen) durch die Oxidschicht an die Oberfläche wandern, um an der Atmosphäre oxidiert zu werden oder negativ geladene Sauerstoffionen (Sauerstoffanionen) durch die gebildete Oxidschicht treten, um das Grundmaterial zu oxidieren. Hierbei ist zu beachten, dass die Definition von Oxidation als Korrosionsart von der streng chemischen Definition abweicht. Bei Korrosionsprozessen versteht man unter Oxidation alle Reaktionen von metallischen Werkstoffen mit aus der Atmosphäre bereitgestelltem Sauerstoff, während die Chemie von Oxidation spricht, wenn ein Stoff Elektronen abgibt, und von Reduktion, wenn ein Stoff Elektronen aufnimmt [58].

Diffusionsprozesse, bei denen sich die Konzentration nicht oder nicht relevant ändert, sind aber die Ausnahme. Im Regelfall ändert sich, da es sich bei der Diffusion um einen Ausgleichsprozess handelt, die Konzentration sehr wohl. Dieses Szenario beschreibt das zweite Diffusionsgesetz (Formel 2.5):

$$\frac{dc}{dt} = -D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \quad [29] \quad (2.5)$$

Existiert ein veränderliches Konzentrationsgefälle, so gilt: Der Konzentrationsgradient (Konzentrationsunterschied) und der Diffusionsfluss ändern sich über die Zeit  $t$ . Der Diffusionsprozess kommt zum Erliegen, wenn die Quelle erschöpft ist oder sich Sättigung an der Senke eingestellt hat [29].

Anmerkung: Die Konzentration  $c$  kann mit Hilfe der Dichte von wt% auf Masse pro Volumen ( $\frac{kg}{m^3}$ ) umgerechnet werden und at% können mit den atomaren Massen auf wt% umgerechnet werden – Formeln Callister und Rethwisch [29] S.114.

### 2.6.2 Bergauf- und Bergabdiffusion

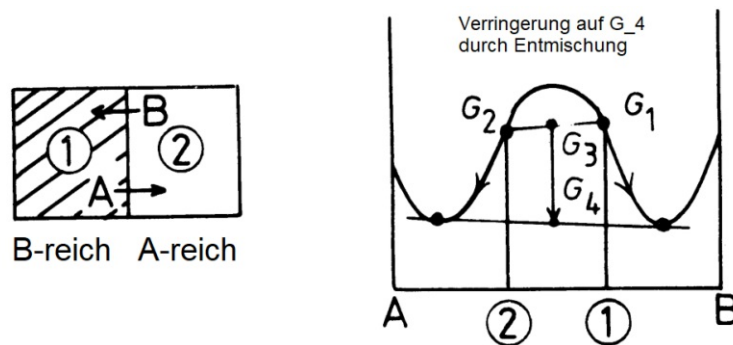


Abbildung 2.22: Bergaufdiffusion [59]

Bei der so genannten Bergaufdiffusion liegt ein System mit Mischungslücke vor. Wenn zwei Blöcke mit den Konzentration  $c_1$  und  $c_2$  mit den zugehörigen Gibbs'schen Energien  $G_1$  und  $G_2$  in Kontakt gebracht werden, liegt für das Gesamtsystem die Gibbs'sche Energie  $G_3$  vor. Durch Entmischung kann dieser Wert auf  $G_4$  verringert werden. Die treibende Kraft für die



Diffusion ist die Verringerung der Gibbs'schen Energie [59].

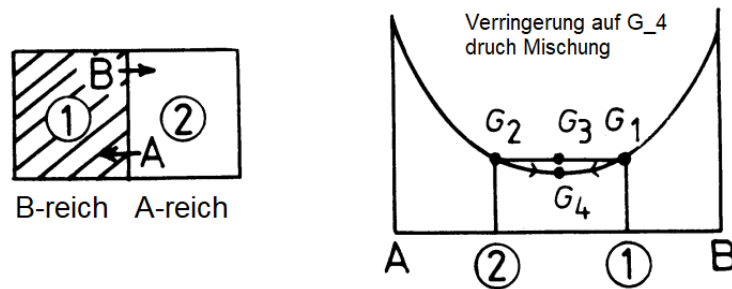


Abbildung 2.23: Bergabdiffusion [59]

Im Gegensatz zur Bergaufdiffusion liegt bei der Bergabdiffusion ein System mit vollständiger Löslichkeit vor. Hier ist es energetisch günstiger eine Mischung zu formen, die Gibbs'sche Energie kann so wiederum auf  $G_4$  verringert werden. Dieser Fall entspricht dem der in Abschnitt 2.6.3 beschriebenen Interdiffusion [59].

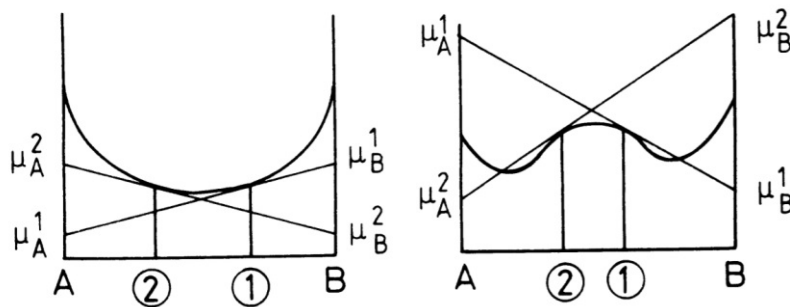


Abbildung 2.24: Gradient des chemischen Potentials [59]

Sowohl bei der Bergabdiffusion (Abbildung 2.24 links) als auch bei der Bergaufdiffusion (Abbildung 2.24 rechts) erfolgt die Diffusion entgegen dem Gradienten des chemischen Potentials. Weil jedoch der Fall der Bergabdiffusion überwiegt und der Konzentrationsgradient experimentell leichter zu ermitteln ist als jener des chemischen Potentials, ist es im Allgemeinen üblich, den Konzentrationsgradienten als treibende Kraft für die Diffusion anzuführen [59]. Das chemische Potential  $\mu$  kann aus der Gibbs'schen Fundamentalgleichung der inneren Energie  $U$  berechnet werden [60, 48]. Mit Temperatur  $T$ , Druck  $p$ , Entropie  $S$ , Volumen  $V$  und Stoffmenge  $n$  gilt [29]:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dn \quad (2.6)$$

$$\text{mit } G = H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S \quad (2.7)$$

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (2.8)$$

### 2.6.3 Interdiffusion

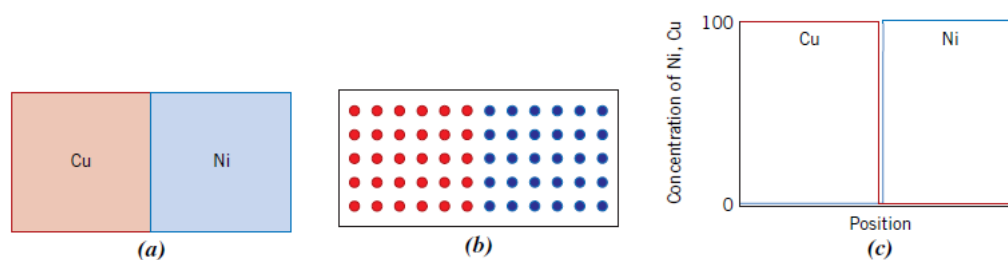


Abbildung 2.25: Diffusionspaar Cu-Ni im Ausgangszustand [29]

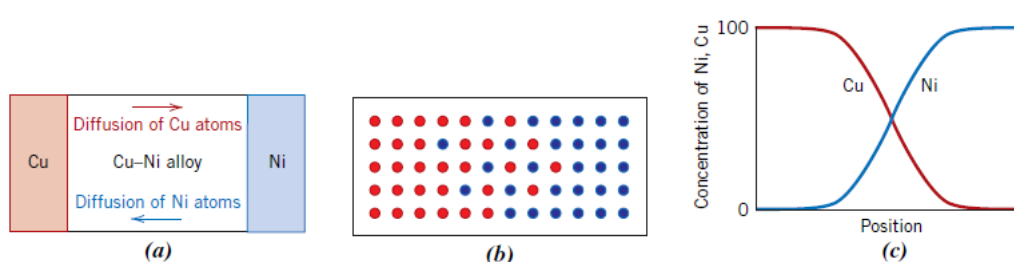


Abbildung 2.26: Diffusionspaar Cu-Ni nach erfolgter Interdiffusion [29]

Wenn zwei verschiedenartige Metalle miteinander in Kontakt stehen, kommt es, sofern Löslichkeit füreinander vorliegt (Phasendiagramme der binären Systeme – Abschnitt 2.3) und die Aktivierungsenergie erreicht wird, zum Ineinanderdiffundieren der Metalle, um den vorhandenen Konzentrationsunterschied auszugleichen [14]. Veranschaulicht wird dies durch das Diffusionspaar Cu-Ni, ein System, in dem vollständige Löslichkeit vorliegt. In Abbildung 2.25 ist ein scharfer Übergang, eine Grenzfläche zwischen Cu und Ni, vorhanden. Nach einer Wärmebehandlung ist eine Cu-Ni Legierung mit 50% Cu und 50% Ni am Ort der ursprünglichen Grenzfläche entstanden – siehe Abbildung 2.26 [29].

### 2.6.4 Kirkendall-Effekt

Bei der Interdiffusion kann es bei unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten – wegen unterschiedlich großen Löslichkeiten und Schmelzpunkten – zu asymmetrischer Diffusion kommen. Hat Element B größere Löslichkeit für Element A als umgekehrt, dann diffundieren mehr Atome von Element A in die B-reiche Phase.

Der amerikanische Physiker Ernest Kirkendall (1914 - 2005) untersuchte dies in den 1930ern mit folgendem Experiment: Er ummantelte einen Messingkern aus 70 wt% Cu und 30 wt% Zn mit Kupfer und erhitze die Anordnung auf 780°C. An der Grenzfläche positionierte er Drähte aus Molybdän (Mo), welches infolge des mit  $T_m = 2623^\circ\text{C}$  viel höheren Schmelzpunktes nicht an der Diffusion beteiligt war. Die Drähte fungierten deswegen als Marker. Da Zn mit  $T_m = 419,5^\circ\text{C}$  einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweist als Cu ( $T_m = 1084,62^\circ\text{C}$ ), ist es viel mobiler. Deshalb diffundierte mehr Zn in den Kupfermantel als Cu in den Messingkern.

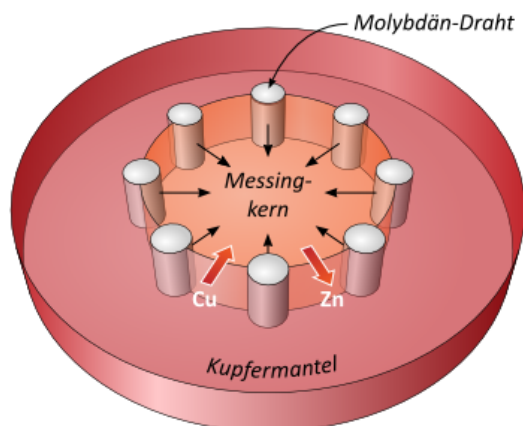


Abbildung 2.27: Kirkendall-Experiment [61]

Dies hatte zur Folge, dass die Molybdän-Drähte im Laufe der Zeit zusammenrückten. Die Volumenänderung beweist die Diffusion über den Leerstellenmechanismus. Die Differenz bei der Zwischengitterdiffusion würde keine Volumenänderung bewirken [24]. Das Messing verringert sein Volumen und außerdem bleiben, indem mehr Zn-Atome ausdiffundieren als Cu-Atome eindiffundieren, unbesetzte Leerstellen (engl. vacancies) zurück. Diese treten bevorzugt an der Phasengrenzfläche auf und können agglomerieren – sich zu Poren (engl. voids) verbinden, genannt Kirkendall-Löcher oder Kirkendall voids [62].

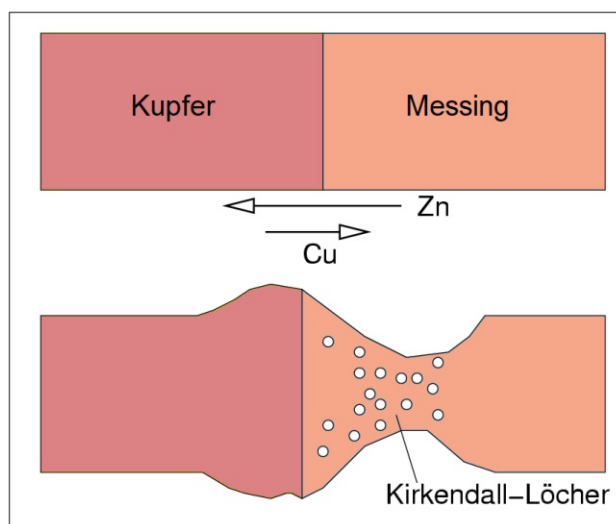


Abbildung 2.28: Entstehung von Poren am Diffusionspaar Kupfer-Messing durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten [63]

## 2.7 Diffusionspfade in polykristallinen Materialien

Diffusion kann bei polykristallinen Materialien an der Oberfläche, durch das Volumen (Gitter) sowie entlang von Fehlstellen wie Korngrenzen, Grenzflächen und Versetzungen stattfinden [64].

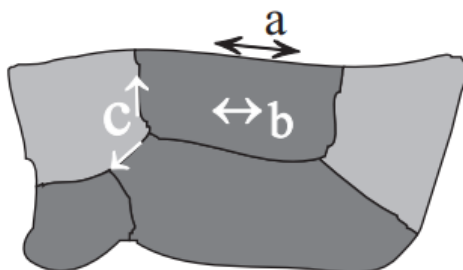


Abbildung 2.29: Diffusionspfade: a) Oberflächen- b) Volumen- c) Korngrenzendiffusion [64]

### 2.7.1 Volumendiffusion

Volumendiffusion unterteilt man in drei verschiedene Mechanismen: interstitielle Diffusion über den Zwischengittermechanismus, substitutionelle Diffusion über den Leerstellenmechanismus und Diffusion über den Versetzungslinienmechanismus [64].

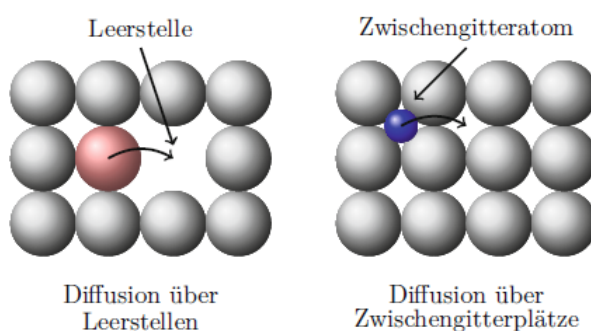


Abbildung 2.30: Leerstellen- und Zwischengittermechanismus [62]

#### Interstitielle Diffusion über den Zwischengittermechanismus

Kleine Fremdatome wie Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) können sich im Kristallgitter bewegen ohne Gitterplätze zu besetzen – siehe Abbildung 2.30 (rechts). Dieser Mechanismus ist kleinen Fremdatomen vorbehalten, da nur kleine Atome eine lokale Gitterverzerrung hervorrufen, die so gering ist, dass ein Fortbewegen möglich ist. Weil das Warten auf eine freiwerdende Leerstelle entfällt, ist die Diffusion über diesen Mechanismus schneller als über den Leerstellenmechanismus [65].

### Substitutionelle Diffusion über den Leerstellenmechanismus

Auch das substitutionelle Fremdatom erzeugt Spannungen – Druck- oder Zugspannungen, je nachdem, ob es größer oder kleiner ist als die Gitteratome. Infolgedessen darf die vorhandene Atomradiendifferenz nicht größer als 15 % sein – im Idealfall ist sie kleiner als 8 % [29] – siehe dazu Abschnitt 2.5. Substitutionelle Diffusion ist der bevorzugte Diffusionsmechanismus von großen Atomen bei hohen Temperaturen [65].

### Diffusion entlang von Versetzungen

Der Kern einer Versetzung stellt eine Störung des Kristallaufbaus dar. Eine Versetzung ist ein linienförmiger Kristallbaufehler, der gestörte Bereich ähnelt einem Rohr oder einem Tunnel – im Englischen spricht man demnach von „pipe diffusion“. Die Aktivierungsenergie für Platzwechsel entlang des Versetzungskerns ist erheblich geringer, die Aktivierungsenergie für Versetzungskerndiffusion beträgt daher nur  $Q_{VK} = (0,5 - 0,7) \cdot Q_V$  ( $Q_V$ ...Aktivierungsenergie für Volumendiffusion über den Leerstellenmechanismus). In den effektiven Versetzungskerndiffusionskoeffizienten  $D_{VK,eff} = A_{VK} \cdot \delta \cdot D_{VK}$  gehen die effektive Versetzungskernfläche  $A_{VK}$ , die Versetzungsdichte  $\delta$  und der Versetzungskerndiffusionskoeffizient  $D_{VK}$  ein [66]. Induzierte plastische Verformungen erhöhen die Versetzungsdichte und können so einen weiteren Diffusionsmechanismus aktivieren.

### 2.7.2 Korngrenzen- und Grenzflächendiffusion

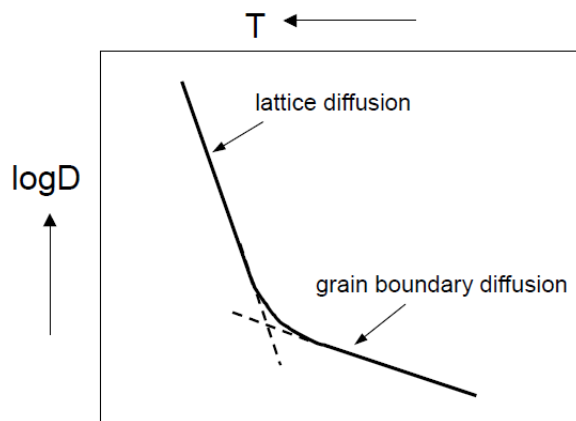


Abbildung 2.31: Korngrenzen- und Volumendiffusion  
(engl. grain boundary and lattice diffusion) [67]

Fehlstellen im Kristallaufbau wie zum Beispiel Korngrenzen und Versetzungen stellen schnelle Diffusionspfade dar [65]. Grenzflächen (Korn- und Phasengrenzen) sind Bereiche mit verminderter Bindungsenergie – darum liegt die Intensität der Korngrenzen- und Grenzflächendiffusion bis zu zwei Größenordnungen über jener der herkömmlichen Volumendiffusion. Weil der Anteil an Korngrenzen und Grenzflächen bezogen auf das Gesamtvolumen – mit Ausnahme der nanokristallinen Werkstoffe – jedoch sehr klein ist, fällt dies normalerweise

nicht ins Gewicht [62]. In dünnen Beschichtungen [68] und bei niedrigen Temperaturen [14] verhält es sich jedoch anders und der Korngrenzenmechanismus ist der bestimmende Diffusionsmechanismus. Wichtig ist er bei kleinen Korngrößen (es ergeben sich höhere Korngrenzendichten) und erhöhter Anzahl an Grenzflächen (mehrschichtiger Aufbau, Dispersionen, Poren, Verunreinigungen). Bei galvanischen Schichten können Wasser und mitabgeschiedene organische und anorganische Zusätze in die Schicht eingebaut werden, welche einen Einfluss auf das Diffusionsgeschehen haben [69].

Die Aktivierungsenergie für die Korngrenzendiffusion  $Q_{KG}$  beträgt nur rund die Hälfte jener der Volumendiffusion  $Q_{KG} = (0,5 - 0,6) \cdot Q_V$ . In den effektiven Korngrenzendiffusionskoeffizienten  $D_{KG,eff} = \frac{b_{KG}}{d_K} \cdot D_{KG}$  gehen die wirksame Korngrenzenbreite  $b_{KG}$ , der mittlere Korndurchmesser  $d_K$  und der Korngrenzendiffusionskoeffizient  $D_{KG}$  ein [66].

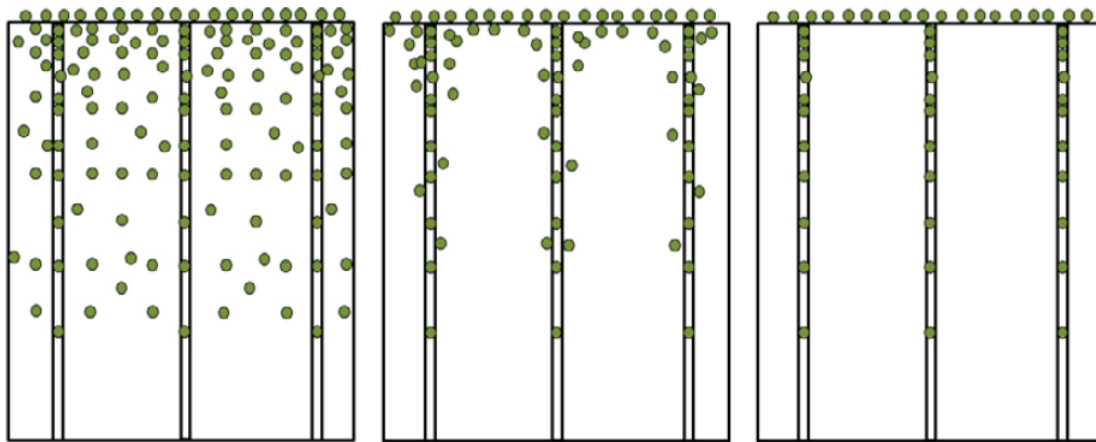


Abbildung 2.32: Diffusionspfade von links nach rechts: A: Korngrenzen und Volumendiffusion, B: Diffusion in den Korngrenzen und deren Umgebung und C: nur Korngrenzendiffusion [65]

Korngrenzendiffusion wurde 1961 von Harrison [70] unter Berücksichtigung des Einflusses der Volumendiffusion untersucht und in drei Systeme (A, B und C in Abbildung 2.32) eingeteilt. Diffusion in polykristallinen Materialien bei niedrigen Temperaturen findet in den Korngrenzen (rechts in Abbildung 2.32) oder in den Korngrenzen und einem korngrenzennahem Teil der Kristallite (mittig in Abbildung 2.32) statt [65].

Für die Einteilung ausschlaggebend ist die Volumendiffusionslänge  $l_V = \sqrt{D_V \cdot t}$  ( $D_V$ ... Volumendiffusionskoeffizient,  $t$ ...Zeit). Bei der Typ A-Diffusionskinetik ist die Volumendiffusionslänge  $l_V$  größer als die Korngrenzenbreite und die durchschnittliche Korngröße – es kommt zu Volumen- und zu Korngrenzendiffusion. Im Fall C sind die Körner viel größer als  $l_V$  – es findet reine Korngrenzendiffusion statt. Und bei Typ B ist  $l_V$  größer als die Korngrenzenbreite, aber kleiner als die Korngröße – dies führt dazu, dass die Korngrenzendiffusion bevorzugt ist, aber auch Volumendiffusion in der Nähe der Korngrenzen stattfindet. Der effektive Diffusionskoeffizient kann angegeben werden mit  $D_{eff} = f_{KG} \cdot D_{KG} + (1 - f_{KG}) \cdot D_V$ , wobei  $f_{KG} \approx \frac{b_{KG}}{d_K}$  [65].





### 3.2 Galvanische Beschichtungen

Galvanische Schichten entstehen, indem Metallionen in einer Elektrolytlösung zur Kathode (zu beschichtendes Werkstück) wandern, dort an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Kathode durch Elektronenaufnahme entladen werden und sich dann als Metallatome auf der Werkstückoberfläche niederschlagen. Die Metallionen werden dem Elektrolyten durch beigemengte Metallsalze zugeführt oder kommen von einer in Lösung gehenden Metallanode, während die Elektronen zur Entladung der Metallionen von einer äußeren Spannungsquelle (elektrochemische Metallabscheidung) oder einem Reduktionsmittel, das dem Elektrolyten beigemischt wird (chemische Metallabscheidung), bereitgestellt werden [52].

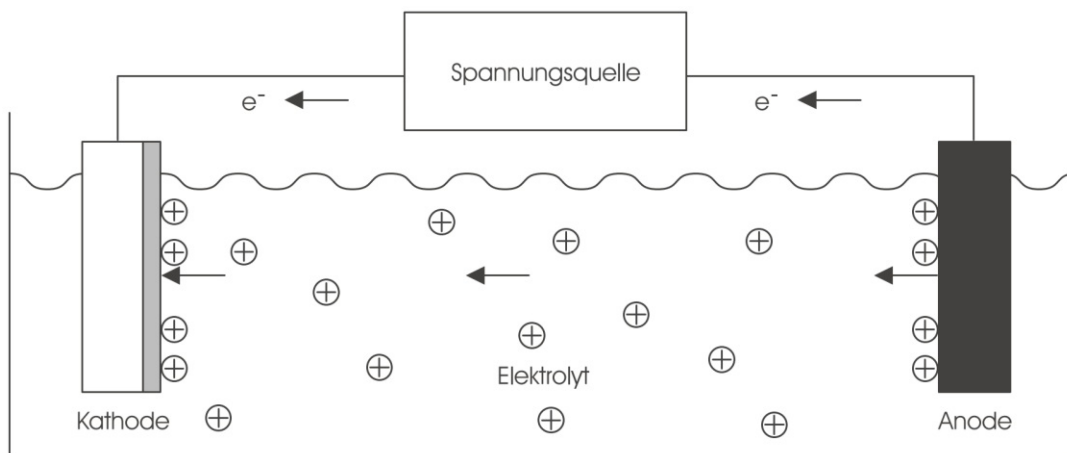


Abbildung 3.2: Elektrochemische Metallabscheidung [52]

Die bei der galvanischen Abscheidung ablaufenden Prozesse können in folgende Teilschritte unterteilt werden [52]:

- Wanderung der hydratisierten Metallatome (oder Komplexe) aus dem Elektrolyten zur Kathodenoberfläche
- Abstreifen der Hydrathülle
- Entladung der Metallionen durch Elektronenaufnahme und Entstehung von Adatomen (adsorbierten Atomen)
- Oberflächendiffusion der Adatome und Bildung von Kristallkeimen
- Entstehung einer metallischen Schicht durch Wachstum der stabilsten Keime

In Abbildung 3.3 sind die einzelnen Teilschritte stark vereinfacht grafisch dargestellt.

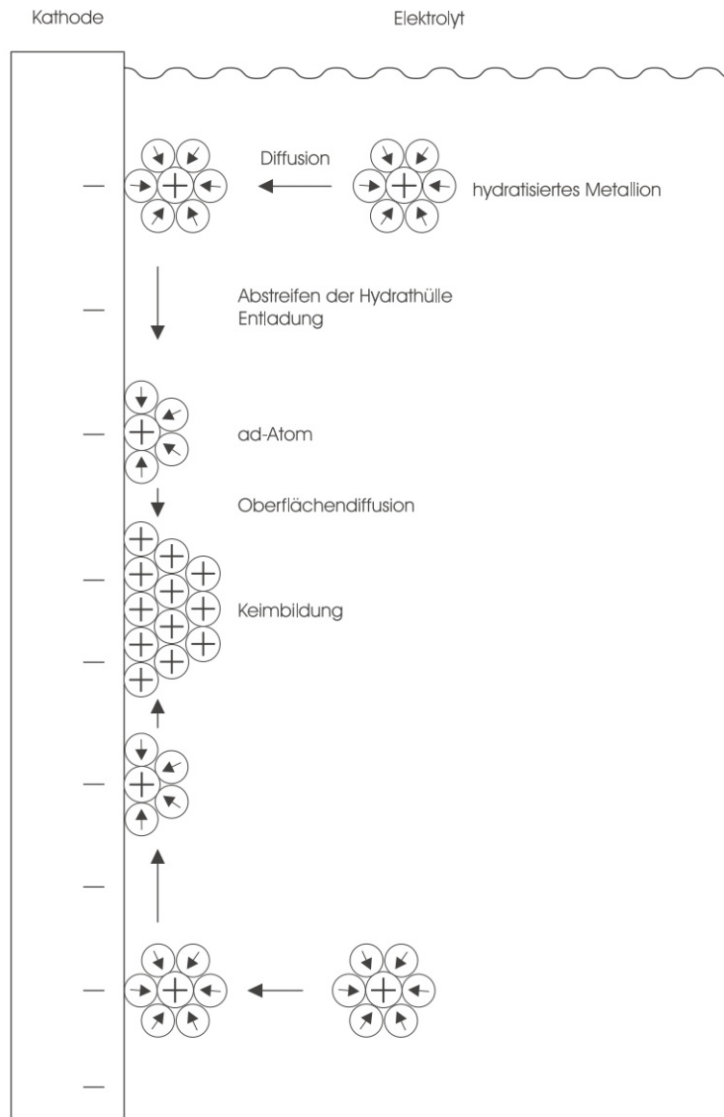


Abbildung 3.3: Galvanische Schichtentstehung [52]

In galvanischen Bädern (im Elektrolyt) sind prozessbedingt meist auch nichtmetallische Fremdstoffe enthalten – vor allem organische Badzusätze. Dies führt dazu, dass diese Fremdstoffe während der Abscheidung auf der Kathodenoberfläche physikalisch adsorbiert und in die Beschichtung eingebaut werden. Die Fremdstoffe beeinflussen Eigenschaften wie Glanz und Feinkörnigkeit sowie das Verschleiß- und Gleitverhalten maßgeblich.

Die Anforderungen an Reibverhalten und Verschleißfestigkeit sowie die Temperaturstabilität steigen stetig. Dispersionsschichten, bei denen über kleine in die Schicht eingebaute Fremdpartikel die Eigenschaften modifiziert werden, stellen deshalb eine interessante Alternative dar. Sie zeichnen sich insbesondere durch außergewöhnliches tribologisches Verhalten aus [10].

### 3.3 Haftung

Galvanische Schichten, welche nicht nur dekorativer Natur sind, sondern funktionelle Aufgaben erfüllen, müssen hohe Haftfestigkeit auf dem Grundmaterial (Substrat) aufweisen. Außerdem muss sichergestellt sein, dass die Haftfestigkeit auch noch bei hohen Temperaturen gegeben ist. Für die Entstehung atomarer Bindungen zwischen Beschichtung und Grundmaterial ist die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats und dessen Oberflächenvorbehandlung von entscheidender Bedeutung. Um gute Haftung zu erreichen, muss die Substratoberfläche frei von Fetten und Verunreinigungen sein. Die Oberfläche von unedlen Grundmaterialien muss vollständig von entstandenen Oxidschichten befreit werden und deren erneute Bildung muss verhindert werden [71].

Auf sauberen Oberflächen wird die Haftfestigkeit von der Art der sich ausbildenden Bindung(en) und der Rauheit der Oberfläche (Topographie) bestimmt. Bei den auftretenden Bindungsarten wird zwischen der schwachen Nebervalenzbindung (langreichweitig, Bindungsenergie  $< 50$  kJ/mol – Van der Waals-Bindung) und den starken Hauptvalenzbindungen (kurzreichweitig, Bindungsenergien zwischen 50 und 1000 kJ/mol – kovalente Bindung, ionische Bindung, metallische Bindung) unterschieden [72].

Die angeführten Bindungen treten meist gemischt auf und sorgen für einen Stoffschluss zwischen Beschichtung und Substrat sowie für gute Haftfestigkeit. Bei manchen Schicht/Substrat-Kombinationen ist jedoch eine mechanische Verklammerung beziehungsweise Verankerung erforderlich – siehe Abbildung 3.4 [72].

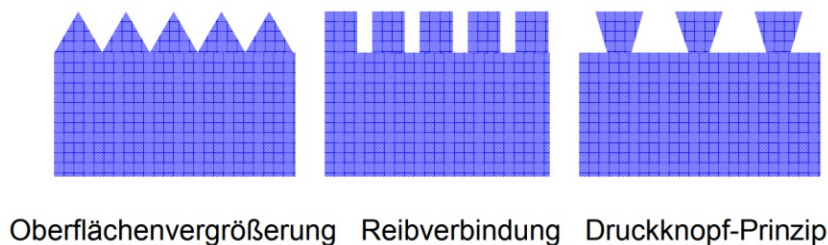


Abbildung 3.4: Mechanische Verankerung [72]

Normalerweise kommt es zwischen galvanischen Schichten und dem Substrat zur Ausbildung der metallischen Bindung, jedoch treten in der Praxis Materialpaarungen auf, bei denen die Schichten abblättern [73] – siehe dazu Abschnitt 7.1. Nach Okamoto et al. [73] entstehen metallische Bindungen bevorzugt an Grenzflächen binärer Systeme, in denen Löslichkeit vorliegt. Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, entsteht die metallische Bindungskraft dadurch, dass die Valenzelektronen mit den positiv geladenen Atomrümpfen energetisch wechselwirken [74].

### 3.4 Alterungsmechanismen elektrischer Verbindungen

Die im Folgenden beschriebenen Alterungsmechanismen können im Laufe der Lebensdauer einer elektrischen Verbindung dazu führen, dass der Kontaktwiderstand ansteigt. In der Regel hängt dies mit der Änderung der metallischen beziehungsweise der quasimetallischen (sowie der isolierenden) Kontaktfläche zusammen. Grundlegende Untersuchungen dazu sind mit einer Kugel-Platte-Geometrie (Ergebnisse in Kapitel 5 und 6 beschrieben, Versuchsaufbau in Abschnitt 4.1.7 erläutert) möglich [14, 75].

#### 3.4.1 Reibverschleiß (Fretting)

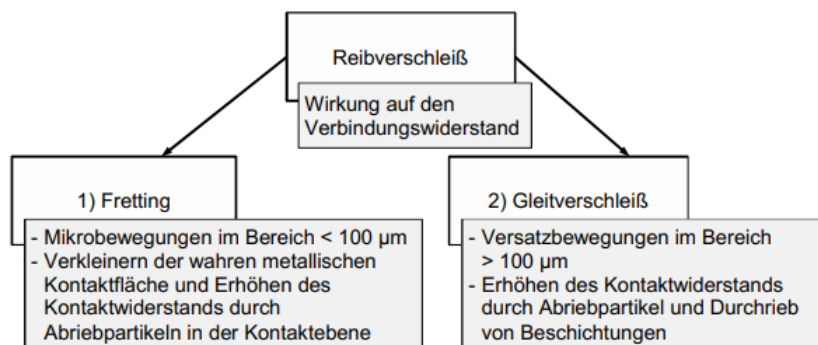


Abbildung 3.5: Reibverschleiß [76]

Kommt es bei einer elektrischen Verbindung, bei der die Kontaktflächen durch das Einwirken einer Normalkraft aneinander gepresst werden, zu einer Relativbewegung um einige Mikrometer bis Millimeter, wirkt sich dies auf die wirksame Kontaktfläche und somit auf den Kontaktwiderstand (Verbindungswiderstand = Kontaktwiderstand + Materialwiderstand) aus. Auch Abriebpartikel in der Kontaktebene erhöhen den Kontaktwiderstand. Bei Mikrobewegungen  $< 100 \mu\text{m}$  und hohen Frequenzen spricht man von Fretting. Reibverschleiß tritt häufig bei Steckverbindern auf, insbesondere dann, wenn eine große Anzahl an Steckzyklen vorliegt [76, 77]. Reibverschleiß im Mikrokontakt kann verursacht werden durch [75, 76, 78]:

- Abrasion
  - harte Partikel oder Rauheitsspitzen schädigen den weicheren Kontaktpartner (Zwei-Körper-Abrasion) oder beide Kontaktpartner (Drei-Körper-Abrasion)
- Adhäsion
  - lokales Haften der Mikrokontakte (Kaltverfestigung/-verschweißen beim Fügen), deshalb Aufbruch neben den Mikrokontakten bei Versatzbewegung
  - kleine Partikel (durch Kaltverfestigung härter als der Werkstoff) führen zu Abrasion
  - tritt wegen der Kaltverschweißneigung von Ag vor allem bei Silber auf
  - Fremdschichten reduzieren die Adhäsion deutlich  $\implies$  kaum noch metallische Kontaktpunkte

- Tribochemische Reaktion
  - Fremdschichten (zum Beispiel Oxide) werden durch Relativbewegung abgerieben  $\implies$  harte Partikel  $\implies$  Abrasion
  - Grundwerkstoff ist dann wieder der Atmosphäre ausgesetzt  $\implies$  Bildung neuer Oxide  $\implies$  so wird immer mehr Material abgetragen  $\implies$  Fremdpartikelkonzentration in der Kontaktfläche steigt
- Oberflächenzerrüttung
  - Bildung von Rissen durch mechanische Spannungen zwischen den Kontaktpartnern, Relativbewegung oder Temperaturänderungen
  - Herausbrechen von Teilchen durch Versprödung, Eindringen von Sauerstoff in den Werkstoff  $\implies$  chemische Alterung

### 3.4.2 Kraftabbau

Kontaktwiderstand und Kontaktnormalkraft korrelieren stark. Um die Ausbildung großflächiger Mikrokontakte zu ermöglichen, muss die Kontaktkraft ausreichend hoch sein. Im Betrieb darf sie nicht unter einen gewissen Grenzwert (abhängig von der elektrisch-thermischen und mechanischen Belastung, auch thermische Dehnungen und Vibrationen sind zu berücksichtigen) fallen – ansonsten brechen Mikrokontakte auf und der Kontakt- beziehungsweise der Verbindungswiderstand steigt stark an [76, 79].

Die durch die Kontaktnormalkraft eingebrachte mechanische Spannung wird im Laufe der Zeit abgebaut (Spannungsrelaxation). Andererseits kann sich bei konstanter mechanischer Spannung die makroskopische Form der Kontaktpartner ändern (Kriechen). Die beiden Effekte können gleichzeitig auftreten, führen anfangs durch plastische Verformung der Mikrokontakte aber nicht zur Änderung des Kontaktwiderstands. Erst wenn die Mikrokontakte aufbrechen, steigt dieser sprunghaft an [14, 80].

### 3.4.3 Elektromigration

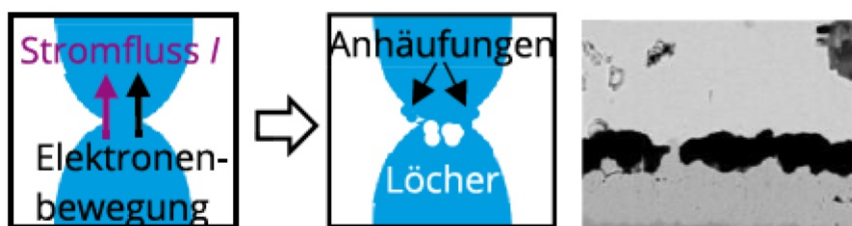


Abbildung 3.6: Elektromigration [14]

Unter Elektromigration versteht man den gerichteten Transport von Metallionen bei hohen Stromdichten ( $> 10^3 - 10^4 \frac{A}{mm^2}$  [81]) – bei Steckverbindern werden solche Stromdichten

nicht erreicht). Elektromigration verursacht Störstellen (Löcher und Anhäufungen) und tritt bevorzugt bei Gleichstromanwendungen auf [14].

### 3.4.4 Interdiffusion

Interdiffusion wurde bereits in Abschnitt 2.6.3 ausführlich beschrieben. Infolgedessen können bei Bimetall-Verbindungen (Kontaktierung zweier unterschiedlicher Metalle) intermetallische Phasen entstehen, die den Kontaktwiderstand erhöhen [82].

Außerdem können bei beschichteten Werkstoffen Atome des Grundmaterials in die Beschichtung diffundieren und dort oder an der Oberfläche oxidiert werden beziehungsweise können im Falle mehrlageriger Beschichtungen die Elemente einzelner Schichten ineinander diffundieren [14].

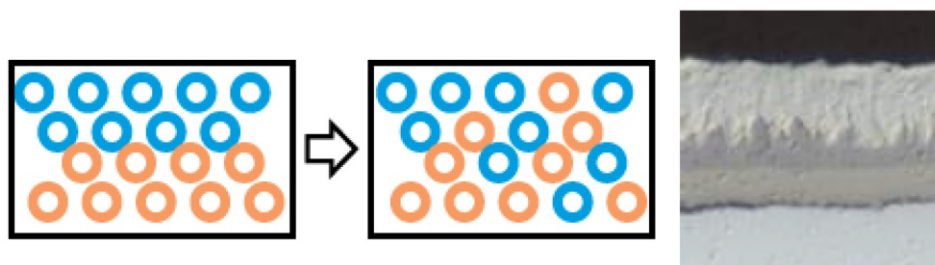


Abbildung 3.7: Interdiffusion [14]

### 3.4.5 Chemische Reaktion

Den größten Einfluss auf den Kontaktwiderstand hat die Korrosion [76]. Darunter versteht man den „zerstörerischen Angriff eines Metalls durch eine chemische oder elektrochemische Reaktion mit der Umgebung“ [83].

Man unterscheidet vorrangig zwischen der Verkleinerung der quasimetallischen Kontaktfläche durch Oxidation (dazu in Abschnitt 3.6 mehr) und der Verringerung der Kontaktfläche durch galvanische Korrosion, die in der Regel bei Bimetall-Verbindungen auftritt und zur Auflösung des unedleren Kontaktpartners führt [76].

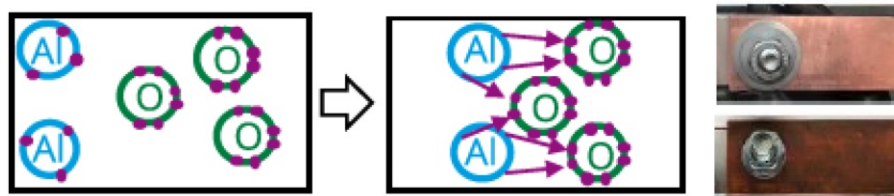


Abbildung 3.8: Oxidation [14]



### 3.5 Diffusion durch die Silberschicht

Nachfolgend sind die Diffusionskoeffizienten der relevanten Systeme und einige Erläuterungen dazu angeführt. Wie in Abschnitt 2.7.2 behandelt, ist bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (deutlich unter 400°C [14]) die Korngrenzendiffusion der bestimmende Diffusionsmechanismus – insbesondere bei hoher Korngrenzen- und Grenzflächendichte sowie geringer Löslichkeit des diffundierenden Elements. Da Diffusion im Temperaturbereich um 200°C wenig erforscht ist [14], ist es schwierig, in der Literatur Korngrenzendiffusionskoeffizienten beziehungsweise Diffusionskoeffizienten, welche in diesem Temperaturbereich experimentell bestimmt wurden, zu finden. Bei den in Tabelle 3.1 angegebenen Diffusionskoeffizienten handelt es sich folglich um Volumendiffusionskoeffizienten, deren Konstanten  $D_0$  und  $Q$  der Arrhenius-Gleichung (Formel 2.3) bei weit höheren Temperaturen ermittelt wurden. Die Arrhenius-Gleichung ist hervorragend dazu geeignet, die Temperaturabhängigkeit der Diffusion zu beschreiben, weshalb Extrapolation aus dem für die Eruiierung der Konstanten herangezogenen Temperaturbereich heraus möglich ist. Eine Extrapolation zu weit aus jenem Bereich heraus kann jedoch, auch wegen der Änderung des bestimmenden Diffusionsmechanismus, zu unverlässlichen Ergebnissen führen [55]. Die angegebenen Diffusionskoeffizienten erlauben es aber ungefähr abzuschätzen, wie stark Diffusionsvorgänge ausfallen und einen Vergleich zwischen verschiedenen Systemen zu ziehen.

Neben dem bestimmenden Diffusionsmechanismus hat vor allem der Schmelzpunkt  $T_m$  der Elemente (empirisch gilt Aktivierungsenergie  $Q [\frac{kJ}{mol}] \approx 150 \cdot T_m[K]$  [48]), die füreinander vorhandene Löslichkeit, die Korngrenzen- und Grenzflächendichte und die Verfügbarkeit des diffundierenden Elements (zum Beispiel Zn-Anteil im Grundmaterial Messing – CuZn39Pb2) einen großen Einfluss.

#### 3.5.1 Cu in Ag

Beim Diffusionspaar Ag-Cu erwartet man aufgrund der geringen gegenseitigen Löslichkeit (unter 260°C besteht keine Löslichkeit [79] – siehe dazu auch Abschnitt 2.3.3), dass nur Korngrenzen- und keine Volumendiffusion stattfindet. Bereits bei 150°C hat Bukaluk [84] Interdiffusion über Korngrenzen nachgewiesen. Kupfer war dabei die mobilere Spezies. Bei 175°C waren die Silberkorngrenzen mit Kupferatomen gesättigt – fehlt eine Senke für die Kupferatome, kommt die Diffusion danach zum Erliegen. Der Autor gibt den Diffusionskoeffizienten – welcher hinsichtlich der geringen Volumendiffusion in hinreichender Näherung als der Korngrenzendiffusionskoeffizient  $D_{KG-175^\circ C}$  betrachtet werden kann – bei 175°C mit

$$D_{KG-175^\circ C} = 4,5 \cdot 10^{-17} \frac{cm^2}{s} \quad (3.1)$$

an. Berechnet man den Diffusionskoeffizienten von Cu in Ag aus Tabelle 3.1 bei 175°C (Extrapolation), dessen Konstanten der Arrhenius-Gleichung im Temperaturbereich 990 - 1218 K (circa 717 - 945°C) bestimmt wurden, stellt man fest, dass dieser deutlich niedriger ist als der Korngrenzendiffusionskoeffizient von Cu in Ag von Bukaluk ( $D_{KG-175^\circ C} > D_{Vol-175^\circ C}$ ).

$$D_{Vol-175^\circ C} = 3,94 \cdot 10^{-23} \frac{cm^2}{s} \quad (3.2)$$



Sowohl dieser Vergleich als auch die später angegebenen Untersuchungsergebnisse bestätigen ein Überwiegen der Korngrenzendiffusion.

Infolge der ähnlichen Diffusionskoeffizienten von Cu in Ag und Ag in Cu kann man außerdem davon ausgehen, dass es zu keinem Kirkendall-Effekt kommt [79]. Da keine Kirkendall-voids an der Grenzfläche entstehen, kann dies ein Grund für die im Vergleich zu Nickel bessere Haftung von Ag auf Cu sein – vergleiche stark unterschiedliche Diffusionskoeffizienten von Ag in Ni und Ni in Ag in den Tabellen 3.1 und 3.2.

Tabelle 3.1: Diffusionskoeffizienten [55]

Metall	Fremdatom	$D_0$ [ $\frac{cm^2}{s}$ ]	$Q$ [ $\frac{kJ}{mol}$ ]	ermittelt bei T [K]	$D_{180^\circ C}$ [ $\frac{cm^2}{s}$ ]	$D_{250^\circ C}$ [ $\frac{cm^2}{s}$ ]
Ag	Cu	1,23	193	990 - 1218	$6,97 \cdot 10^{-23}$	$6,61 \cdot 10^{-20}$
Cu	Ag	0,61	194,7	873 - 1273	$2,20 \cdot 10^{-23}$	$2,22 \cdot 10^{-20}$
Ag	Ni	21,9	229,3	1022 - 1223	$8,12 \cdot 10^{-26}$	$2,79 \cdot 10^{-22}$
Ni	Ag	8,25	282,2	1123 - 1323	$2,44 \cdot 10^{-32}$	$5,50 \cdot 10^{-28}$
Ag	Zn	0,54	174,6	916 - 1197	$4,04 \cdot 10^{-21}$	$1,99 \cdot 10^{-18}$
Zn	Ag	-	-	-	-	-
Cu	Ni	2,70	237,4	1016 - 1349	$1,17 \cdot 10^{-27}$	$5,35 \cdot 10^{-24}$
Ni	Cu	0,27	255,5	1048 - 1323	$9,56 \cdot 10^{-31}$	$8,33 \cdot 10^{-27}$

Cu diffundiert in Ag infolge der fehlenden Löslichkeit unter 260°C über den Korngrenzenmechanismus. Der Korngrenzendiffusionskoeffizient von Cu in Ag bei 175°C (Formel 3.1) ist größer als die Volumendiffusionskoeffizienten von Cu und Zn in Ag bei 180°C aus Tabelle 3.1. Die Konstanten der Arrhenius-Gleichung (Formel 2.3) wurden bei den Volumendiffusionskoeffizienten in einem Temperaturbereich ermittelt, in dem große Löslichkeit im System Ag-Zn und (begrenzte) Löslichkeit im System Ag-Cu vorhanden ist. Der extrapolierte Volumendiffusionskoeffizient von Cu in Ag beschreibt das Diffusionsgeschehen in Systemen ohne Löslichkeit beziehungsweise in Temperaturbereichen ohne Löslichkeit deshalb nicht korrekt.

### 3.5.2 Zn in Ag

Wie in Abschnitt 2.3.9 beschrieben, besitzt Ag auch bei Raumtemperatur noch große Löslichkeit für Zn. Volumendiffusion ist damit auch bei niedrigen Temperaturen möglich.

Zink ( $T_{m_{Zn}} = 419,5^\circ C$ ) ist zwar dem niedrigeren Schmelzpunkt entsprechend viel mobiler als Kupfer ( $T_{m_{Cu}} = 1085^\circ C$ ), die Aktivierungsenergie der Korngrenzendiffusion  $Q_{KG}$  beträgt aber nur rund die Hälfte jener der Volumendiffusion – weshalb bei niedrigen Temperaturen (insbesondere bei hoher Korngrenzen- und Grenzflächendichte) dieser Diffusionsmechanismus dominiert (siehe Abschnitt 2.7.2) und mehr Cu als Zn diffundiert.

Zink kann aber, sofern die Aktivierungsenergie  $Q$  erreicht wird (diese wird bei Zn durch den niedrigeren Schmelzpunkt schneller erreicht – siehe Berechnung von  $Q$ ), über das Volumen diffundieren.

$$Q_{Zn} \approx 150 \cdot T_{m_{Zn}} [K] = 104 \frac{kJ}{mol} \quad (3.3)$$

$$Q_{Cu} \approx 150 \cdot T_{m_{Cu}} [K] = 204 \frac{kJ}{mol} \quad (3.4)$$

### 3.5.3 Ni in Ag und Ag in Ni

Das System Ag-Ni weist geringe gegenseitige Löslichkeit auf (siehe auch Abschnitt 2.3.4), weshalb die Diffusion über den Korngrenzenmechanismus erfolgt – über Mechanismus B und C aus Abbildung 2.32. Liegt Fall B vor ist es unmöglich, den Korngrenzendiffusionskoeffizienten allein anzugeben, weil auch die Volumendiffusion in der Nähe der Korngrenzen einen Beitrag liefert. Es kann dann nur das so genannte Tripel-Produkt  $s \cdot \delta \cdot D_{KG}$  aus dem Segregationskoeffizienten  $s$ , der Korngrenzenbreite  $\delta$  und dem Korngrenzendiffusionskoeffizienten  $D_{KG}$  angegeben werden [85].

Für die Diffusion von Ag in Ni ergibt sich nach [85]:

$$s \cdot \delta \cdot D_{KG} = 5,6 \cdot 10^{-11} \frac{cm^3}{s} \cdot e^{-120,5 \frac{kJ}{mol \cdot R \cdot T}} \quad (3.5)$$

Und für Ni in Ag:

$$s \cdot \delta \cdot D_{KG} = 1,9 \cdot 10^{-11} \frac{cm^3}{s} \cdot e^{-69,2 \frac{kJ}{mol \cdot R \cdot T}} \quad (3.6)$$

Tabelle 3.2: Korngrenzendiffusion im System Ag-Ni [85]

Metall	Fremdatom	ermittelt bei T [K]	$s \cdot \delta \cdot D_{180^\circ C} [\frac{cm^3}{s}]$	$s \cdot \delta \cdot D_{250^\circ C} [\frac{cm^3}{s}]$
Ag	Ni	800 - 989	$2,02 \cdot 10^{-19}$	$2,34 \cdot 10^{-18}$
Ni	Ag	973 - 1253	$7,22 \cdot 10^{-25}$	$5,21 \cdot 10^{-23}$

Wie in Tabelle 3.2 ersichtlich, unterscheidet sich das Diffusionsgeschehen von Ag in Ni und Ni in Ag stark. Damit ist die Bildung von Kirkendall-voids (siehe Abschnitt 2.6.4) wahrscheinlich, was wiederum Ursache für die beobachtete schlechte Haftung von Ag auf Ni sein könnte.

### 3.5.4 O in Ag

Silber ist für Sauerstoff durchlässig [5, 7]. Darüber hinaus passt atomarer Sauerstoff nach Rehren et al. [6] präzise in die Oktaederlücke des Silbergitters – wodurch Sauerstoff in einem Silberfestkörper gelöst sein kann, ohne das Kristallgitter zu verzerren. Bereits bei Raumtemperatur ist atomarer Sauerstoff in Silber gelöst, die Menge vergrößert sich mit steigender Temperatur und höherem Druck und ist nur sehr schwer über eine Wärmebehandlung (gelöster Sauerstoff desorbiert erst bei ungefähr 820 K) oder durch Aufheizen unter Wasserstoff zu entfernen. Auch die hohe Korrosionsbeständigkeit von Ag schreiben Rehren et al. dieser Mischkristalleigenschaft zu, denn so wird die Bildung einer binären Verbindung aus Ag und O verhindert [6].

Unter 400°C diffundiert Sauerstoff entlang der Ag-Korngrenzen, bei Temperaturen über 400°C ist die Korngrenzendiffusion durch Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum (siehe Abschnitt 3.8) und der damit verbundenen Reduktion an Defektstellen und Korngrenzen bereits größtenteils zum Erliegen gekommen. Dafür ist dann aber Diffusion über das Volumen möglich [14].

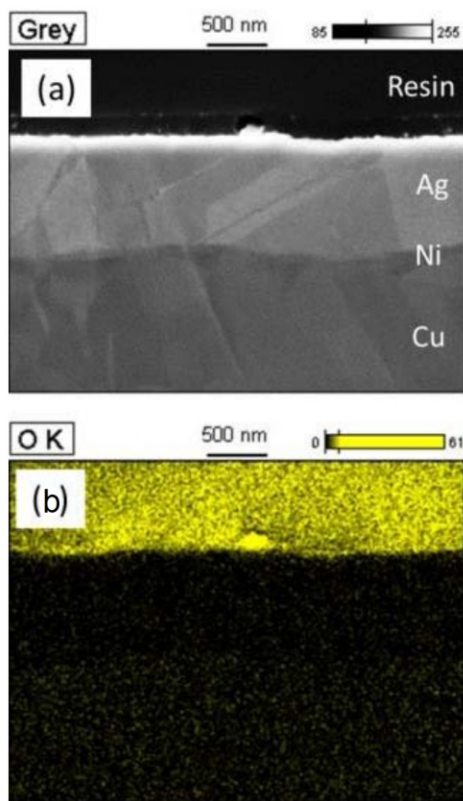


Abbildung 3.9: O (gelb) in Ag-Ni-Cu nach 500 h 200°C [86]

Die Konstanten der Arrhenius-Gleichung (Formel 2.3) aus Tabelle 3.3 wurden bei über 400°C bestimmt. Bei den berechneten Diffusionskoeffizienten für 180°C und 250°C handelt es sich daher um extrapolierte Volumendiffusionskoeffizienten, die das Diffusionsgeschehen bei diesen vergleichsweise niedrigen Temperaturen nicht korrekt abbilden. Die Sauerstoffpermeabilität von Silber wird in der Elektroenergie-technik gezielt eingesetzt, um die Verschweißneigung von Ag herabzusetzen – dies geschieht jedoch bei Temperaturen von über 400°C, wo die Volumendiffusion von O in Ag in größerem Ausmaß stattfindet als die Diffusion entlang der Korngrenzen im Temperaturbereich um 200°C [14]. Kubota et al. [86] fanden bei einem Schichtaufbau Ag-Ni-Cu nach Auslagerung bei 200°C für 500 h keine Hinweise darauf, dass Grundmaterial oder Zwischenschichten oxidierten oder es zu Delaminationen kam – siehe dazu Element-mapping (Sauerstoff gelb dargestellt) in Abbildung 3.9 (b). Chinda et al. [87] fanden heraus, dass die Sauerstoffpermeation in Ag in diesem Temperaturbereich klein ist. Das muss jedoch nicht heißen, dass – falls sich unter der Silberschicht eine Senke in Form eines sauerstoffaffineren Werkstoffes (siehe Spannungsreihe Abbildung 3.12) befindet – keine oder wenig Diffusion durch die Ag-Schicht stattfindet. Jedoch

konnte auch eine Forschungsk Kooperation zwischen dem Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem) und der TU Dresden [88, 89] bei Ag-Beschichtungen auf Cu und Al bis 200°C keine Diffusion des Sauerstoffs durch die Ag-Schicht feststellen.

Tabelle 3.3: Sauerstoffdiffusion in Ag [7]

Metall	Fremdatom	$D_0$ [ $\frac{cm^2}{s}$ ]	$E$ [eV]	ermittelt bei T [K]	$D_{180^\circ C}$ [ $\frac{cm^2}{s}$ ]	$D_{250^\circ C}$ [ $\frac{cm^2}{s}$ ]
Ag	O	$3,2 \cdot 10^{-2}$	0,665	673 - 903	$1,29 \cdot 10^{-9}$	$1,26 \cdot 10^{-8}$

Die Diffusionskoeffizienten bei 180°C und 250°C in Tabelle 3.3 berechnen sich mit den Konstanten aus Tabelle 3.3 über:

$$D(T) = D_0 \cdot e^{\frac{-E}{k_b \cdot T}} \quad (3.7)$$

mit der Aktivierungsenergie  $E$  und der Boltzmannkonstante  $k_b = 8,617333262 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{K}$ . Über die Boltzmannkonstante  $k_b$  und die Avogadro-Konstante  $N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$ , welche angibt, wie viele Teilchen in einem Mol (Einheit der Stoffmenge  $n$ ) enthalten sind, berechnet sich die universelle Gaskonstante  $R$  [90, 91]:

$$R = N_A \cdot k_b \quad (3.8)$$

Damit kommt man, wenn man die Aktivierungsenergie von eV in  $\frac{kJ}{mol}$  umrechnet, wieder auf die Arrhenius-Gleichung in zuvor präsentierter Form (Formel 2.3).

### 3.5.5 Sn in Ag

Im System Ag-Sn (siehe Abschnitt 2.3.10) herrscht gegenseitige Löslichkeit und die Bildung intermetallischer Phasen ist möglich. Suzuki et al. [92] ermittelten für Sn in Ag bei 473 K (ungefähr 200°C) folgenden Volumendiffusionskoeffizienten:

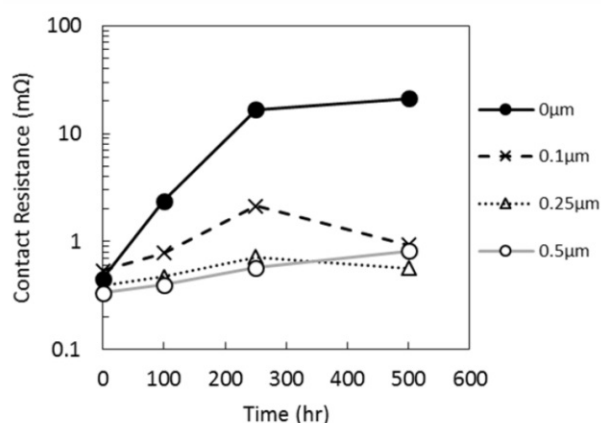
$$D_{Sn \text{ in } Ag} = 1,9 \cdot 10^{-19} \frac{cm^2}{s} \quad (3.9)$$

Sn hat mit 231,9°C einen niedrigen Schmelzpunkt. Während der Auslagerung bei 250°C lag Sn im Schichtsystem flüssig vor. Dies resultierte in einer starken Sn-Diffusion.

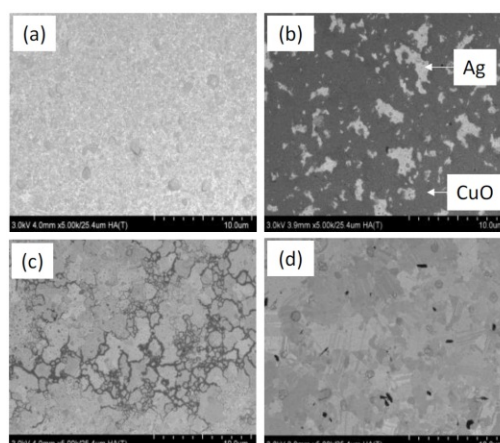
### 3.5.6 Nickel als Diffusionssperrschicht

Sowohl Wissenschaft als auch Industrie sehen momentan eine Zwischenschicht aus Nickel, welche als Diffusionssperre das Wandern der Atome des Grundmaterials verhindern soll, als unverzichtbar an oder empfehlen sie [21, 89, 93, 94, 95]. In der Industrie werden für gewöhnlich Schichtdicken von zumindest 2  $\mu m$  Ag und mindestens 1,25  $\mu m$  Ni verwendet [96]. Paul G. Slade spricht 1999 in seinem Buch „Electrical Contacts: Principles and Applications“ [18]

davon, dass Zwischenschichten (engl. undercoatings) dazu im Stande seien, Kontakte, die bedingt durch die Porosität ihrer Überzüge aus Edelmetall anfällig für Korrosion sind, in inerte Kontakte umzuwandeln. Als Materialien für Diffusionsbarrieren eignen sich insbesondere Nickel und Zinn. Diese bilden, wenn sie mit Luft in Kontakt kommen, eine Passivschicht mit isolierender Wirkung. Als Kontaktoberfläche sind sie wegen des hohen Kontaktwiderstands nur eingeschränkt verwendbar – siehe auch Abschnitt 3.1. Jedoch verhindern sie effizient die Diffusion von Atomen des Grundmaterials an die Oberfläche sowie die Wanderung von Sauerstoffatomen zum Grundmaterial [18]. Da Ni in Ag im Vergleich zu Ni in Gold (Au) einen kleinen Diffusionskoeffizienten aufweist [97, 98], eignet es sich hervorragend als Zwischenschicht, zumal die Gefahr, dass Ni-Atome an die Silberoberfläche diffundieren und dort eine Oxidschicht bilden, klein ist [95]. Außerdem hat das Ni-Atom einen kleineren Radius als das Cu-Atom, weswegen Diffusionsbarrieren aus Ni die Diffusion von Cu besser unterbinden als Barrieren aus Platin, Palladium oder Rhodium [99].



(a) Kontaktwiderstand ( $m\Omega$ ) über Zeit (h) für verschieden starke Ni-Diffusionsspererschichten [95]



(b) Ag-Schicht auf Cu-Substrat vor der Auslagerung (a) und nach der Auslagerung (b, c, d). (a), (b) ohne, (c) mit  $0,1 \mu\text{m}$  und (d) mit  $0,25 \mu\text{m}$  starker Ni-Zwischenschicht [95]

Abbildung 3.10: (a) Einfluss der Kupferoxidbildung auf den Kontaktwiderstand  
(b) Kupferoxide auf Ag nach Auslagerung für 500 h bei  $200^\circ\text{C}$

In Abbildung 3.10 (a) zeigen Kubota et al. [86] den Einfluss der Kupferoxidbildung auf den Kontaktwiderstand. Die Kupferoxidbildung korreliert direkt mit der Dicke der Ni-Diffusionsspererschicht. Ist diese nicht vorhanden oder zu dünn, diffundiert Cu entlang der Ag-Korngrenzen an die Ag-Oberfläche und bildet dort Oxide, die den Kontaktwiderstand erhöhen. Eine  $0,25 \mu\text{m}$  starke Ni-Zwischenschicht unterbindet jedoch die Diffusion der Cu-Atome erfolgreich und führt zu einer Erhöhung der Zuverlässigkeit der Kontakte. In Abbildung 3.10 (b) sind die Oberflächen der versilberten Kontakte unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zu sehen. Die Ag-Schichten wurden mit einer Stärke von einem Mikrometer in einem Cyanidbad galvanisch auf Cu-Substrate beziehungsweise auf die Ni-



Zwischenschichten aufgebracht. Besagte Zwischenschichten wurden auf Cu-Substraten in einem Bad aus Amidosulfonsäure galvanisch abgeschieden. Die REM-Bilder belegen Kupferoxidbildung, welches in diesen dunkel erscheint, wenn keine oder eine zu dünne Ni-Schicht vorhanden ist. Bei Auslagerung für 500 h bei 200°C sind bei einer Probe mit 0,25  $\mu\text{m}$  starker Ni-Schicht aber kaum noch dunkle Stellen zu erkennen. Dies spricht dafür, dass die Diffusion der Cu-Atome ab einer Ni-Schichtdicke von 0,25  $\mu\text{m}$  erfolgreich unterbunden wird. Außerdem ist in Abbildung 3.10 (a) zu sehen, dass der Kontaktwiderstand auch bei einer reduzierten Ni-Schichtdicke niedrig bleibt. Kubota et al. schlussfolgern, dass eine 0,25  $\mu\text{m}$  starke Zwischenschicht aus Nickel bei Temperaturen von bis zu 200°C die Diffusion von Atomen des Grundmaterials zur Oberfläche und Oxidschichtbildung effektiv verhindert. Auch detektierten sie nach der Auslagerung kein Ni an der Ag-Oberfläche – die Bildung einer Deckschicht aus Nickeloxiden kann infolgedessen ausgeschlossen werden. Unter dem Rastertransmissionselektronenmikroskop (RTEM) stellten sie fest, dass Cu entlang der Ni- und Ag-Korngrenzen an die Oberfläche diffundierte.

Okamoto et al. jedoch berichten von Haftungsproblemen galvanischer Silberschichten auf Ni [73] und Buresch et al. von Delaminationen durch die Oxidation der Nickelzwischenschicht ab Temperaturen von über 160°C [2, 20, 21].

### 3.6 Oxidation

Bei metallischen Werkstoffen spricht man von Oxidation bei der Oxid-/Fremdschichtbildung an einer der Atmosphäre exponierten metallischen Oberfläche. Streng chemisch betrachtet ist die Oxidation Teil der Redoxreaktion (Reduktions-Oxidations-Reaktion), die eine Kombination aus Oxidation (Elektronenabgabe) und Reduktion (Elektronenaufnahme) darstellt – und damit einen Elektronenübergang beschreibt. Im Fall metallischer Werkstoffe ist Sauerstoff das Oxidationsmittel – dieser nimmt  $e^-$  auf und oxidiert den metallischen Werkstoff (welcher das Reduktionsmittel darstellt) [100, 14]. Die in Abbildung 3.12 dargestellte elektrochemische

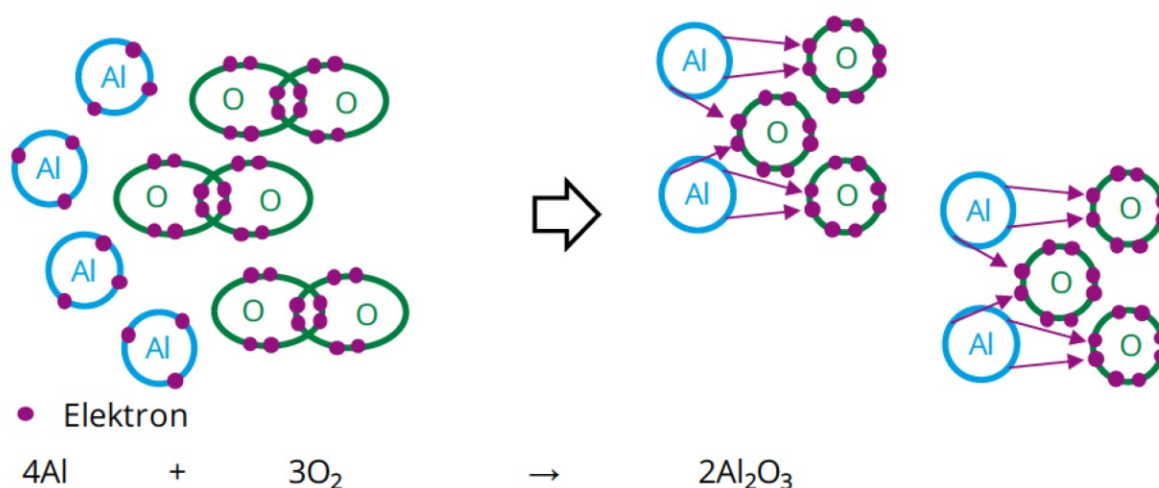


Abbildung 3.11: Oxidation am Beispiel Aluminium (Al) [14]

Spannungsreihe ordnet ausgewählte Elemente hinsichtlich ihrer Sauerstoffaffinität beziehungsweise Oxidierbarkeit, wobei die Bezugsgröße die Oxidierbarkeit von Wasserstoff ist. Wasserstoff (H) ist das Standardpotential 0 V zugewiesen. Die elektrochemische Spannungsreihe ist ein Maß für die Reaktionsfreudigkeit von Metallen mit Sauerstoff. Edle Metalle (zum Beispiel Ag) weisen eine niedrige Affinität zu Sauerstoff auf, während unedle (zum Beispiel Zn) sehr reaktionsfreudig mit Sauerstoff sind – dies entspricht einem niedrigen Standardpotential und einer hohen Oxidierbarkeit.

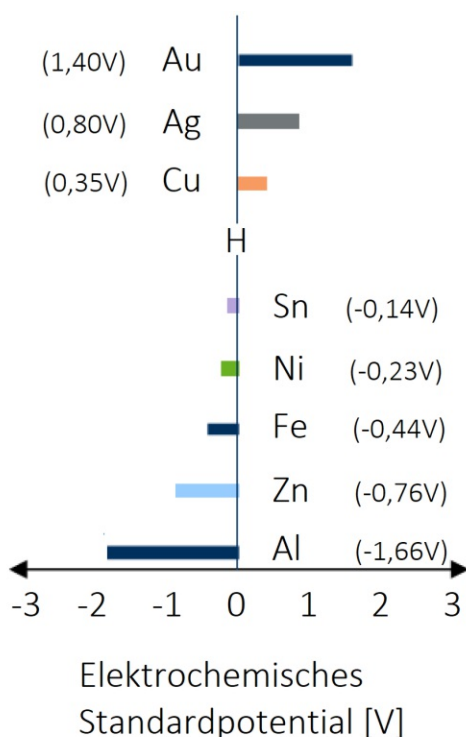


Abbildung 3.12: Elektrochemische Spannungsreihe, adaptiert von [14]

### 3.6.1 Oxidation der Oberfläche

Auf metallischen Werkstoffen entsteht – je nach Sauerstoffaffinität und atmosphärischen Bedingungen (wie Temperatur und Luftfeuchte) – eine Oxidschicht an der Oberfläche. Über Chemisorption (es entstehen chemische Bindungen zwischen Werkstoff und adsorbiertem Gas) oder Physisorption (Van-der-Waals-Kräfte sorgen für die Bindung) werden Sauerstoffmoleküle aus der Luft von der Metalloberfläche adsorbiert [14, 101, 102].

Die Bindungsenergie der Metalle reicht aus, um die Sauerstoffmoleküle in Atome zu dissoziieren (aus dem Lateinischen: dissociare – „trennen“). Die Sauerstoffatome lagern sich auf der Metalloberfläche an und innerhalb einiger Sekunden ist eine geschlossene Schicht aus Sauerstoffatomen vorhanden. Dort entstehen Oxidkeime, die sich bevorzugt lateral ausbreiten. Solange Metall und Sauerstoff in direktem Kontakt stehen, läuft die Oxidschichtbildung



schnell ab [14, 66]. Triebkraft ist die freie Bildungsenthalpie des Oxids. Nachdem sich ein geschlossener Oxidfilm gebildet hat, ist die Diffusion durch den Oxidfilm der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Infolge unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen zwischen Atmosphäre und Oxidfilm sowie Metall und Oxidfilm kommt es zu gerichteter Diffusion. Nach dem Modell von C. Wagner [103] wachsen Deckschichten aus Metalloxid (MO) nach dem parabolischen Gesetz und basieren auf folgenden drei Reaktionen [58]:



Mit  $M$  ... Metallatome,  $M^{2+}$  ... Metallkationen und  $O^{2-}$  ... Sauerstoffanionen [58, 103].

### 3.6.2 Innere Oxidation

Innere Oxidation beschreibt die Bildung von Oxiden im Inneren eines Werkstoffs und tritt auf, wenn ein Werkstoff mit größerer Sauerstoffaffinität in einem anderen, welcher durchlässig für Sauerstoff ist, gelöst ist. Dadurch ist ein ausreichend hoher Sauerstoffpartialdruck im Gefüge vorhanden, um innere Oxidation hervorzurufen. Dies kann bei der Interdiffusion von Bimetall-Verbindungen oder galvanischen Beschichtungen der Fall sein, wenn unterschiedlich sauerstoffaffine Elemente kombiniert werden, zum Beispiel bei Ag auf Messing. Atome des Grundmaterials können in die Silberbeschichtung diffundieren und – da Sauerstoff in Silber gelöst sein kann [6] – dort oxidiert werden. Weil Silber auch für Sauerstoff durchlässig ist [5, 7], können außerdem Sauerstoffatome durch die Silberschicht diffundieren und das Grundmaterial oder Zwischenschichten oxidieren. Nickel, Kupfer und Zink weisen eine höhere Sauerstoffaffinität als Silber auf (siehe Spannungsreihe in Abbildung 3.12), somit ist innere Oxidation in solchen Systemen möglich [14].

## 3.7 Oxidschichtbildung und -wachstum bei vorliegenden Schichtsystemen

### 3.7.1 Nickeloxide (NiO)

- Bildung von Nickel(II)oxid – unter 200°C transparent [14, 75]
- Oxidschichtwachstum von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängig [104]
- p-Halbleiter – elektrische Leitung über Defektelektronen [105]

- Isolierwerkstoff wegen großer Bandlücke (3,6 - 4,0 eV) und hohem spezifischen elektrischen Widerstand [105]

$$\rho_{NiO} = 10^{11} \Omega m [106] \quad (3.13)$$

### 3.7.2 Kupferoxide (CuO)

- bis 260°C Bildung von Kupfer(I)oxid ( $Cu_2O$ ) [79]
- je nach Schichtdicke und Korngröße Erscheinungsbild rötlich, gelblich oder braun bis schwarz [79]
- bei Raumtemperatur entsteht innerhalb weniger Minuten eine geschlossene, circa 1 nm dicke Oxidschicht [79]
- Oxidschicht wächst kontinuierlich, aber die Geschwindigkeit nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab [14, 75]
- elektrische Leitung über Defektelektronen beziehungsweise Löcher  $\Rightarrow$  Kupferoxid ist ein p-Halbleiter [79]
- elektrischer Widerstand von Temperatur und Entstehungsbedingungen abhängig [79, 107]

$$\rho_{Cu_2O} = 10^6 - 10^7 \Omega m [106] \quad (3.14)$$

- Oxidschicht weist gute Haftung auf, Entfernung von den Kontaktflächen stromführender Verbindungen vor dem Fügen notwendig [14]

### 3.7.3 Silberoxide (AgO)

- keine Silberoxidbildung an normaler atmosphärischer Luft  $\Rightarrow$  lediglich Chemisorption von Sauerstoffatomen oder -molekülen [14, 108]
- bei hohen Ozongehalten kommt es zur Bildung von Silber(I)oxid ( $Ag_2O$ ) [108], ein höchst instabiles Oxid, das ab 61°C zersetzt wird [106] und keine Auswirkungen auf das Kontakt- und Langzeitverhalten stromführender Verbindungen hat [75]
- jedoch Bildung von Silber(I)sulfid ( $Ag_2S$ ) in schwefelhaltiger Atmosphäre [14, 109]
- da normale atmosphärische Luft geringe Schwefelmengen enthält, entsteht bei Raumtemperatur auf Silber nach 24 h eine 5 Å dicke Sulfidschicht [14, 109]
- nach einer Woche ist die Sulfidschicht 25 Å dick, sie erscheint grau bis schwarz und beeinträchtigt das optische Erscheinungsbild einer elektrischen Verbindung, aber nicht deren Funktion [18, 109]
- bei Steckverbindern wird die weiche Sulfidschicht durch die Relativbewegung beim Steckvorgang aufgebrochen [110]

### 3.7.4 Zinkoxide (ZnO)

- n-Halbleiter mit großer Bandlücke (3,37 eV) [111]
- Erscheinungsbild abhängig von der Schichtdicke hell bis weiß [112]
- elektrische Leitfähigkeit stark von Punktdefekten und Mikrostruktur abhängig [111]
- bei Raumtemperatur beträgt der spezifische elektrische Widerstand

$$\rho_{\text{ZnO}} = 0,75 \cdot 10^6 \Omega m \text{ [111]} \quad (3.15)$$

### 3.7.5 Zinnoxide (SnO)

- Unter 200°C Bildung von Zinn(II)oxid (SnO) [113]
- Farbe je nach Schichtdicke und Lichteinfall gelblich, grau oder bläulich bis schwarz [14]
- Oxidation deutlich langsamer als bei Kupfer  $\Rightarrow$  Auslagerung bei 190°C für 20 Minuten ergab eine Bedeckung von < 5% der Oberfläche mit Oxidkeimen, erst nach 24 Stunden war ein durchgängiger Oxidfilm auf der Zinnoberfläche entstanden [14, 114]
- p-Halbleiter – elektrische Leitung über Defektelektronen [14, 115]

## 3.8 Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum

Erholung (Spannungsabbau) und Rekristallisation (Gefügeneubildung) sind Vorgänge die bei Temperatureinwirkung nach erfolgter Kaltverformung auftreten. Je intensiver die Erholung ausfällt, desto weniger intensiv ist die Rekristallisation und vice versa. Erholung setzt ohne Inkubationszeit ein, sobald die Aktivierungsenergie erreicht ist. Beide Vorgänge treten nur auf, wenn davor Kaltverformung stattgefunden hat (je nach Werkstoff verschieden, aber mindestens 1 - 5 % Verformungsgrad), denn Gitterfehler bilden die Triebkraft und werden in Schüben, sobald gewisse Temperaturen erreicht sind, abgebaut. Beide Vorgänge reduzieren die Festigkeit – die Rekristallisation in größerem Ausmaß als die Erholung [48, 29].

Erholung ist das Ausheilen (Besetzung von Leerstellen durch Zwischengitteratome, Annullation von Versetzungen) und Umlagern von Gitterfehlern (Kondensation von Leerstellen, Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen (Subkorngrenzen), aber keine Wanderung von Großwinkelkorngrenzen). Physikalische Eigenschaften (wie der elektrische Widerstand) heilen viel schneller aus als mechanische, da sie durch Punktdefekte definiert sind [48, 29].

Durch die hohe Versetzungsdichte in den Subkorngrenzen weist das erholte Kristallgitter noch eine beträchtliche Triebkraft für eine weitergehende Reaktion auf: die Rekristallisation. Diese bildet ein neues, verzerrungsarmes und entspanntes Gefüge. Die neuen Kornbereiche entstehen aus den wachstumsfähigen Subkörnern oder bei niedrigen Verformungsgraden durch Wanderung mobiler Teilstücke von Großwinkelkorngrenzen. In beiden Fällen bewegen sich die Korngrenzen in verzerrungsreiche Gebiete. Durch Vereinigung von Subkörnern kann es auch zu Keimbildung kommen. Keimbildung und Wachstum sind diffusionsgesteuerte

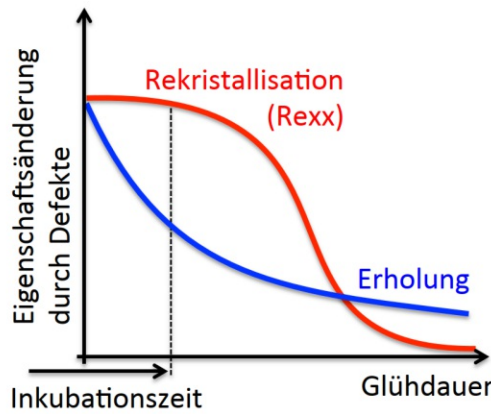


Abbildung 3.13: Erholung und Rekristallisation [48]

Prozesse, was zu einer Inkubationszeit führt [48, 29].

Bei hohen Temperaturen und niedrigen Verformungsgraden entstehen große Körner, während bei hohen Verformungsgraden und niedrigen Temperaturen kleine Körner entstehen. Die Temperatur, bei der die Rekristallisation einsetzt, ist von Werkstoff, Verformungsgrad und Glühdauer abhängig. Je höher der Verformungsgrad und je länger die Glühdauer, desto niedriger die Starttemperatur für die Rekristallisation. Als Richtwert bei den meisten technischen Metallen gilt, dass über  $0,4 \cdot T_m [K]$  auf jeden Fall Rekristallisation stattfindet. Für Ag ergibt sich [48, 29]:

$$T_{m_{Ag}} = 1234,93 \text{ K} (= 961,78^\circ\text{C}) \quad (3.16)$$

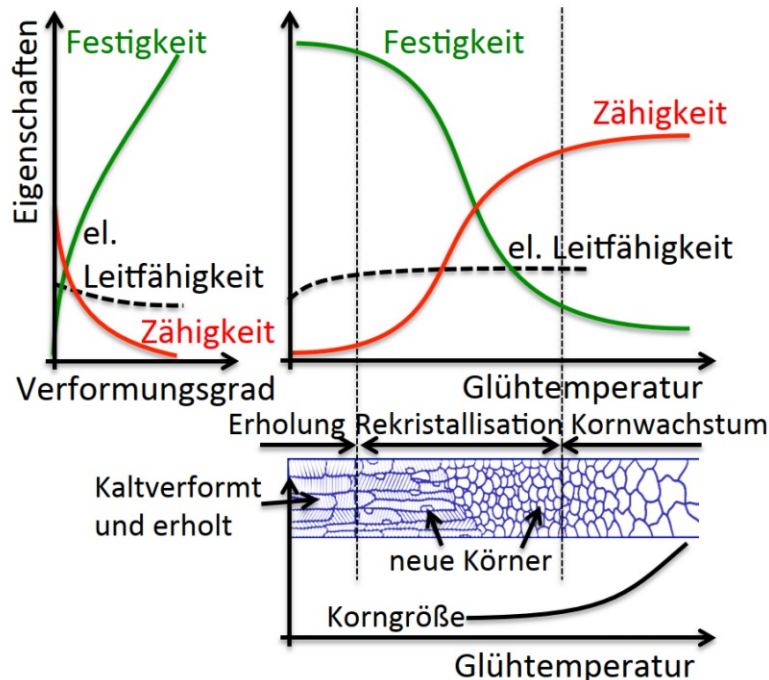


Abbildung 3.14: Erholung, Rekristallisation, Kornwachstum [48, 29]

$$T_{R_{Ag}} = 0.4 \cdot T_{m_{Ag}} = 493,972 \text{ K} = 220,822^\circ\text{C} \quad (3.17)$$

Ist die primäre Rekristallisation abgeschlossen, ist eine Verringerung der inneren Energie nur noch durch Kornwachstum und der damit verbundenen Reduktion an Korngrenzen möglich. Nach der Rekristallisation folgt zunächst das normale Kornwachstum und danach die sogenannte sekundäre Rekristallisation (anormales Kornwachstum). Einzelne Körner wachsen währenddessen auf Kosten anderer – es entsteht ein inhomogenes Gefüge mit schlechten mechanischen Eigenschaften. Die Triebkraft ist bei der sekundären Rekristallisation aber viel geringer, weshalb sie erst bei weit höheren Temperaturen oder viel langsamer abläuft [48, 29]. Bei der Rekristallisation ist die Selbstdiffusion von entscheidender Bedeutung. Kommt es dazu, können sich beschichtete Kontaktpartner durch Kornneubildung stoffschlüssig verbinden. Dies hat zwar keinen Einfluss auf den Kontaktwiderstand, jedoch verschwindet die Grenzfläche, wodurch ein Lösen der Kontaktpartner ohne lokales oder flächiges Ausreißen der Beschichtung unmöglich wird. Vor allem bei silberbeschichteten Kontaktpartnern kann dies bei Temperaturen  $> 100^\circ\text{C}$  auftreten – ab dieser Temperatur ist auch die Entfestigung von Silber wahrscheinlich [79].

### 3.9 Kaltverschweißen bei Silber

Ag neigt im unbehandelten Zustand stark zum Kaltverschweißen – dabei verschweißen einzelne Stellen zweier silberbeschichteter Kontaktpartner unter Druck (zum Beispiel Steckverbinder: Kontaktnormalkraft im gesteckten Zustand) ohne Temperatureinwirkung miteinander. Beim Lösen ist die Haftung der durch Kaltverschweißen verbundenen Stellen größer als die Haftfestigkeit zwischen Silber und Grundmaterial oder etwaigen Zwischenschichten und die Beschichtung wird lokal zerstört. Auch wenn nur in den Mikrokontakten ein Kaltverschweißen erfolgt, ist dies problematisch, denn ausgerissene Partikel wirken als Schmirgel, die bei weiteren Steckzyklen die Oberfläche zerrütten [116, 76].

## 4 Auslagerung und materialwissenschaftliche Untersuchung

### 4.1 Methodik

Als Proben wurden 75 mm x 15 mm x 1 mm große Messingplatten (CuZn39Pb2) verwendet, die in der Galvanik von Rosenberger mit verschiedenen, in den Abschnitten 5.0.1 und 6.0.1 beschriebenen, Schichtaufbauten rundum beschichtet wurden. Um Verfärbungen durch Fremdschichtbildung zu verhindern, ist die Oberfläche aller Schichten mit einer Thiol-Passivierung versehen. Weil sich diese jedoch bei der Auslagerung ab 120°C zersetzt, ist eine genauere Betrachtung dieser für die Analyse der Auslagerungsversuche nicht notwendig.

Die Auslagerung erfolgte in trockener Wärme. Danach wurden die Proben zugeschnitten und für die Erstellung von Schlifflinien eingebettet oder mit Focused Ion Beam (FIB) für die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) präpariert, beziehungsweise wurde teilweise auch der Ionenstrahl als bildgebendes Verfahren eingesetzt (siehe Abschnitt 4.1.6 Ionen-Channeling-Kontrast).

#### 4.1.1 Auslagerung bei unterschiedlichen Sauerstoffverfügbarkeiten

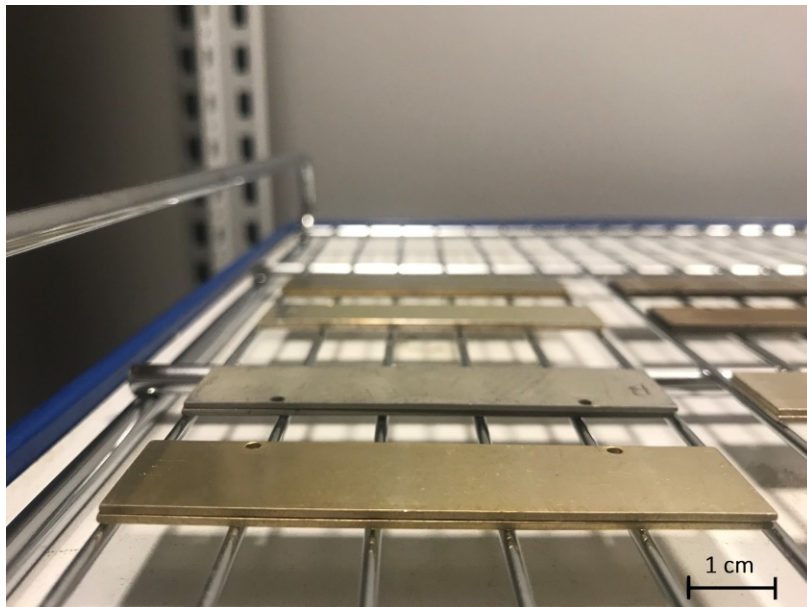


Abbildung 4.1: Probenanordnung im Ofen



Um unterschiedlich hohe Sauerstoffverfügbarkeit zu simulieren, wurden, wie in den Abbildungen 4.1 und 4.2 gezeigt, immer zwei Probenplatten aufeinander in den Ofen gelegt. Die außenliegende Seite (im Folgenden die „exponierte Seite“ genannt) war der in der Ofenkammer vorhandenen Atmosphäre ausgesetzt (kein Vakuumofen) und wies folglich hohe Sauerstoffverfügbarkeit auf. Die Innenseite („gefügte Seite“) hingegen hatte nur geringe Mengen an Sauerstoff zur Verfügung, da der Sauerstoff zuerst in die Fügefläche zwischen oben- und untenliegender Platte (in Abbildung 4.2 dunkelgrau beziehungsweise hellgrau dargestellt) eindringen musste.

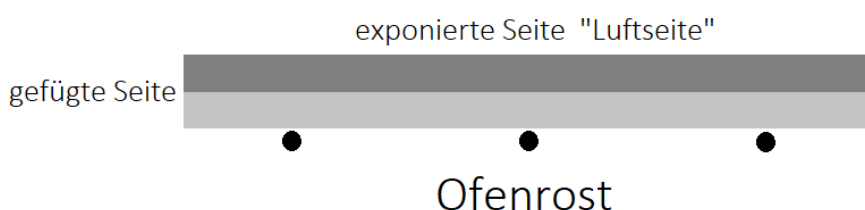


Abbildung 4.2: Skizze Probenanordnung

#### 4.1.2 Schlifferstellung

Nach dem Zuschneiden (abschneiden 0,5 cm - 1 cm langer Stücke für das Einbetten und die Präparation mittels FIB) mit einer Aluminiumoxidtrennscheibe bei  $3000 \frac{U}{min}$  und einer Vorschubgeschwindigkeit von  $0,2 \frac{mm}{s}$  wurden die circa 10 mm x 15 mm x 1 mm großen Probenstücke mit einer Kunststoffklammer fixiert und mit einem graphithaltigen duroplastischen Wärmeinbettungsmittel von ATM in einer ATM-OPAL X-Press bei 180 bar und 190°C eingebettet. Nach der Bearbeitung mit Schleifpapieren verschiedener Körnung (Reihenfolge 220, 500, 1000 und 4000) wurden die Schliffe mit Hilfe einer Diamantpaste (Korngröße 9  $\mu m$ , 6  $\mu m$ , 3  $\mu m$ , 1  $\mu m$ ) und abschließend mit einem aluminiumoxidhaltigen Poliermittel (Eposal 0,06  $\mu m$ ) für die Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop präpariert.



Abbildung 4.3: Schlifferstellung



### 4.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Schliffe sowie die Oberflächen der ausgelagerten Proben wurden im Firmenlabor an einem JEOL Rasterelektronenmikroskop (JSM-6610 LV) mit Wolfram-Haarnadel-Kathode als Elektronenquelle im Hochvakuum untersucht. Zusätzlich wurden EDX-Analysen durchgeführt. Von den Proben wurden Sekundärelektronenaufnahmen und Rückstreuerelektronenaufnahmen (backscattered electrons – BSE/BE) gemacht. Die Eindringtiefe bei Silber  $z_{m_{Ag}}$  berechnet sich mit der Formel von Castaing [117] (Formel 4.1) und den Parametern des Elements Silber (aus Abbildung 4.4) zu:

$$z_{m_{Ag}} = 0,033 \cdot (E_0^{1,7} - E_C^{1,7}) \cdot \frac{A}{\rho \cdot Z} = 1,13 \mu m \quad (4.1)$$

mit  $E_0 = 20$  kV...Beschleunigungsspannung,  $E_C = L_\alpha = 2,984$  keV...Minimale Emissionsspannung/Charakteristische Röntgenstrahlung,  $A$ ...atomare Masse,  $\rho = 10,49 \frac{kg}{m^3}$ ...Dichte,  $Z$ ...Ordnungszahl

Ordnungszahl	47	Ag
Atomare Masse	107.87	
Dichte	10.49	
Charakteristische Röntgenstrahlung (keV)	$L\alpha$ 2.984	

Abbildung 4.4: Ag [118]

Die aus der Wolfram-Haarnadel-Kathode austretenden Primärelektronen (PE) werden mit einer angelegten Spannung in Richtung Anode beschleunigt. Für alle Untersuchungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV gewählt. Damit ergibt sich bei Ag eine Eindringtiefe von ungefähr einem Mikrometer ( $z_{m_{Ag}} = 1,13 \mu m$  laut Formel von Castaing 4.1). Der Elektronenstrahl rastert die Probe ab, die PE dringen in die Probe ein und können an Atomen der Probe gestreut werden. Außerdem werden im ganzen Interaktionsvolumen („Anregungsbirne“ – siehe Abbildung 4.5) so genannte Sekundärelektronen (SE) aus den Atomschalen der Probenatome herausgeschlagen. Jene SE, die knapp unter der Oberfläche generiert werden (einige Nanometer),

schaffen es die Probe zu verlassen und werden vom Sekundärelektronendetektor erfasst. Darum bilden Sekundärelektronenaufnahmen die Topographie der Probe hervorragend ab. Außerdem entstehen an den Innenflächen der Vakuumkammer unerwünschte SE [119, 120]. Rückstreuerelektronen dagegen sind PE, welche an den Atomen der Probe gestreut werden, das Material wieder verlassen und zum Detektor gelangen. Mit ihnen erreicht man einen höheren Materialkontrast, da das Signal von der Ordnungszahl abhängt. Bereiche hoher Dichte beziehungsweise mit einem größeren Anteil an Elementen hoher Ordnungszahl erscheinen am BSE-Bild heller, weil mehr Elektronen rückgestreut werden und den Detektor erreichen [119, 120].

### 4.1.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die EDX-Analysen wurden mit Hilfe eines im REM integrierten EDX-Detektors (Bruker AXS X-Flash 410 M, Nachweisgrenze 0,5 wt%, Genauigkeit 1 wt%) durchgeführt. EDX-Analysen machen eine quantitative Elementbestimmung möglich. Hierbei wird Energie durch den Elektronenstrahl zugeführt. Die Elektronen bestimmter kinetischer Energie – abhängig von der

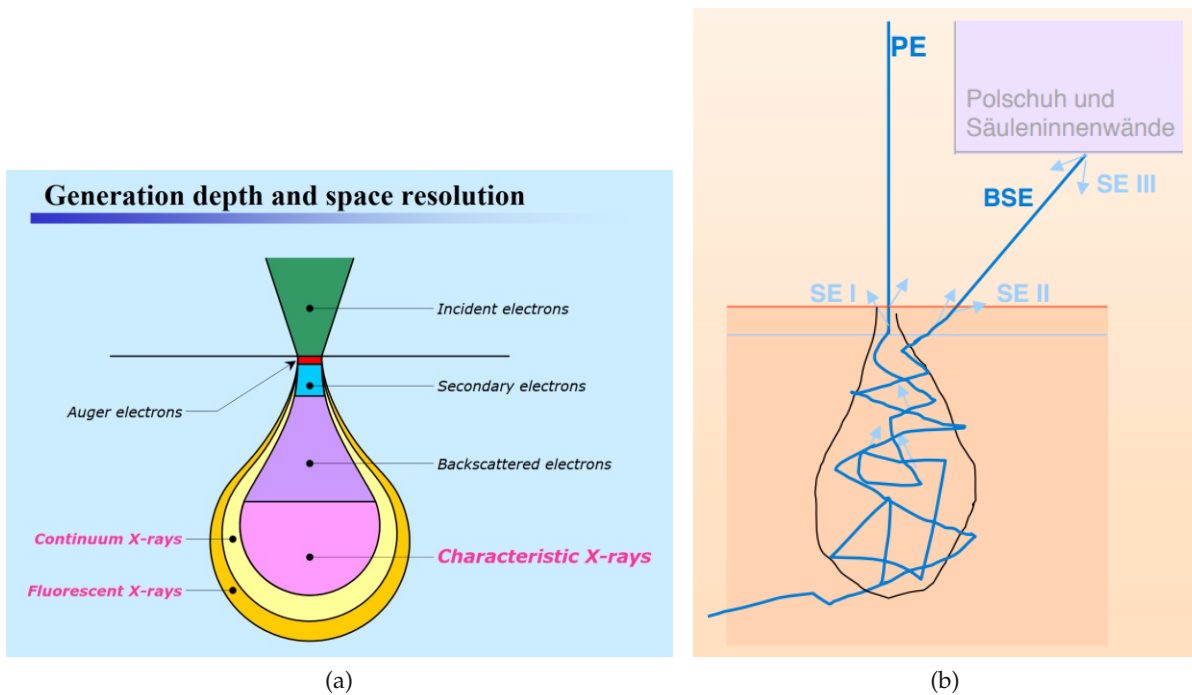


Abbildung 4.5: (a) Anregungsbirne [118], (b) Entstehung von SE und BE [120]

gewählten Beschleunigungsspannung (in keV) – schlagen Elektronen aus kernnahen Orbitalen heraus, diese Plätze werden von kernfernen Elektronen besetzt, die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus des herausgeschlagenen und des nachbesetzenden Elektrons wird als charakteristische Röntgenstrahlung freigesetzt. So können die Probenatome den Elementen des Periodensystems zugeordnet werden [121]. In dieser Arbeit wurden aus den Schliffen Elementverläufe über den Schichtaufbau (so genannte linescans) und von den Oberflächen Flächenanalysen erstellt. Letztere wurden aus je fünf bis sechs Messungen an verschiedenen Stellen der Oberflächen bei 100-facher Vergrößerung generiert, die Ergebnisse wurden quantitativ in Tabellen beziehungsweise Diagrammen in at% oder wt% sowie Element-Mappings – wo den Elementen im BE-Bild verschiedene Farben zugeordnet werden – dargestellt.

#### 4.1.5 Focused Ion Beam (FIB)

Ausgewählte Proben wurden wie zuvor beschrieben zugeschnitten (circa 10 mm x 15 mm x 1 mm) und am USTEM - TU Wien von Dipl.-Ing. Andreas Steiger-Thirsfeld genauer charakterisiert. Dabei wurde an der Schnittkante oder wahlweise in der Probenmitte unter 45° Neigungswinkel im Bereich der Beschichtung in bis zu 50  $\mu\text{m}$  breiten und sich bis ins Grundmaterial erstreckenden Bereichen vom Ionenstrahl Material abgetragen und an diesen Stellen SE- und BE-Aufnahmen gemacht. Darüber hinaus wurden dort EDX-Analysen (Linescans beziehungsweise Elementverläufe und Mappings) durchgeführt. Zum Einsatz kam ein FEI Quanta 200 3D DualBeam-FIB (vollwertiges Rasterelektronenmikroskop (ESEM – environmental scanning electron microscope) in Kombination mit einer Focused-Ion-Beam-Anlage)

mit Elektronen- und Ionenoptik. Elektronenoptik mit Wolfram-Filament, Beschleunigungsspannung 200 V bis 30 kV, maximaler Strahlstrom zur Materialabtragung  $1 \mu A$ . Ionenoptik: Ionensäule mit Gallium (Ga) Liquid metal ion source, Beschleunigungsspannung 5 kV bis 30 kV, Strahlstrom 1 pA bis 30 nA. Die FIB-Anlage ist mit Elektronendetektoren für Sekundär- und Rückstreuelektronen im Hochvakuum-, Low Vacuum- und ESEM Modus ausgerüstet. Bei der Analytik kam ein energiedispersives Röntgenanalysen-System (EDAX Pegasus XM4) zum Einsatz [122].

#### 4.1.6 Ionen-Channeling-Kontrast

Nicht nur Elektronen, sondern auch Ionen können zur Bildgebung eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang spricht man vom Ionen-Channeling-Kontrast (engl. ion channeling contrast (ICC)). Die Hauptaufgabe des Ionenstrahls ist zwar der Materialabtrag, jedoch produzieren Ionen auch viele SE, welche als ioneninduzierte Sekundärelektronen (ISE) bezeichnet werden. Diese können mit denselben Detektoren wie durch den Elektronenstrahl generierte SE erfasst werden [123].

Der Ionenstrahl produziert bei vergleichbaren Parametern mehr SE als der Elektronenstrahl und das ioneninduzierte SE-Signal ist frei von rückgestreuten Elektronen, welche den Kontrast in SE-Bildern reduzieren. ISE liefern gestochen scharfe Bilder der einzelnen Körner. Dies hängt mit der Neigung der Ionen zusammen sich stärker entlang bestimmter kristallographischer Ebenen zu kanalisieren (engl. channeling). Sie werden in geringerem Ausmaß gestreut und können so tiefer in das Material eindringen [123].

#### 4.1.7 Reibkraft- und Kontaktwiderstandsmessungen

Mit einem Prüfstand (Abbildung 4.6) aus dem Firmenlabor von Rosenberger wurden der Reibungskoeffizient und der Kontaktwiderstand ermittelt. Die länglichen Probenplatten wurden zuerst eingespannt (siehe Abbildung 4.7 (b)). Mit silberbeschichteten Bronzekugeln wurde dann an drei Stellen der Oberfläche Kontaktierung hergestellt – Abbildung 4.7 (a). Die Kontakte wurden mit Gewichten beschwert, die eine Normalkraft von 1 N ergeben. Anschließend wurden die Platten 3 mm hin und her bewegt, dies simuliert einen Steckzyklus beim Verbinden und Lösen einer Steckverbindung. Insgesamt wurden 100 Steckzyklen aufgezeichnet. Als Kontaktpartner kamen Bronzekugeln (CuSn6) mit einem Durchmesser von 3 mm, die silberbeschichtet, jedoch nicht gealtert waren, zum Einsatz. Der Kontaktwiderstand wurde bereits in Abschnitt 1.4.3 erklärt und der Reibungskoeffizient  $\mu$  gibt das Verhältnis von Reibkraft  $F_R$  zu Normalkraft  $F_N$  (Anpresskraft) an.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (4.2)$$

Die leitende Verbindung zu den Platten wurde durch Anlöten leitfähiger Kabel (in Abbildung 4.7 gelb und grün) an Bolzen, welche zuvor in dafür vorgesehene Bohrlöcher der Probenplatten eingepresst wurden, realisiert.

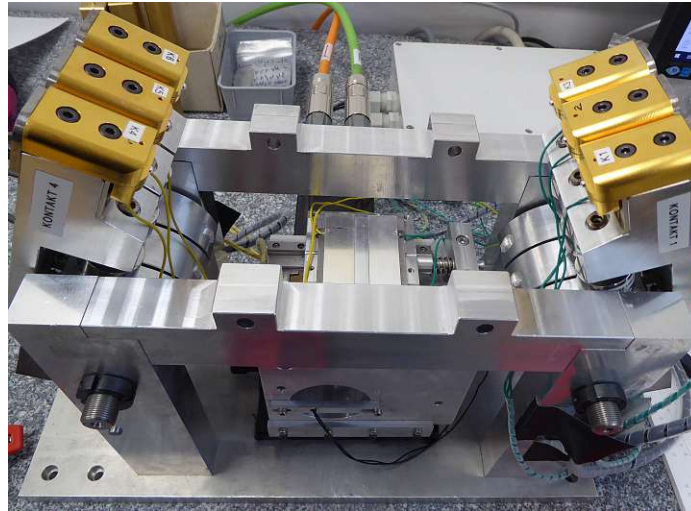
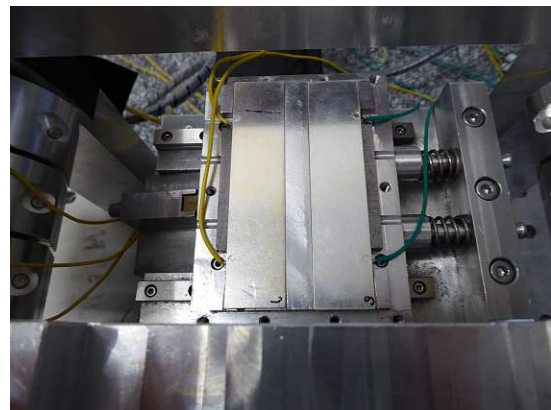


Abbildung 4.6: Prüfstand



(a)



(b)

Abbildung 4.7: Kontaktierung

## 4.2 Auslagerungstemperaturen und -zeiten

Wie am Beginn der Arbeit erwähnt, wurden als Auslagerungsparameter die momentan in der Automobilbranche geforderten  $180^{\circ}\text{C}$  über 1000 h gewählt. Ferner wurde die Auswirkung einer Überlast von 20 h  $250^{\circ}\text{C}$  untersucht und überprüft, ob beschleunigte Alterung (20 h  $250^{\circ}\text{C}$  + 8 h  $225^{\circ}\text{C}$ ) die Diffusions- und Alterungsvorgänge bei 1000 h  $180^{\circ}\text{C}$  + 20 h  $250^{\circ}\text{C}$  abbilden kann. Die Parameter des beschleunigten Auslagerungsversuchs wurden über die im Folgenden beschriebene Larson-Miller-Beziehung ermittelt.

### 4.2.1 Beschleunigter Versuch

Über die Larson-Miller-Beziehung (Formel 4.3 [8]) mit Larson-Miller-Parameter  $LMP$  in K, Temperatur  $T$  in K, Zeit  $t$  in h und der experimentell zu ermittelnden Materialkonstante  $C$



( $C = 20$  für Eisen-, Nickel- und Kobaltbasiswerkstoffe)

$$LMP = T \cdot (\log(t) + C) \quad (4.3)$$

wurde berechnet, dass sich die Diffusionsprozesse bei 1000 h 180°C mit 8 h 225°C abbilden lassen. Der LMP gibt die thermische Last an, die bei konstanter Temperatur und vorgegebener Zeit auf den Werkstoff einwirkt [8]. Dieser berechnet sich mit  $T = 180^\circ\text{C} = 453,15\text{ K}$ ,  $t = 1000\text{ h}$  und  $C = 20$  zu  $LMP = 10422,15\text{ K}$ . Ein äquivalenter LMP / eine äquivalente thermische Last kann mit höherer Temperatur in kürzerer Zeit erreicht werden. Um eine Auslagerungsdauer von nur 8 h (vorgegeben) zu erreichen, braucht es eine Temperatur von:

$$T = \frac{LMP}{\log(8\text{ h}) + 20} = 498,61\text{ K} = 225,46^\circ\text{C} \quad (4.4)$$

Da eine Temperatur von 250°C bei den Auslagerungsversuchen nicht überschritten werden sollte und die Maximaltemperatur des verwendeten Ofens ohnedies bei 280°C liegt, wurde entschieden, die Überlast von 20 h 250°C nicht beschleunigt aufzubringen.

Überprüft man die Effektivität des beschleunigten Auslagerungsversuchs theoretisch mit der Arrhenius-Relation (Formel 4.5) nach [124] mit Aktivierungsenergie  $E_A = 0,45\text{ eV}$  und

$$A = e^{-\frac{E_A}{k_b} \cdot \left[ \frac{1}{T_{\text{beschleunigt}}[\text{K}]} - \frac{1}{T_{\text{veranschlagt}}[\text{K}]} \right]} \quad (4.5)$$

Boltzmann-Konstante  $k_b = 8,617 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ , stellt man fest, dass sich bei Auslagerung bei 225°C anstatt 180°C ein Beschleunigungsfaktor  $A$  von 2,83 (also 1000 h 180°C = 353 h 225°C) und bei einer Auslagerung bei 250°C statt 180°C ein Beschleunigungsfaktor von 4,67 ergibt (also 1000 h 180°C = 214 h 250°C). Dies steht im starken Widerspruch zu den zuvor über die Larson-Miller-Beziehung berechneten Auslagerungsparametern des beschleunigten Versuchs (Formel 4.4). Dort ergab sich, dass 8 h bei 225°C die Diffusionsprozesse bei 1000 h 180°C abbilden. Die sich aus der Arrhenius-Relation (Formel 4.5) ergebenden Beschleunigungsfaktoren hängen wesentlich von der Aktivierungsenergie  $E_A$  der Diffusionsprozesse ab. Da diese bei der Korngrenzendiffusion deutlich niedriger liegt als bei der Volumendiffusion, ist damit zu rechnen, dass die hohen Beschleunigungsfaktoren (berechnet mit der Aktivierungsenergie der Volumendiffusion) des Larson-Miller-Modells bei vorliegenden Temperaturen nicht erreicht werden und Korngrenzendifusionsprozesse deshalb nicht korrekt abgebildet werden.

Bukaluk et al. geben die Aktivierungsenergie für die Cu-Korngrenzendiffusion in einer Reinsilberschicht in [125] mit  $E_A = 0,68\text{ eV}$  an. In einer Ag-Sn-Beschichtung beträgt die Aktivierungsenergie nur noch 0,53 eV [125]. In den Silberschichten mit Graphit-Dispersionen ist, bedingt durch die in größerem Ausmaß verfügbaren Diffusionspfade – hohe Korngrenzen (kleinere Ag-Körner durch Abscheidungsbedingungen) und Grenzflächendichte (Poren, Dispersionen) – damit zu rechnen, dass die Aktivierungsenergie niedriger liegt. Zum Beispiel bei 0,45 eV oder gar darunter. Dies führt, sofern man die (beschleunigte) Auslagerungstemperatur nicht erhöht, zu niedrigeren Beschleunigungsfaktoren und längeren Auslagerungszeiten.

Diese Überlegungen und die im Folgenden diskutierten Ergebnisse zeigen, dass beschleunigte Alterung nach Larson-Miller bei hoher Korngrenzen- und Grenzflächendichte nicht geeignet ist, die bei 1000 h 180°C + 20 h 250°C ablaufenden Diffusionsprozesse abzubilden.

## 5 Silber- und Silber-Zinn-Oberfläche

### 5.0.1 Schichtaufbau

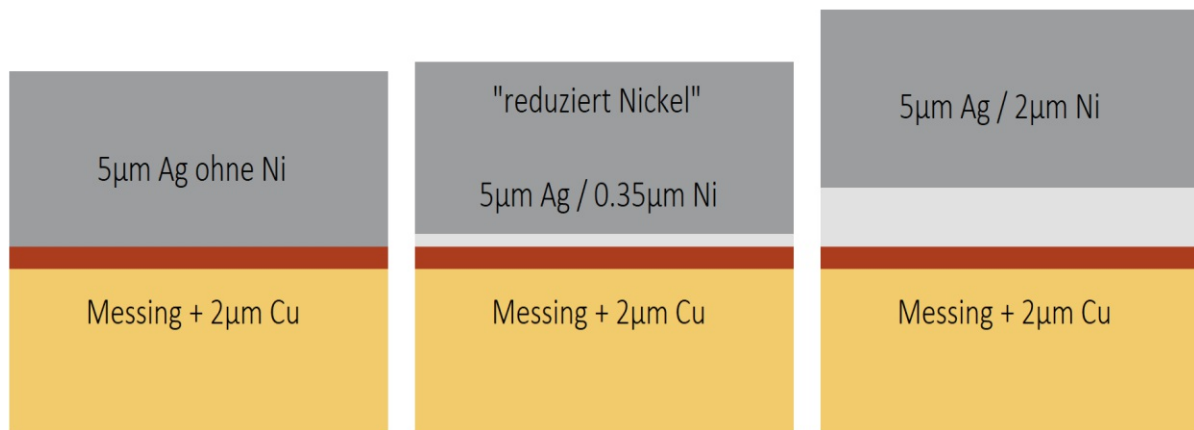


Abbildung 5.1: Schichtaufbau Ag ohne, mit reduziert Ni und mit Ni

Auf den CuZn39Pb2-Probenplatten (gelb dargestellt) wurde zunächst eine 0,5 µm - 2 µm starke Grundierschicht aus Cu (rot dargestellt) galvanisch aufgebracht. Der Schichtaufbau „Ag ohne Ni“ wurde ohne Ni-Schicht realisiert, bei „Ag mit Ni“ wurde eine 2 µm starke Diffusionsbarriere aus Nickel (hellgrau abgebildet) vorgesehen. Motiviert von den in Abschnitt 3.5.6 präsentierten Ergebnissen von Kubota et al. [86] wurde die Wirksamkeit einer reduzierten Ni-Schicht (hier 0,35 µm statt 0,25 µm) überprüft. Außerdem wurde ein Schichtaufbau, wie in [19] beschrieben mit Ni und Sn untersucht. Durch Bildung intermetallischer Phasen zwischen Ag-Sn und Sn-Ni sollte die Haftung von Ag auf Ni verbessert werden. Die Ni-Schicht wurde hier 5 µm und die Sn-Schicht 0,5 µm stark (orange dargestellt) abgeschieden.

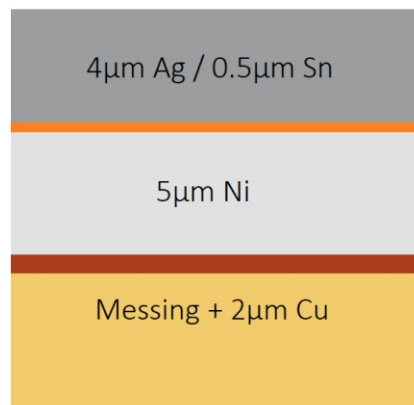


Abbildung 5.2: Schichtaufbau Ag/Sn/Ni



Nachfolgend sind in diesem Kapitel und in Kapitel 6 folgende Ergebnisse aller sieben Schichtsysteme systematisch aufgelistet: EDX-Analysen der Oberflächen (detektierte Konzentrationen, Analyse des beschleunigten Versuchs, Auswirkung der Überlast), Untersuchung der Schiffe mittels Elementverläufen sowie Kontaktwiderstands- und Reibwertmessungen mit Betrachtung der Reibspuren.

Zum besseren Vergleich der Ergebnisse der EDX-Analysen der Oberflächen wurde für jedes Schichtsystem eine Grafik (Abbildungen 5.4, 5.5, 5.6, 5.12, 6.3, 6.5 und 6.6) erstellt, die die gewonnenen Daten übersichtlich darstellt. Auf den Abszissen sind die detektierten Elemente aufgetragen, zuerst an der exponierten Seite mit hoher Sauerstoffverfügbarkeit, dann an der gefügten Seite mit geringem Sauerstoffangebot. In jeder Spalte (repräsentiert ein Element) gibt es drei Datenpunkte: Der mittlere bildet die nach 1000 h 180°C detektierte Konzentration ab, der linke jene nach Aufbringen der Überlast (also die Werte nach 1020 h – 1000 h 180°C + 20 h 250°C) und der rechte Datenpunkt symbolisiert die nach dem beschleunigten Versuch (20 h 250°C + 8 h 225°C) gemessenen Werte.

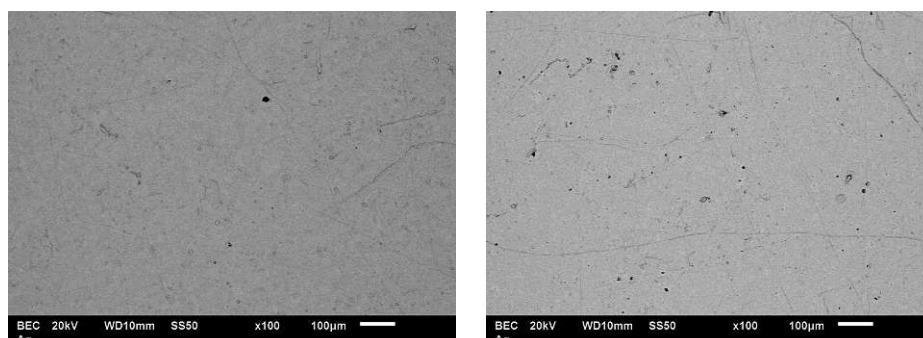
Auf den Ordinaten wurden die detektierten Oberflächenkonzentrationen in wt% aufgetragen. Der viereckige Datenpunkt stellt den Mittelwert dar und der Balken die Standardabweichung. Es wurden je fünf bis sechs Messungen bei 100-facher Vergrößerung an verschiedenen Stellen der Probe durchgeführt.

## 5.0.2 Oberflächen-EDX, Reibspuren, Elementverläufe

### Ag ohne Ni-Zwischenschicht

Aus den EDX-Analysen der Oberflächen, den Reibspuren und den Elementverläufen ergaben sich folgende Beobachtungen:

- Wie in Abbildung 5.4 zu sehen, bleiben die an der Oberfläche detektierten Cu- und Zn-Werte selbst an der exponierten Seite mit hoher Sauerstoffverfügbarkeit gering. Unter dem REM ist keine Oxidschichtbildung auszumachen (vergleiche Abbildung 5.3). Dies liegt am geringen Diffusionsgeschehen durch die relativ großen Ag-Körner (geringer Korngrenzenanteil) und am porenfreien und somit grenzflächenarmen Schichtaufbau der Reinsilberschicht.



(a) Vor der Wärmebehandlung

(b) 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite – trotz hoher Sauerstoffverfügbarkeit keine Oxidschichtbildung

Abbildung 5.3: BE-Bilder der Oberfläche – Ag ohne Ni

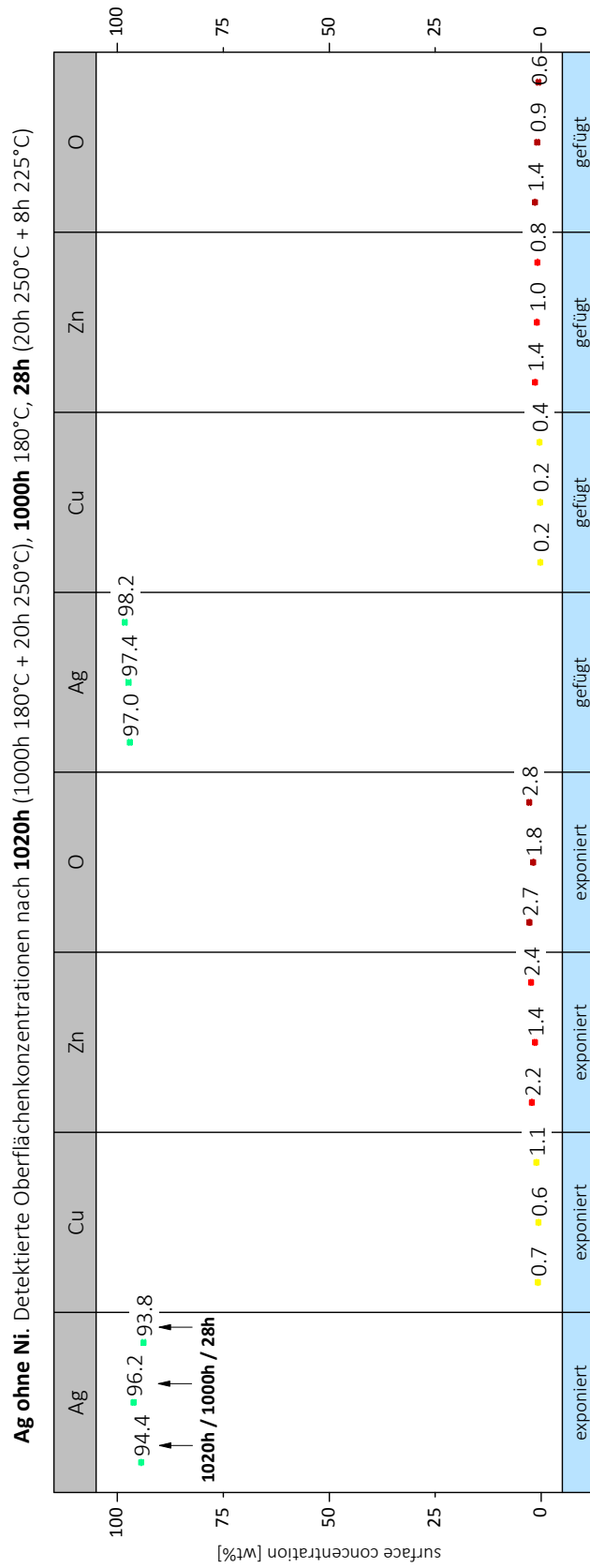


Abbildung 5.4: Ag ohne Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung

- An der gefügten Seite ist das Diffusionsgeschehen wegen der verminderten Sauerstoffverfügbarkeit und der dadurch fehlenden Senke für Cu- und Zn-Atome noch geringer. Dies hat geringere detektierte Werte für Cu, O und Zn sowie höheren Ag-Werte zur Folge.
- Der beschleunigte Versuch (20 h 250°C + 8 h 225°C) bildet in guter Näherung die nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C an der Oberfläche detektierten Konzentrationen ab. Dies ist aufgrund der großen Ag-Körner und des geringen Porenanteils bei Schichten ohne Graphit-Dispersionen der Fall. Infolge des geringen Korngrenzen- und Grenzflächenanteils sind nur wenige Diffusionspfade des im vorliegenden Temperaturbereichs vorherrschenden Diffusionsmechanismus verfügbar.
- Die zusätzliche Temperaturbelastung von 20 h 250°C bewirkt an der exponierten Seite eine leicht vermehrte Zn-Diffusion. Die detektierte Oberflächenkonzentration steigt von 1,4 wt% auf 2,2 wt% Zn. Dies hängt damit zusammen, dass – wie in Abschnitt 3.5 erläutert – Zn in Ag durch das Volumen diffundieren kann, während Cu den Weg über die Korngrenzen nehmen muss. Da die Aktivierungsenergie bei der Volumendiffusion doppelt so hoch ist, erwartet man bei höheren Temperaturen einen größeren Volumendiffusionsanteil. Der Anstieg bei der Zn-Diffusion ist daher nicht verwunderlich. Die durch etwaiges Kornwachstum verringerte Anzahl an Korngrenzen beziehungsweise eher der durch Agglomeration von Poren reduzierte Grenzflächenanteil scheint aber die durch die Temperatur erhöhte Mobilität der Cu-Atome aufzuwiegen, und es kommt zu keiner signifikanten Erhöhung der Cu-Korngrenzen- und Grenzflächendiffusion.
- Im Gegensatz zu Schichtsystemen mit Nickel ist eine deutliche Verfärbung an der exponierten Seite auszumachen. An der gefügten Seite fällt diese deutlich geringer aus, zumal sich weniger Oxide und ähnliche Verbindungen sowie Ag-Sulfide bilden – vergleiche Abbildung 5.8.
- Weder in den Reibspuren der exponierten noch der gefügten Seite kommt es zum Schichtdurchrieb – vergleiche Abbildung 5.8 (a). Dies lässt auf gute Haftung schließen.

#### **Ag mit reduzierter Ni-Schicht**

- Die reduzierte Ni-Zwischenschicht (0,35  $\mu\text{m}$ ) funktioniert und verhindert erfolgreich die Diffusion des Grundmaterials – vergleiche Abbildung 5.5: Werte von Cu, Zn und O bleiben niedrig
- Die restlichen Ergebnisse decken sich mit jenen aus „5.0.2 Ag mit Ni“ – dort angeführte Schlussfolgerungen sind folglich auch für vorliegenden Schichtaufbau gültig.
- Einzig der Kontaktwiderstand liegt bei Ag mit reduziert Ni niedriger als bei Ag mit Ni – siehe Abschnitt 5.0.4. Dass der Kontaktwiderstand bei dickerer Ni-Schicht schlechter ist, könnte am vermehrten Wasserstoffeinbau liegen (konstante Einbaurate vorausgesetzt) – vergleiche dazu auch Abschnitte 5.0.4 und 7.1.4.

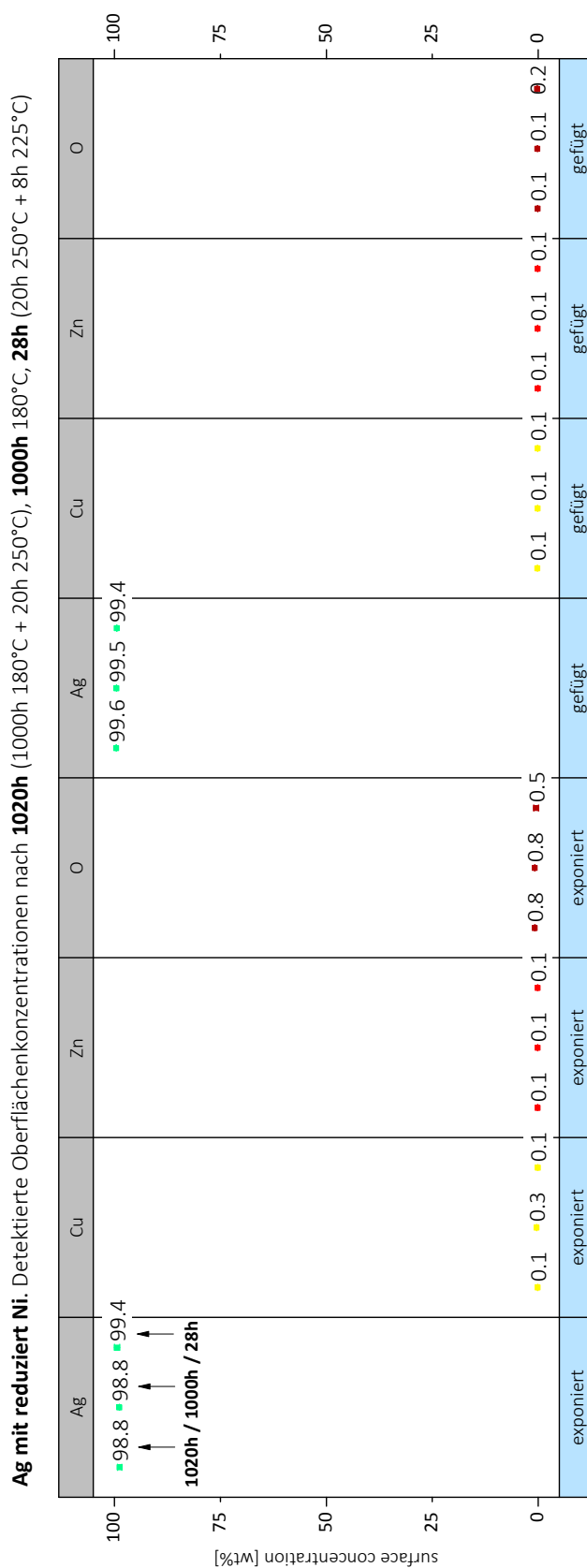


Abbildung 5.5: Ag mit reduziert Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung

### Ag mit Ni-Schicht

Aus den EDX-Analysen der Oberflächen, den Reibspuren und den Elementverläufen ergaben sich folgende Beobachtungen:

- Die Ni-Zwischenschicht (2  $\mu\text{m}$ ) funktioniert – siehe Abbildung 5.6: Werte von Cu, Zn und O bleiben niedrig.
- Der beschleunigte Versuch (20 h 250°C + 8 h 225°C) liefert bei vorliegendem Schichtaufbau ähnliche Ergebnisse wie eine Auslagerung für 1000 h 180°C + 20 h 250°C. Man könnte deshalb vermuten, dass dies nur an der Nickelschicht liegt, jedoch liefert der beschleunigte Versuch auch bei Reinsilberschichten (Ag ohne Ni) ein ähnliches Ergebnis.
- Die zusätzliche Temperaturbelastung von 20 h 250°C wirkt sich im Vergleich zu 1000 h 180°C nicht auf die an der Oberfläche detektierten Konzentrationen aus – die Nickelzwischenschicht verhindert auch bei kurzzeitig erhöhter Temperatur die Diffusion der Atome des Grundmaterials.
- Die Verfärbung bleibt an der exponierten Seite gering, an der gefügten Seite ist sogar kaum eine Verfärbung feststellbar. Dies liegt daran, dass sich wegen der Ni-Schicht keine oberflächlichen Oxide bilden können. Die entstandenen Verfärbungen sind auf Ag-Sulfide zurückzuführen. Ag geht dabei Verbindungen mit Schwefel (S) aus der Luft ein, wobei dies an der gefügten Seite nur in geringem Ausmaß möglich ist.
- Betrachtet man die Reibspuren der Proben, an welchen mit dem Prüfstand aus Abbildung 4.6 der Reibungskoeffizient und der Kontaktwiderstand bestimmt wurde, stellt man fest, dass es bei Ag mit Ni (Abb. 5.8 (b)) an der gefügten Seite der 1000 h 180°C + 20 h 250°C ausgelagerten Probe zum Schichtdurchrieb kommt.
- Das Ausbleiben des Schichtdurchriebs an der exponierten Seite wird durch Fremdschichten begünstigt, welche sich dort verstärkt bilden. Diese beeinflussen die tribologischen Eigenschaften des Systems maßgeblich, indem sie den Reibungskoeffizienten erniedrigen, das Kaltverschweißen/Fressen und damit auch den Verschleiß beim Steckzyklenversuch reduzieren – solange sie nicht durchgerieben sind.
- Ursächlich für den Schichtdurchrieb können die in geringerem Ausmaß vorhandenen Fremdschichten jedoch nicht sein – da beim Schichtaufbau Ag ohne Ni (Abb. 5.8 (a)) kein Schichtdurchrieb an der gefügten Seite auftritt. Der Schichtaufbau ist der gleiche wie jener aus Abbildung 5.8 (b) – nur die Nickelzwischenschicht fehlt.

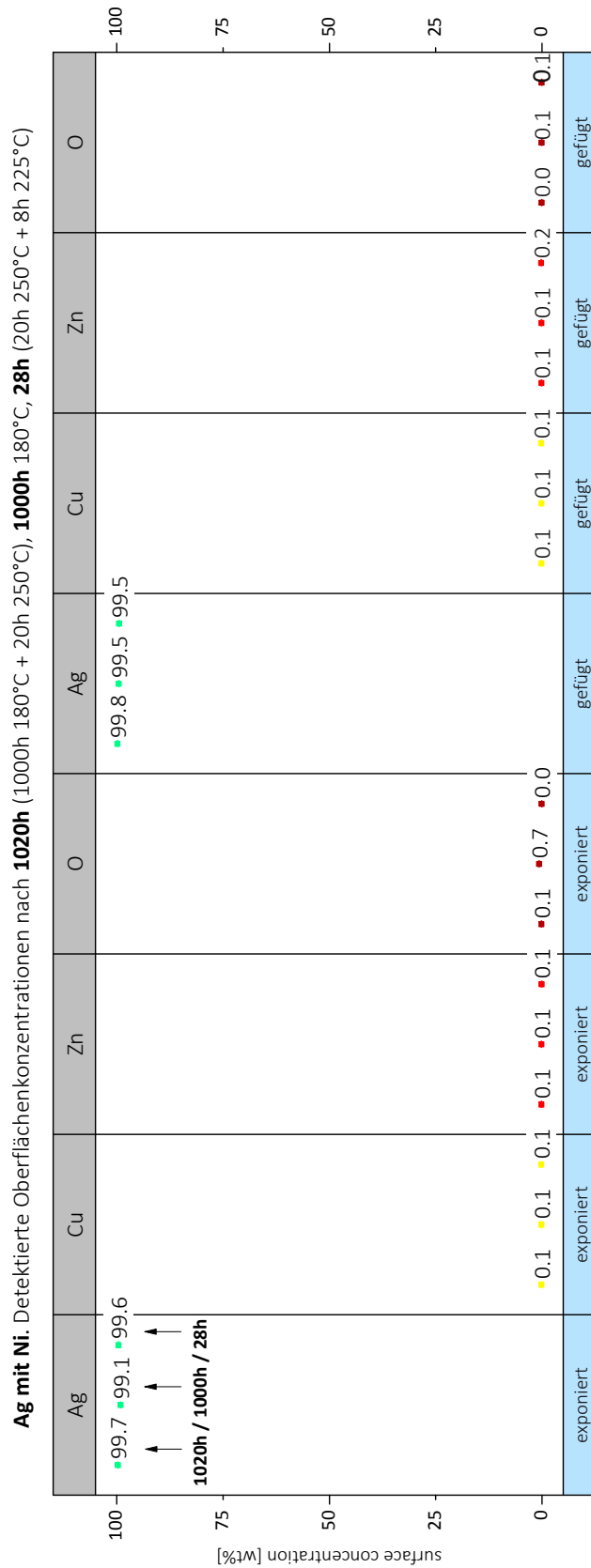


Abbildung 5.6: Ag mit Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung



### Vergleich der Silberschichtsysteme

Die Abbildungen 5.7 (a - c) zeigen die Elementverläufe der Schiffe der letzten drei besprochenen Schichtaufbauten nach Auslagerung für 1000 h 180°C + 20 h 250°C. Der grüne Pfeil symbolisiert den Verlauf des Linescans, die Ag-Schicht in der Mitte erscheint hell, links davon befindet sich das Substrat, rechts das Einbettmittel. Bei den Schichtaufbauten ohne Ni und mit reduziert Ni (a und b) ist im Vergleich zur 2 µm starken Ni-Schicht (c) eine leicht vermehrte Cu- und Zn-Diffusion feststellbar. Jedoch ist der Unterschied gering. Wegen der geringen Korngrenzen- und Grenzflächendichte ist der Diffusionsstrom des Grundmaterials in Richtung Oberfläche stark gehemmt. Auch ein Eindiffundieren von Sauerstoff in problematischem Ausmaß ist anhand vorliegender Linescans nicht feststellbar.

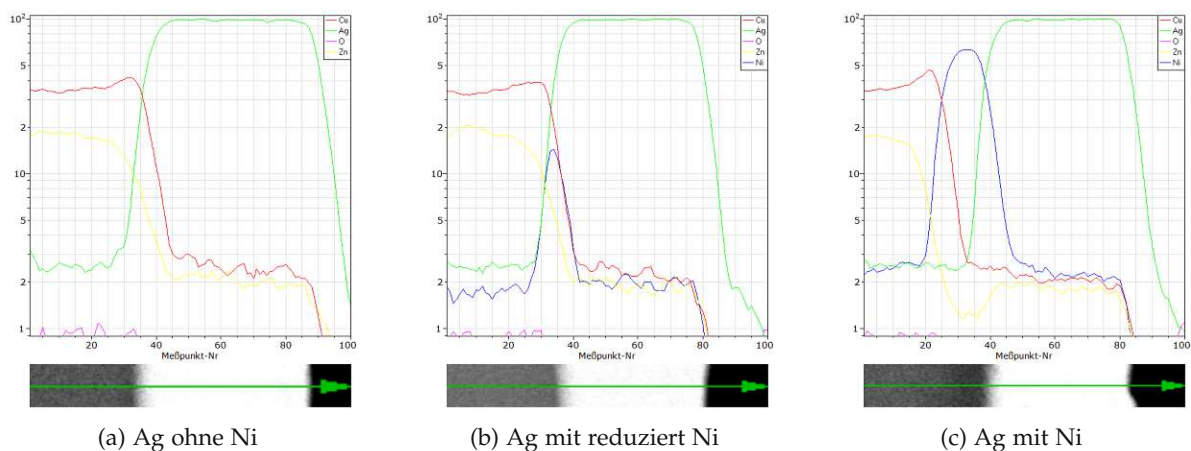


Abbildung 5.7: Elementverläufe der Ag-Schichten (Abb. 5.1) aus den Schiffen (Abb. 4.3)  
Farbcode: Ag - grün, Cu - rot, Ni - blau, O - violett, Zn - gelb

In Abbildung 5.8 sind die Reibspuren von Ag ohne Ni (a) und Ag mit Ni (b) miteinander verglichen. Während beim ersten Schichtaufbau kein Durchrieb auftritt (dies lässt auf gute Haftung schließen), kommt es bei Ag-Schichten mit Ni-Zwischenschicht an der gefügten Seite zum Schichtdurchrieb – rot markierte Stellen in Abbildung 5.8 (b).

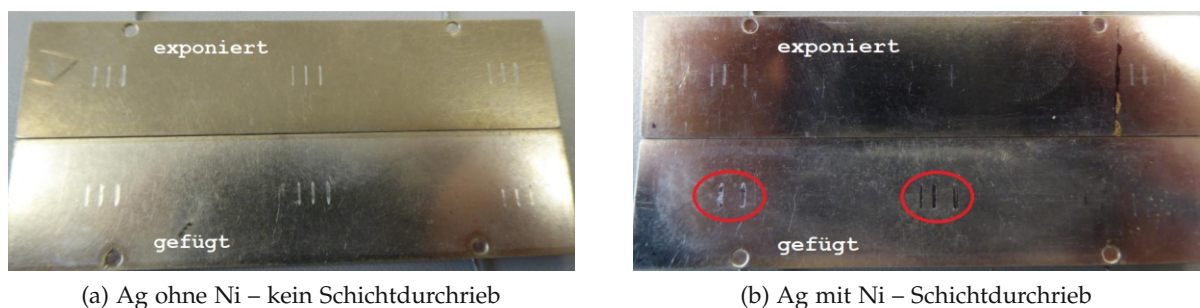


Abbildung 5.8: 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponiert: hohe Sauerstoffverfügbarkeit, gefügt: geringe Sauerstoffverfügbarkeit

### Haftfestigkeitsunterschiede zwischen gefügter und exponierter Seite

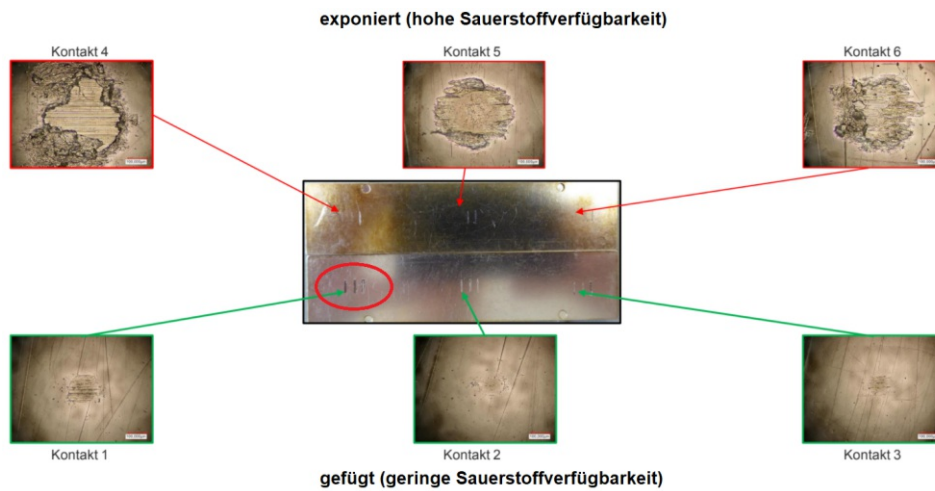


Abbildung 5.9: Reibspuren – Ag mit reduziert Ni – Schichtdurchrieb an der gefügten Seite

Abbildung 5.9 zeigt die Reibspuren von Ag-beschichteten, jedoch nicht gealterten CuSn6-Kugeln (Kontakt 1-6) auf Ag mit reduziert Ni. Schichtdurchrieb tritt wieder an der gefügten Seite, wo sich weniger Fremdschichten mit Schmierwirkung befinden, auf. Dort verschleifen die Kugeln (Kontakt 1-3, grün eingerahmt) weniger. Die Fremdschichtbildung reduziert den Reibungskoeffizienten sowie das Kaltverschweißen/Fressen und damit auch den Verschleiß der Silberoberfläche deutlich. An der exponierten Seite verschleifen die Kugeln (Kontakt 4-6, rot eingerahmt) stärker, dafür bleibt der Schichtdurchrieb aus.

#### Ag/Sn/Ni

Ferner wurde ein Schichtaufbau mit einer Sn-Zwischenschicht, um die Haftung von Ag auf Ni durch Bildung intermetallischer Phasen zu verbessern, untersucht. Aus den EDX-Analysen der Oberflächen, den Reibspuren und den Elementverläufen ergaben sich folgende Beobachtungen:

- Der beschleunigten Versuch (20 h 250°C + 8 h 225°C) bildet in hinreichender Näherung das Diffusionsgeschehen bei 1000 h 180°C + 20 h 250°C ab.
- Die zusätzliche Temperaturbelastung von 20 h 250°C hat einen signifikanten Einfluss auf die Sn-Diffusion. Dies ist angesichts des niedrigen Schmelzpunktes von Sn ( $T_m = 231,93^\circ\text{C}$ ) nicht verwunderlich.
- Die Haftung ist, nach den Reibspuren (nicht gezeigt) beurteilt, gut – kein Durchrieb.

An der exponierten Seite verfärbt sich die Probe konstant – die Sn-Werte liegen zwischen 5 - 6 wt%. An der gefügten Seite hingegen wird die Oberfläche in ellipsenförmigen Bereichen

nach außen hin dunkler (Abbildung 5.10). Während in der Mitte circa 4 wt% Sn detektiert wurden, steigt der Sn-Gehalt nach außen hin auf bis zu 9 wt% Sn an. Dies wurde durch Messen entsprechender Bereiche verifiziert. Da der Sauerstoff erst in die Fügefläche eindringen muss, ist das Sauerstoffangebot in randnahen Bereichen höher. Daraus folgt, dass die Sauerstoffverfügbarkeit (Senke für Sn-Atome) einen wesentlichen Einfluss auf das Diffusionsgeschehen hat. An der exponierten Seite ist das Sauerstoffangebot überall ähnlich hoch und die Sn-Atome verteilen sich gleichmäßig.

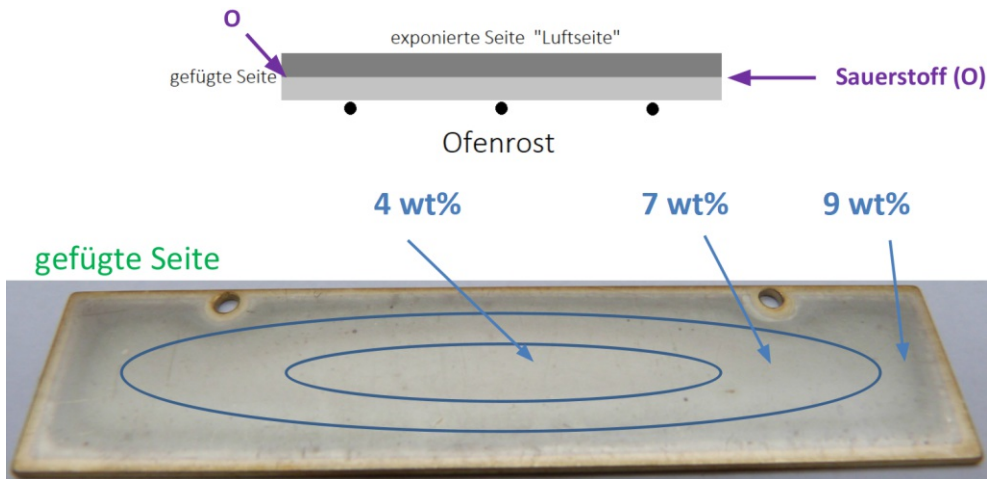


Abbildung 5.10: Nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C: Variable Sn-Konzentration

Abbildung 5.11 zeigt die Elementverläufe nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C. Es findet starke Sn-Diffusion in Ag statt, während keine Sn-Diffusion in Ni stattfindet. Dies stimmt mit den in den Abschnitten 2.3.10 und 2.3.11 beschriebenen Löslichkeiten überein.

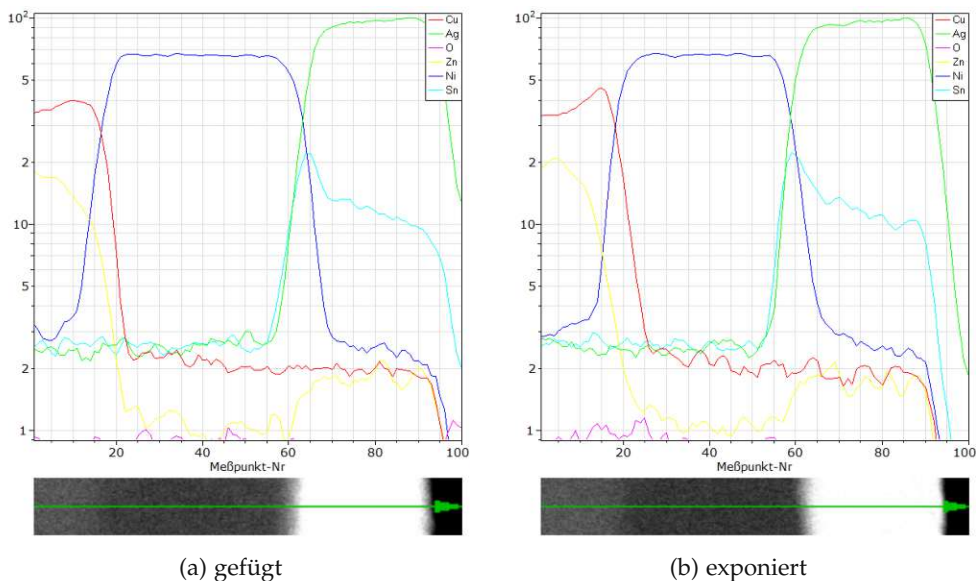


Abbildung 5.11: Elementverläufe Ag/Sn/Ni (Abb. 5.2) aus den Schliffen (Abb. 4.3)  
Farbcode: Ag - grün, Cu - rot, Ni - blau, O - violett, Sn - türkis, Zn - gelb

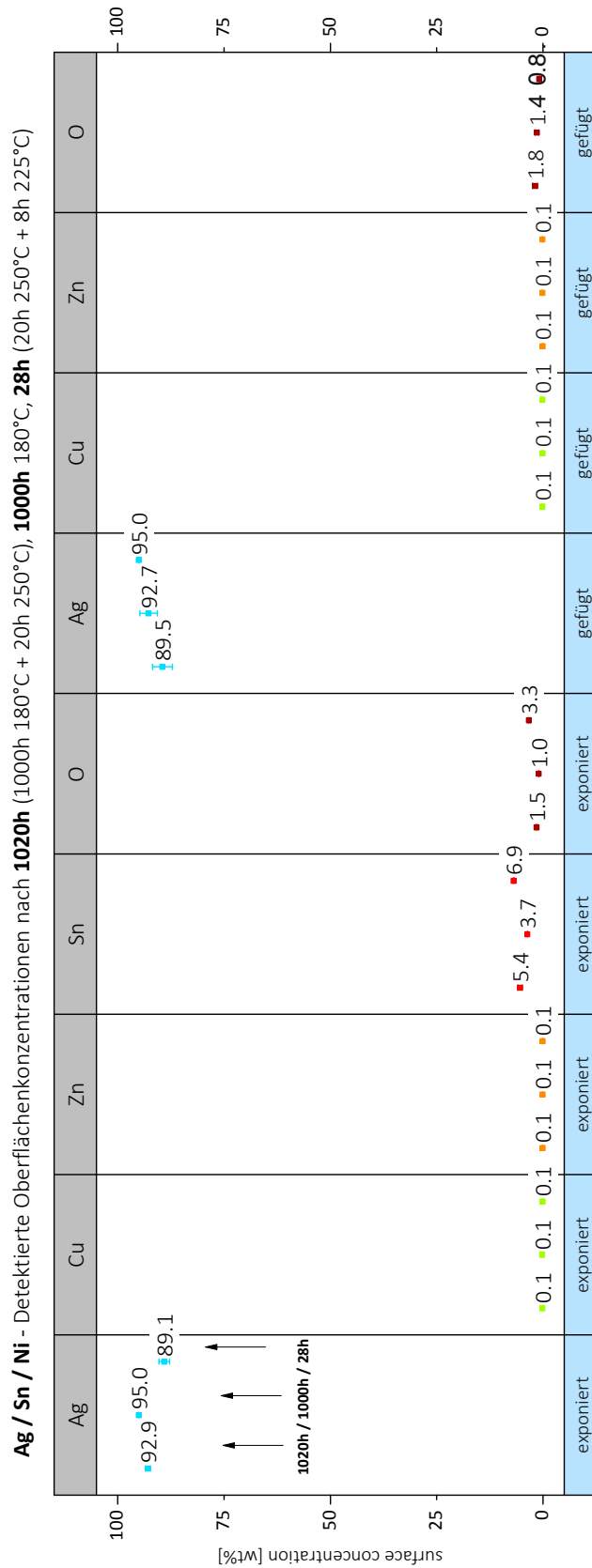


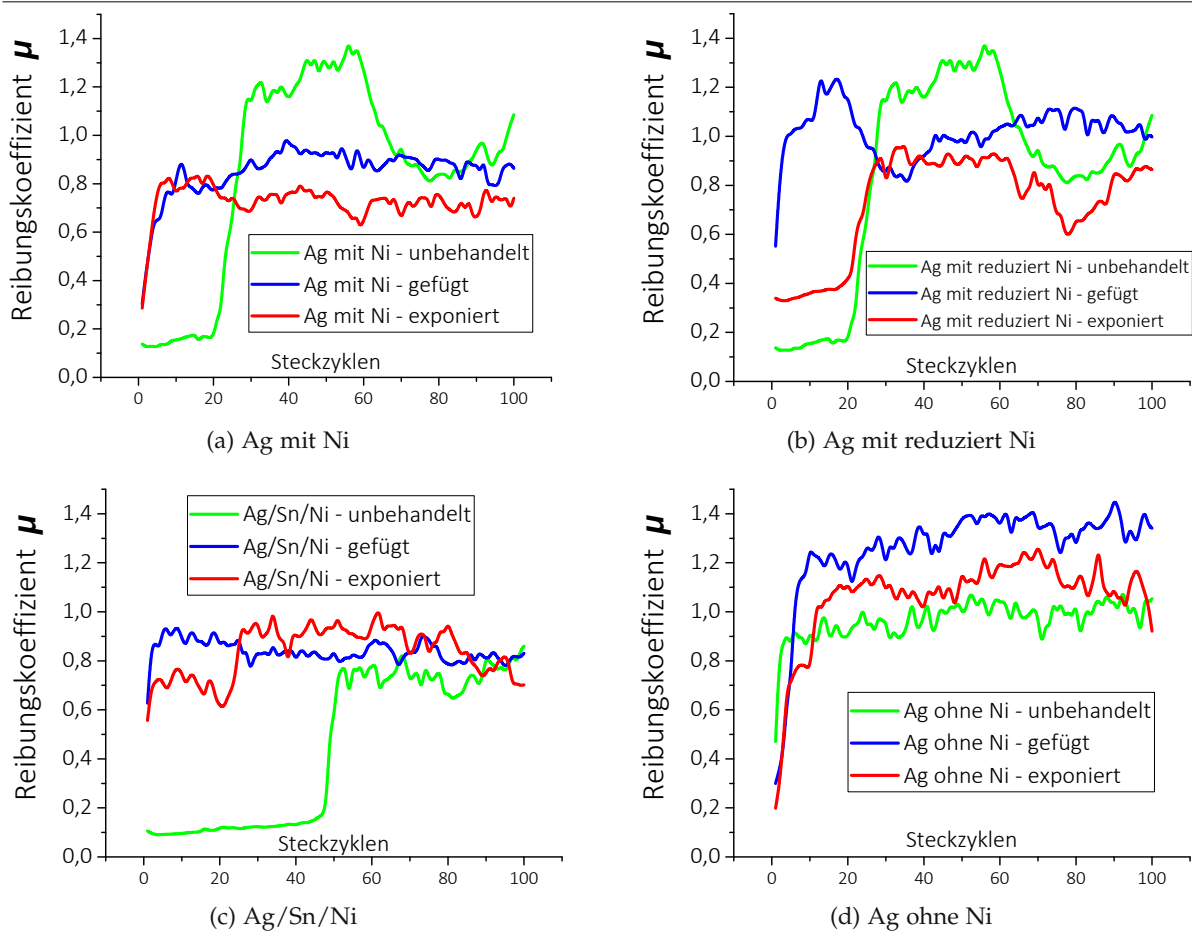
Abbildung 5.12: Ag/Sn/Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung

### 5.0.3 Reibungskoeffizient

Die Verläufe der Reibungskoeffizienten  $\mu$  und des Kontaktwiderstands wurden aus der Aufnahme von 100 Steckzyklen bei Normalkraft  $F_N = 1 \text{ N}$  durch Messen der Reibkraft  $F_R$  ( $\mu$  folgt aus Formel 4.2) beziehungsweise des Spannungsabfalls  $U$  in  $V$  bei Stromdurchgang  $I$  in  $A$  gewonnen (Berechnung des Widerstands  $R$  aus  $R = \frac{U}{I}$  in  $\Omega$ ). Ein Steckzyklus ist dabei das Hin- und Herbewegen von silberbeschichteten, nicht gealterten CuSn6-Kugeln an der Probenoberfläche um drei Millimeter. Aus den Verläufen lässt sich ableiten:

- Ag-Schichten weisen hohe Reibungskoeffizienten  $\mu$  auf. Typisch für einen Silber/Silber-Kontakt ist  $1,2 < \mu < 1,4$ .
- Die Thiol-Passivierung im Neuzustand und die Fremdschichtbildung im Zuge der Auslagerung (Oxidation nach Diffusion des Grundmaterials oder Silbersulfidbildung durch die Reaktion von Ag mit Schwefel aus der Luft) reduzieren den Reibungskoeffizienten bis diese Schichten durchgerieben sind. Bei ausgelagerten Proben mit Ni-Zwischenschicht und an den gefügten Seiten ist  $\mu$  bereits initial hoch, zumal die Thiol-Passivierung im Ofen zersetzt wurde und Fremdschichtbildung durch verminderte Diffusion und/oder Verfügbarkeit von Sauerstoff und Schwefel reduziert ist.
- An der exponierten Seite ist  $\mu$  in der Regel initial niedriger, da hier die Fremdschichtbildung begünstigt ist. Nach dem Durchrieb der Fremdschichten steigt  $\mu$  an.
- Durchrieb der Silberschicht (bedingt durch schlechte Haftung von Ag auf Ni) reduziert  $\mu$ , weil Ag auf Ni einen niedrigeren Reibungskoeffizienten aufweist als Ag auf Ag.
- Bei nicht ausgelagerten Ag-Schichten mit Ni (Abbildung 5.13 a und b – grüne Linie) beobachtet man, dass  $\mu$  aufgrund der Passivierung initial niedrig ist, in der Mitte der Steckzyklenstrecke hoch ist (Ag/Ag-Kontakt) und zum Ende hin abfällt (Ag/Ni-Kontakt).
- Nur bei Ag/Sn/Ni (Abbildung 5.13 (c)) war  $\mu$  an der gefügten Seite niedriger als an der exponierten. Bei dieser Schicht kam es an der gefügten Seite zu mehr Sn-Diffusion als an der exponierten – vergleiche Abbildung 5.10. Dies resultiert in einem Reibungskoeffizienten, der an der gefügten Seite niedriger ist.
- Ferner könnte die Erweichung der Ag-Schicht infolge der thermischen Belastung bei der Auslagerung eine Rolle spielen. Der Effekt des Abfalls von  $\mu$  durch Bildung von Fremdschichten während der Auslagerung würde dann in den Hintergrund treten.
- Das tribologische Verhalten im ausgelagerten Zustand kann sich einerseits wegen Erweichung durch Kornwachstum ändern, andererseits kommt es erfahrungsgemäß bei vorliegenden Reinsilberschichten innerhalb der ersten zwei Wochen nach der Beschichtung zu einem Härteabfall.



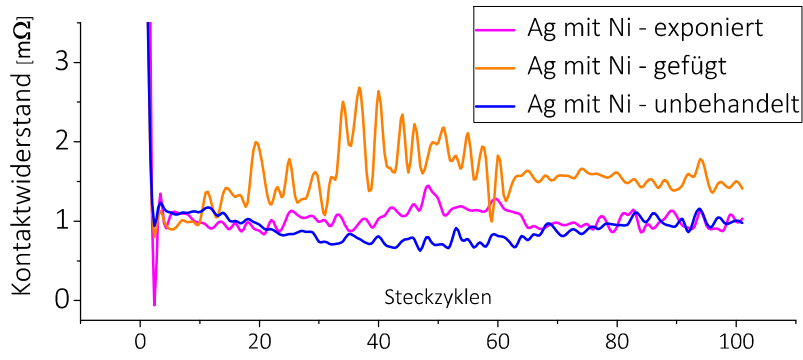
Abbildung 5.13: Reibungskoeffizienten  $\mu$  der Silberschichtsysteme

#### 5.0.4 Kontaktwiderstand

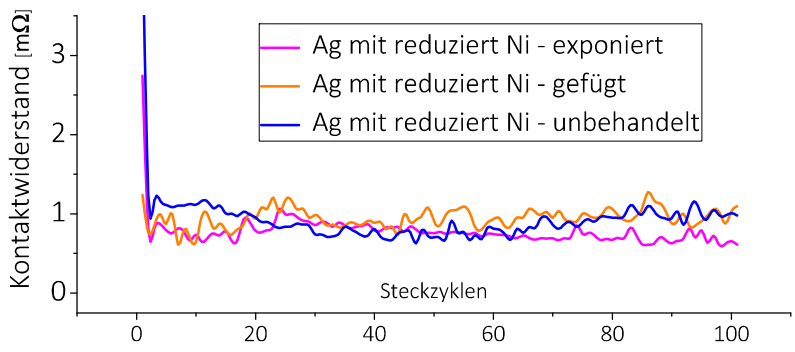
- Nicht gealterte Ag-Oberflächen weisen bei Normalkräften von 1 N in vorliegendem Versuchsaufbau (Abb. 4.6) Kontaktwiderstandswerte  $R_K$  von knapp unter 1 m $\Omega$  auf. Höhere Werte sind meist auf Fremdschichten zurückzuführen. Bei den ersten Messungen der exponierten Seite aus Abb. 5.14 (a), (c), (d) liegt ein Messartefakt vor ( $R_K \ll 1$  m $\Omega$ ).
- Bei Ag/Sn/Ni (Abb. 5.14 (c)) liegt  $R_K$  durch die rege Sn-Diffusion (Oxidbildung) und die Bildung intermetallischer Phasen (geringere Leitfähigkeit, höhere Härte und somit schlechteres Kontaktverhalten) in etwa doppelt so hoch wie im Neuzustand.
- Ag ohne Ni und Ag mit reduziert Ni zeigen gutes Kontaktverhalten –  $R_K \approx 1$  m $\Omega$ . Ag mit Ni (2  $\mu$ m Ni) hingegen zeigt insbesondere an der gefügten Seite – orange Linie in Abb. 5.14 (a) – schlechtes Kontaktverhalten (dort tritt auch Schichtdurchrieb auf – Abb. 5.8 (b)). Vielleicht liegt eine dünne, bereits im Zuge der Galvanisierung (beim Badwechsel) entstandene Schicht aus Nickeloxiden vor, die den Widerstand hochtreibt und für schlechte Haftung sorgt. Die schlechte Haftung von Ag auf Ni bewirkt einen höheren Engewiderstand  $R_E$  (Kontaktwiderstand  $R_K = R_E + R_F$  – siehe Abschnitt 1.4.3).



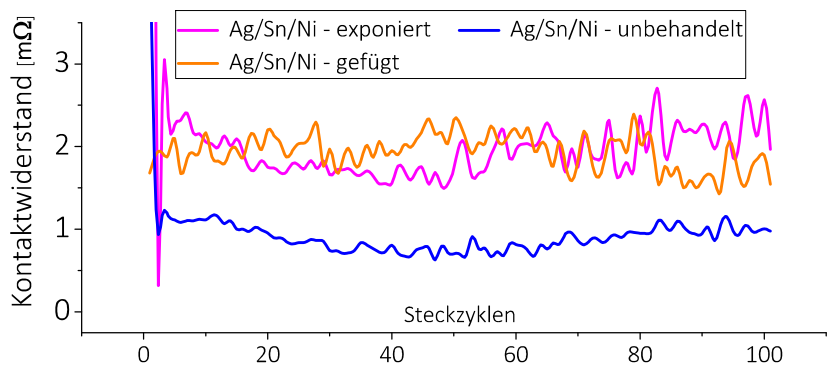
5 Silber- und Silber-Zinn-Oberfläche



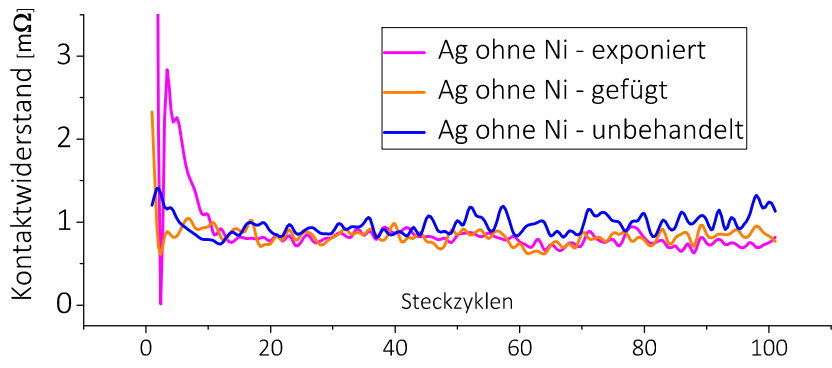
(a) Ag mit Ni



(b) Ag mit reduziert Ni



(c) Ag/Sn/Ni



(d) Ag ohne Ni

Abbildung 5.14: Kontaktwiderstand der Silberschichtsysteme

## 6 Silber-Graphit-Dispersionsoberfläche

### 6.0.1 Schichtaufbau

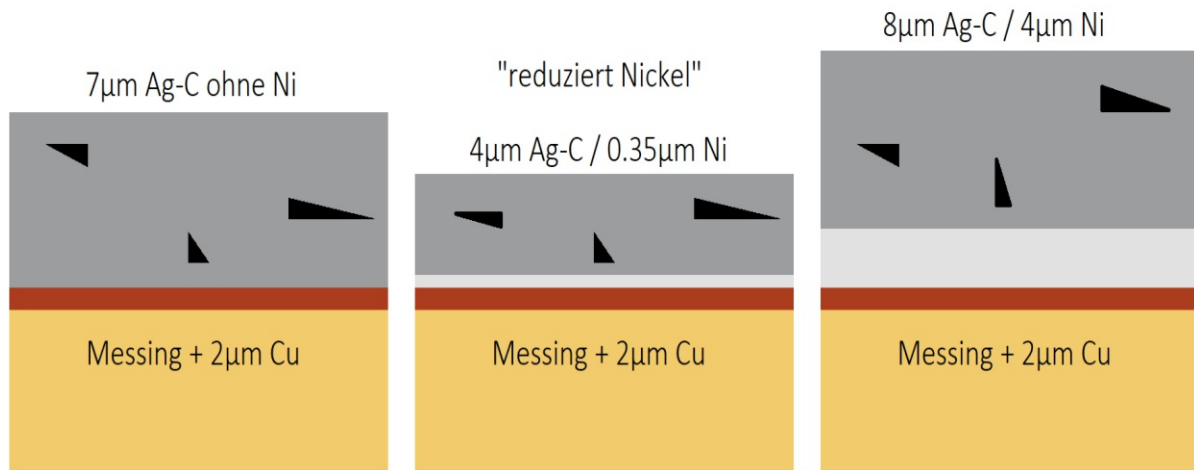


Abbildung 6.1: Schichtaufbau Ag-C

Silber-Graphit-Dispersionsschichten (Ag-C) eignen sich hervorragend für selbstschmierende elektrische Kontaktoberflächen. Je nach Einbaudichte der Graphit-Dispersionen kann ein gewünschtes Eigenschaftsprofil (Verschleißbeständigkeit, Gleiteigenschaften, Duktilität, Festigkeit) eingestellt werden [126]. Dispersionsschichten gewährleisten über die gesamte Produktlebenszeit dauerhaft niedrige Reibwerte und minimieren Alterung durch Reibverschleiß [127]. Im vorliegenden Fall wurden Dispersionsschichten ähnlich wie in [126] unter Gleichstrombedingungen abgeschieden. Willing et al. [126] erreichten Einbaudichten von 5 - 10 Volumenprozent (Vol.%), dies sorgte für die gewünschten tribologischen Eigenschaften.

Hier wurden insgesamt drei verschiedene Ag-Schichtaufbauten mit Graphit-Dispersionen (Ag-C) realisiert – einer ohne Ni, einer mit Ni und einer mit der aus Abschnitt 3.5.6 bekannten reduzierten Ni-Schicht. Die schwarzen Dreiecke in Abbildung 6.1 symbolisieren die Graphit-Dispersionen, die rot dargestellte Zwischenschicht die Cu-Grundierschicht und die hellgrau dargestellte Schicht die Ni- beziehungsweise die reduzierte Ni-Schicht.

## 6.0.2 Oberflächen-EDX, Reibspuren, Elementverläufe

### Ag-C ohne Ni-Schicht

Aus den EDX-Analysen der Oberflächen, den Reibspuren und den Elementverläufen ergaben sich folgende Beobachtungen:

- Die starke Streuung der an der exponierten Seite detektierten Werte (siehe erste und zweite Spalte in Abbildung 6.3) kommt zustande, da es dort zur Ausbildung heller und dunkler Bereiche kommt – grün und rot markiert in Abbildung 6.2. Während in hellen Bereichen durchschnittlich 12,9 wt% Cu und 4,4 wt% Zn detektiert wurden, sind in dunklen Bereichen im Mittel 32 wt% Cu und nur 0,6 wt% Zn vorhanden. Entsprechende Bereiche wurden vor den EDX-Analysen durch Einritzen kenntlich gemacht. In hellen Bereichen ist die Zn-Diffusion begünstigt (ZnO ist hell), während in den dunklen Bereichen eine starke Cu-Diffusion (CuO ist dunkel) vorliegt. In Abschnitt 7.4 werden die Gründe dafür genau betrachtet.
- Wie anhand der detektierten Werte ersichtlich ist, fällt die Cu-Diffusion viel höher aus als die Zn-Diffusion. Dies liegt an der hohen Porosität der Schicht (schafft Grenzfläche) und an der kleinen Ag-Korngröße bei Schichten mit Graphit-Dispersionen. Cu diffundiert über Grenzflächen und Korngrenzen, während Zn infolge der vorhandenen Löslichkeit in Ag und des niedrigeren Schmelzpunktes über das Volumen diffundiert. In Abb. 7.23 sind BE-Bilder der Oberfläche vor der Wärmebehandlung (c) und nach der Wärmebehandlung (a - b) dargestellt. An der gefügten Seite findet aufgrund der geringen Sauerstoffverfügbarkeit jedoch kaum Diffusion statt – vergleiche Abschnitt 7.3.
- Die nach dem beschleunigten Versuch (20 h 250°C + 8 h 225°C) detektierten Konzentrationen weichen stark von jenen ab, welche nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C detektiert wurden. Der beschleunigte Versuch mit vorliegenden Parametern ist daher nicht geeignet, das Diffusionsgeschehen bei 1000 h 180°C + 20 h 250°C abzubilden.
- Die zusätzliche Temperaturbelastung von 20 h 250°C hat einen signifikanten Einfluss auf das Diffusionsgeschehen und die an der Oberfläche detektierten Konzentrationen. An der exponierten Seite verfärbt sich die Oberfläche deutlich (siehe Abb. 6.2), an der gefügten Seite hingegen kaum.
- Es findet kein Schichtdurchrieb in den Reibspuren (gefügt und exponiert) statt – Abb. 6.7 (a) – dies lässt auf gute Haftfestigkeit der Beschichtung schließen.

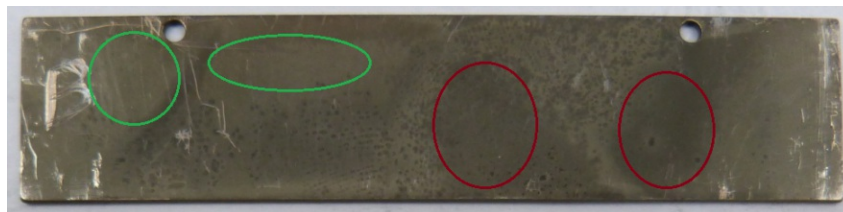


Abbildung 6.2: Ausbildung heller und dunkler Bereiche an der Oberfläche einer 1000 h 180°C + 20 h 250°C ausgelagerten Probe (Ag-C ohne Ni)

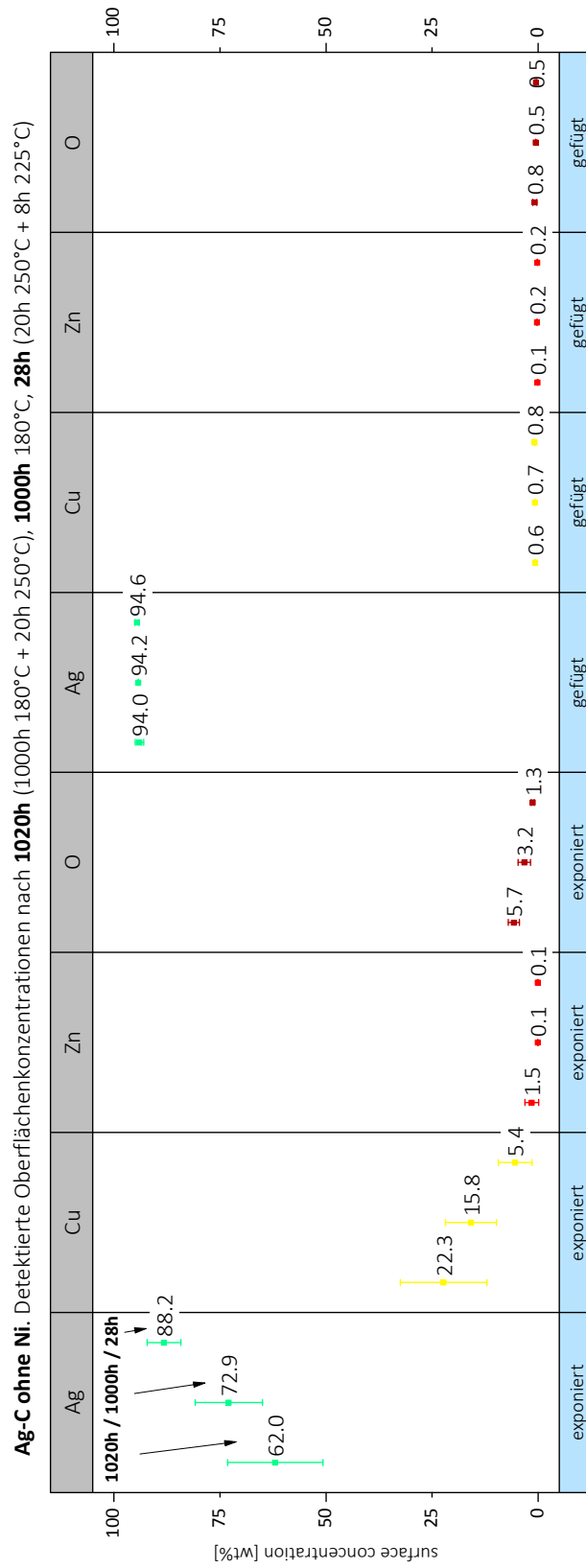


Abbildung 6.3: Ag-C ohne Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung

### Ag-C mit Ni-Schicht

Aus den EDX-Analysen der Oberflächen, den Reibspuren und den Elementverläufen ergaben sich folgende Beobachtungen:

- Ni-Schicht ( $4\ \mu\text{m}$ ) funktioniert – Werte von Cu, Zn und O bleiben niedrig (Abb. 6.5).
- Der beschleunigte Versuch (20 h  $250^\circ\text{C}$  + 8 h  $225^\circ\text{C}$ ) liefert ähnliche Ergebnisse, dies liegt bei Silber-Graphit-Schichten jedoch ausschließlich an der Ni-Schicht. Ohne Diffusionsbarriere aus Nickel weichen die Ergebnisse stark ab (siehe 6.0.2 Ag-C ohne Ni). Wenn keine Nickelschicht vorhanden ist, ist der beschleunigte Versuch nicht geeignet das Diffusionsgeschehen in Ag-C-Schichten bei 1000 h  $180^\circ\text{C}$  + 20 h  $250^\circ\text{C}$  abzubilden.
- Die zusätzliche Temperaturbelastung von 20 h  $250^\circ\text{C}$  wirkt sich im Vergleich zu 1000 h  $180^\circ\text{C}$  nur leicht auf die an der Oberfläche detektierten Konzentrationen aus – die Nickelschicht verhindert auch bei kurzzeitig erhöhter Temperatur die Diffusion des Grundmaterials in zufriedenstellendem Ausmaß.
- Die Verfärbung fällt an der exponierten Seite deutlich aus, an der gefügten Seite ist keine Verfärbung feststellbar (siehe Abb. 6.7 (b)). Der Unterschied im Diffusionsgeschehen an der gefügten und der exponierten Seite ist wegen der funktionierenden Nickelschicht gering. Die Verfärbung kommt durch die Silbersulfidbildung zustande.
- Die Reibspuren von Ag-beschichteten (mit Ni-Zwischenschicht) CuSn6-Kugeln an den Ag-C-Oberflächen mit Ni-Diffusionsbarriere ergeben, im Gegensatz zu Ag-Schichten mit Ni ohne Graphit-Dispersionen (bei diesen tritt Durchrieb an der gefügten Seite auf), Schichtdurchrieb an der exponierten Seite (Abb. 6.7 (b)).

### Ag-C mit reduzierter Ni-Schicht

- Auch die reduzierte Ni-Schicht ( $0,35\ \mu\text{m}$ ) verhindert die Diffusion des Grundmaterials erfolgreich – siehe Abbildung 6.6: Werte von Cu, Zn und O bleiben niedrig. Die Ergebnisse decken sich mit jenen aus Abschnitt 6.0.2 „Ag-C mit Ni-Schicht“ – dort angeführte Schlussfolgerungen sind folglich auch für den vorliegenden Schichtaufbau gültig.
- An der exponierten Seite kommt es zu starker Verfärbung, am Rand sogar zur Zerstörung der Beschichtung. In den Reibspuren findet Schichtdurchrieb wieder nur an der exponierten Seite statt – rot markiert in Abbildung 6.4.

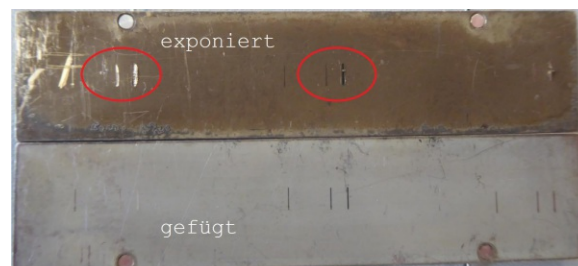


Abbildung 6.4: Reibspur Ag-C mit reduziert Ni – Schichtdurchrieb an der exponierten Seite

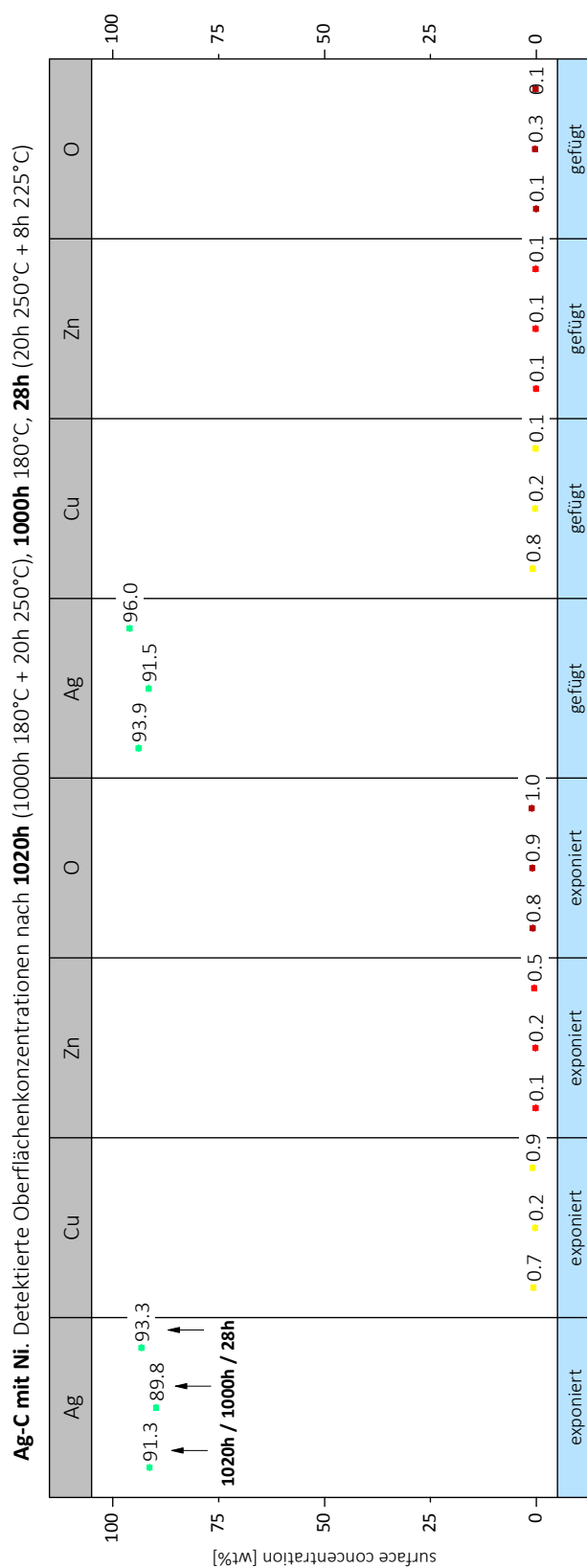


Abbildung 6.5: Ag-C mit Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung



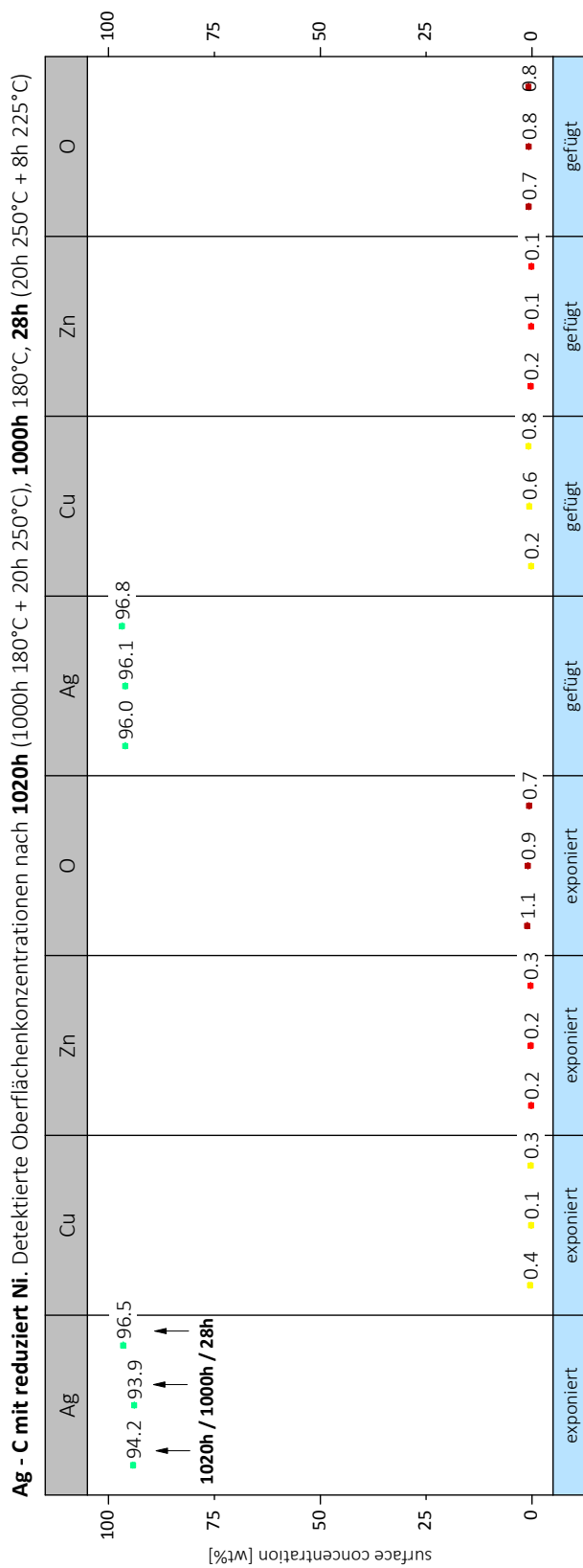


Abbildung 6.6: Ag-C mit reduziert Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung

### Vergleich der Dispersionsschichtsysteme

Der größte Unterschied zwischen den Ag-C-Schichten mit Ni und ohne Ni ist die Haftfestigkeit. Bei Schichtsystemen mit Ni kam es beim Zuschneiden der Proben zur Delamination der Ag-C-Schicht – insbesondere an der exponierten Seite, siehe Abschnitt 7.1.

Bei der Betrachtung der Reibspuren stellte sich heraus, dass die Haftung von Ag-C ohne Ni auf dem Substrat gut war, dort kam es nicht zum Schichtdurchrieb – Abbildung 6.7 (a). Bei Proben mit Ni-Zwischenschicht ist die Haftfestigkeit schlecht. Nach den Reibspuren beurteilt jedoch nur an der exponierten Seite (siehe Abbildung 6.7 (b) rot eingekreiste Stellen).

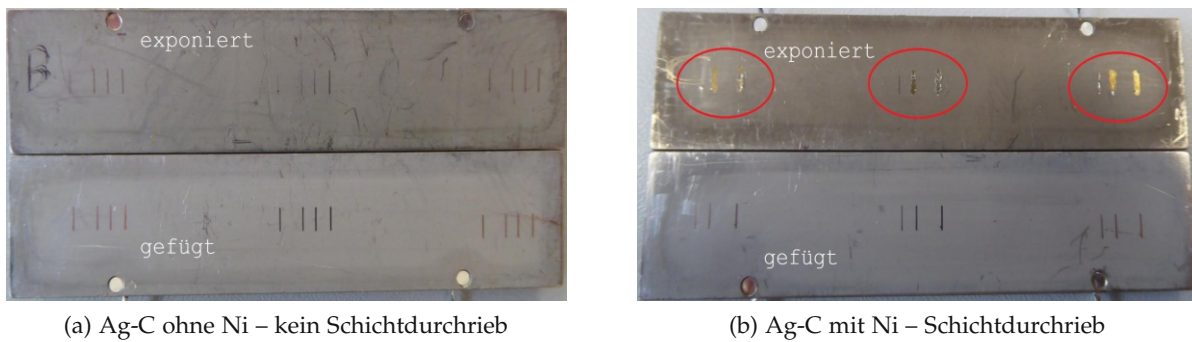


Abbildung 6.7: 1000 h 180°C + 20 h 250°C, Sauerstoffangebot: gefügt-gering, exponiert-hoch

Bei Ag-Schichten mit Ni und ohne Graphit waren die Ergebnisse genau konträr – die Haftung war an der gefügten Seite schlecht und an der exponierten gut: dort verhinderte die Fremdschichtbildung das Kaltverschweißen und Herausreißen der Schicht, an der gefügten Seite war dies durch das Ausbleiben der Fremdschichtbildung nicht der Fall. Die Schmierwirkung von Graphit ist aber deutlich nachhaltiger als jene der Fremdschichten, welche nur oberflächlich vorhanden sind und relativ schnell durchgerieben werden. Dementsprechend hatte man erwartet, dass die Haftfestigkeit bei Ag-C-Schichten an beiden Seiten (exponiert und gefügt) gut ist. Diese Erwartung erfüllt sich bei Ag-C ohne Nickel, jedoch nicht bei Ag-C-Schichten mit Nickel – hier tritt an der exponierten Seite Schichtdurchrieb auf. Betrachtet man die Elementverläufe der exponierten Seiten der drei Dispersionsschichten in Abb. 6.8,

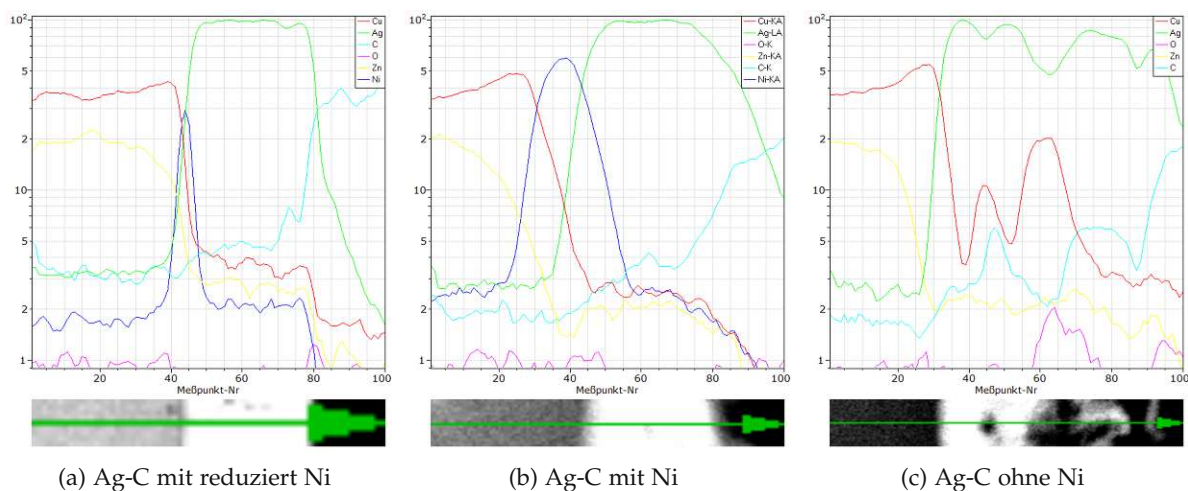


Abbildung 6.8: Elementverläufe der Ag-C-Schichten nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C

fällt bei Ag-C mit Ni (b) und mit reduziert Ni (a) ein Sauerstoffsignal (violett) im Bereich der Ni-Zwischenschicht auf. Vermutlich konnte Sauerstoff, insbesondere an der exponierten Seite, über die in Form von Korngrenzen und Grenzflächen reichlich vorhandenen Diffusionspfade eindiffundieren und die Ni-Zwischenschicht oxidieren, was in schlechter Haftung resultierte.

### 6.0.3 Reibungskoeffizient

Die Verläufe der Reibungskoeffizienten  $\mu$  und des Kontaktwiderstands wurden aus der Aufnahme von 100 Steckzyklen bei Normalkraft  $F_N = 1$  N durch Messen der Reibkraft  $F_R$  ( $\mu$  folgt aus Formel 4.2) beziehungsweise des Spannungsabfalls  $U$  in V bei Stromdurchgang  $I$  in A gewonnen (Berechnung des Widerstands  $R$  aus  $R = \frac{U}{I}$  in  $\Omega$ ). Ein Steckzyklus ist dabei das Hin- und Herbewegen von silberbeschichteten, nicht gealterten CuSn6-Kugeln an der Probenoberfläche um drei Millimeter. Aus den Verläufen lässt sich ableiten:

- Die Silber-Graphit-Oberfläche zeigt temperaturstabiles tribologisches Verhalten mit Reibungskoeffizienten  $\mu$  zwischen 0,1 und 0,25. Sie ist damit im tribologischen Verhalten Reinsilberschichten ( $0,6 < \mu < 1,5$ ) deutlich überlegen.

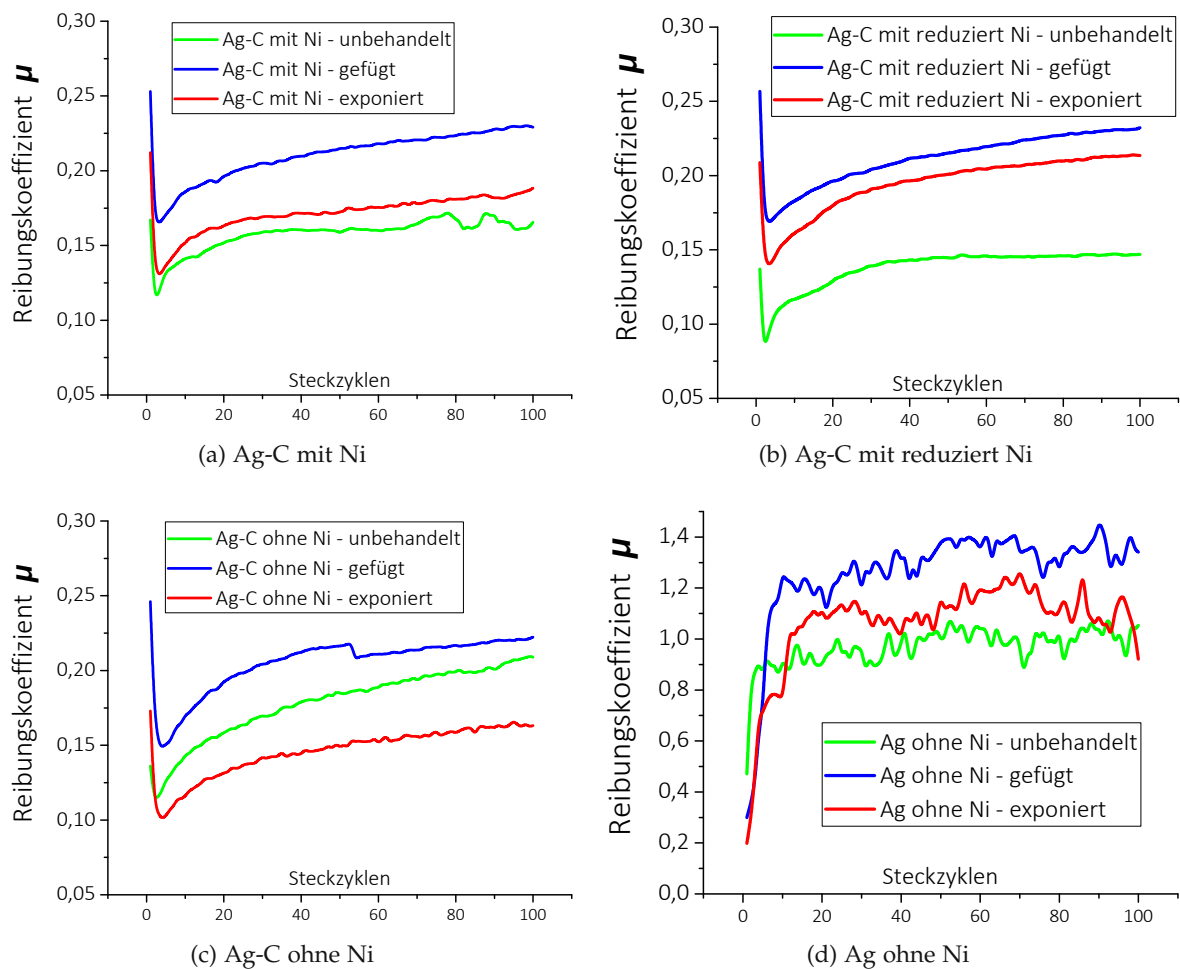


Abbildung 6.9: Reibungskoeffizient: Dispersionsschichten (a - c), Reinsilberschicht (d)

- Bei Ag-C steigt der Reibungskoeffizient sowohl im unbehandelten als auch im ausgelagerten Zustand mit der Zahl der Steckzyklen leicht an. Aufgrund der Rauheit der Ag-C-Oberfläche liegen anfangs Fremdschichten und eine höhere Graphitpartikelkonzentration vor. Graphitpartikel, welche teilweise lose anhaften und Fremdschichten werden mit zunehmender Steckzyklenanzahl langsam entfernt und der Anteil an Silber/Silber-Kontakten nimmt zu.
- An der gefügten Seite ist der Reibungskoeffizient bei allen Schichten höher. Dies ist darauf zurückzuführen, dass an den gefügten Seiten weniger Sulfidschichten entstehen, welche eine gewisse Schmierwirkung aufweisen und zu verminderter Reibung, im Vergleich zu Silber/Silber-Kontakten, führen.
- Dass der Reibungskoeffizient bei Ag-C ohne Ni im ausgelagerten Zustand an der exponierten Seite geringer ist als im unbehandelten Zustand, liegt an der durch das hohe Diffusionsgeschehen begünstigten Oxidschichtbildung.
- In Abbildung 6.9 sind die Reibungskoeffizienten der Ag-C-Oberflächen (a - c) mit einer Ag-Schicht ohne Nickel und ohne Graphit-Dispersionen (d) verglichen. Die Reibungskoeffizienten  $\mu$  liegen bei der Ag-Schicht im Intervall  $0,9 < \mu < 1,5$ , während sie bei den Schichten mit Graphit-Dispersionen zwischen 0,1 und 0,25 liegen (Achtung: die Skalen auf den Ordinaten variieren). Dies ist der große Vorteil der Dispersionsschichten.

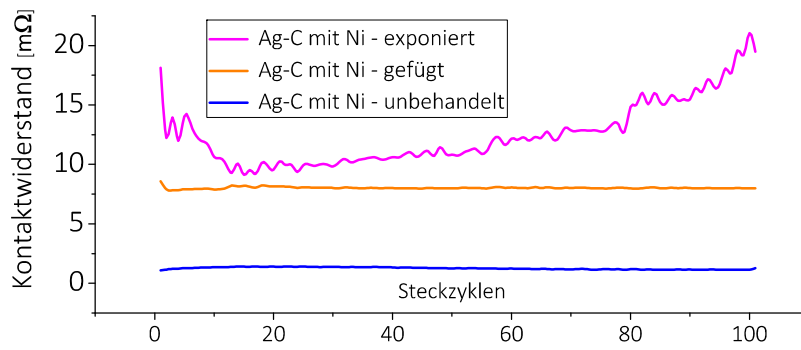
#### 6.0.4 Kontaktwiderstand

- Ag-C mit Ni und mit reduziert Ni (Abb. 6.10 (a und b)) zeigen insbesondere an der exponierten Seite, wo es zum Schichtdurchrieb kommt, schlechtes Kontaktverhalten. Der Widerstand ist aber bereits vor dem Durchrieb der Ag-C-Schicht schlecht. Möglicherweise liegt eine dünne Oxidschicht zwischen Ag und Ni vor, die den Widerstand hochtreibt. An der exponierten Seite kann Sauerstoff über den Korngrenzenmechanismus eindiffundieren – vergleiche Abschnitt 7.2. Auch ist die Intensität der Sauerstoffdiffusion von der vorhandenen Senke, also der Sauerstoffaffinität (Abb. 3.12) von Grundmaterial oder Zwischenschichten, abhängig [82]. Ni ist sauerstoffaffiner als Cu. An der gefügten Seite findet kein Schichtdurchrieb statt, folglich ist bessere Kontaktierung gewährleistet. Die Kontaktwiderstandswerte sind dennoch deutlich höher als an der exponierten Seite der Ag-C-Schicht ohne Ni-Zwischenschicht.
- Da die vorhandene Ag-C-Schicht sehr porös ist, ist anzunehmen, dass in den Poren eingeschlossenes Gas während der Auslagerung zur sauerstoffaffineren Nickel-Zwischenschicht (vergleiche Spannungsreihe Abb. 3.12) diffundiert und diese oxidiert.
- Bei der Probe mit 2  $\mu\text{m}$  starker Nickelschicht (Abb. 6.10 (a)) liegt der Kontaktwiderstand an der gefügten Seite (orange Kurve) doppelt so hoch wie bei der Probe mit der 0,35  $\mu\text{m}$  dicken Nickelschicht (Abb. 6.10 (b)). Wenn die Ni-Schicht dicker ist, wird mehr Wasserstoff eingebaut – konstante Einbaurate (vergleiche auch Abschnitte 7.1.4 und 7.5). H sammelt sich im Zuge der Auslagerung an der Grenzfläche zu Ag und

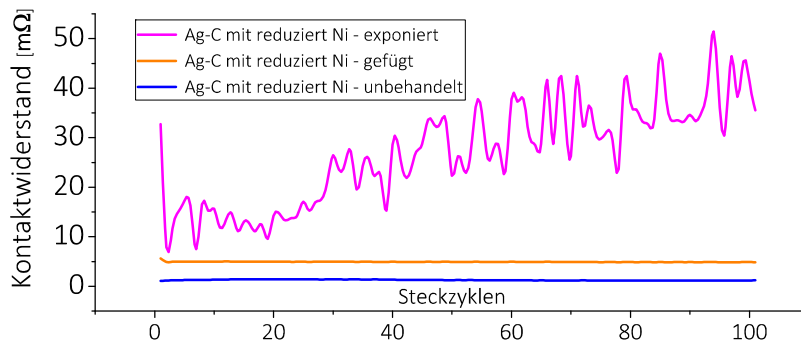
rekombiniert zu  $H_2$ . Dies setzt die Haftfestigkeit durch das Entstehen von Gasporen herab und führt zu einem höheren Engewiderstand, welcher in den Kontaktwiderstand eingeht (vergleiche Abschnitt 1.4.3). Außerdem könnten Hydride entstehen [128].

- An den exponierten Seiten der Schichten mit Ni (Abb. 6.10 (a und b) pinke Linie) liegt  $R_K$  deutlich höher als an den gefügten Seiten (orange Linien). Vermutlich kann Sauerstoff bei Ag-C-Schichten aufgrund der hohen Korngrenzen- und Grenzflächendichte eindiffundieren und die Nickelschicht oxidieren. Vergleiche dazu die Elementverläufe der Ag-C-Schichten mit Nickelzwischen-schicht (Abb. 6.8 (a, b)) – im Bereich der Nickelschicht (blaue Kurve) ist ein Sauerstoffsignal (violett) vorhanden. An den gefügten Seiten ist das Sauerstoffangebot geringer – dies beschränkt das Oxidationsvermögen an der Oberfläche und in der Schicht und führt so zu niedrigeren Kontaktwiderstandswerten.
- Dass der gemessene Kontaktwiderstandswert an der exponierten Seite von Ag-C mit reduziert Nickel (pinke Kurve Abb. 6.10 (b)) höher liegt als bei der  $2\ \mu\text{m}$  starken Nickelschicht in (a), ist mit vorliegenden Ergebnissen und Erkenntnissen nicht erklärbar. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um ein Messartefakt, zumal auch die Messwerte – wie anhand der Kurve ersichtlich ist – stark streuen.
- Ag-C ohne Ni (Abb. 6.10 (c)) weist an der exponierten Seite gutes Kontaktverhalten auf – mit Kontaktwiderstandswerten, die circa doppelt so hoch liegen wie bei Ag ohne Ni. Die an die Oberfläche diffundierenden Atome des Grundmaterials führen zu innerer Oxidation und verhindern so, dass Gas aus den Poren oder eindiffundierender Sauerstoff das Grundmaterial erreichen. Die Oxide in der Ag-C-Schicht sowie an der Oberfläche verdoppeln den Kontaktwiderstand im Vergleich zum Neuzustand.
- An der gefügten Seite von Ag-C ohne Ni (orange Linie Abb. 6.10 (c)) tritt wieder der bereits von Ag-C-Schichten mit Ni bekannte Effekt auf, dass die Diffusion des Grundmaterials ausbleibt und stattdessen das Gas aus den Poren diffundiert, in diesem Fall zur Cu-Grundierschicht. Vorher verhinderte die Ni-Schicht die Diffusion – jetzt die durch das geringe Sauerstoffangebot fehlende große Senke für die Cu- und Zn-Diffusion. Das Gas aus den Poren ist mobiler und gelangt schneller zur Cu-Grundierschicht als die Atome der Elemente des Grundmaterials zu den gasgefüllten Poren.
- Um das Kontaktverhalten von Ag-C-Schichten mit Reinsilberschichten vergleichen zu können, sind in Abbildung 6.10 (d)) die Kontaktwiderstandswerte der Ag-Schichten mit Nickel und ohne Nickel den Grafiken der Ag-C-Schichten (a - c) gegenübergestellt. Man beachte, dass sich die Skalen der Grafiken (a - d) auf der Ordinate unterscheiden. Im Neuzustand (nicht ausgelagert) sind bei silberbeschichteten Messingplatten Kontaktwiderstandswerte von  $1\ \text{m}\Omega$  normal.
- Die angeführten Vermutungen zu den Gründen der Oxidation der Nickelschicht beziehungsweise der Grundierschicht und damit für den Anstieg des Kontaktwiderstands werden in Abschnitt 7.1 anhand von REM-Aufnahmen und Elementverläufen (Line-scans), welche an FIB-präparierten Proben erstellt wurden, näher betrachtet.

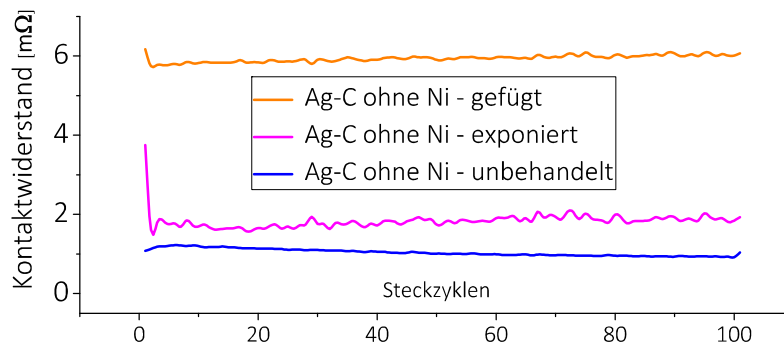
## 6 Silber-Graphit-Dispersionsoberfläche



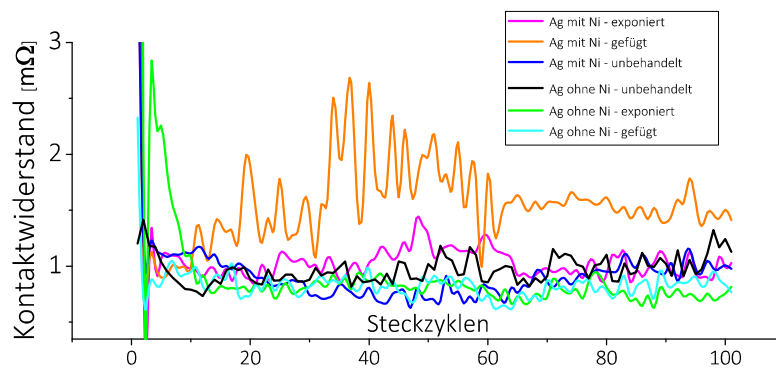
(a) Ag-C mit Ni



(b) Ag-C mit reduziert Ni



(c) Ag-C ohne Ni



(d) Referenz – Ag ohne/mit Ni

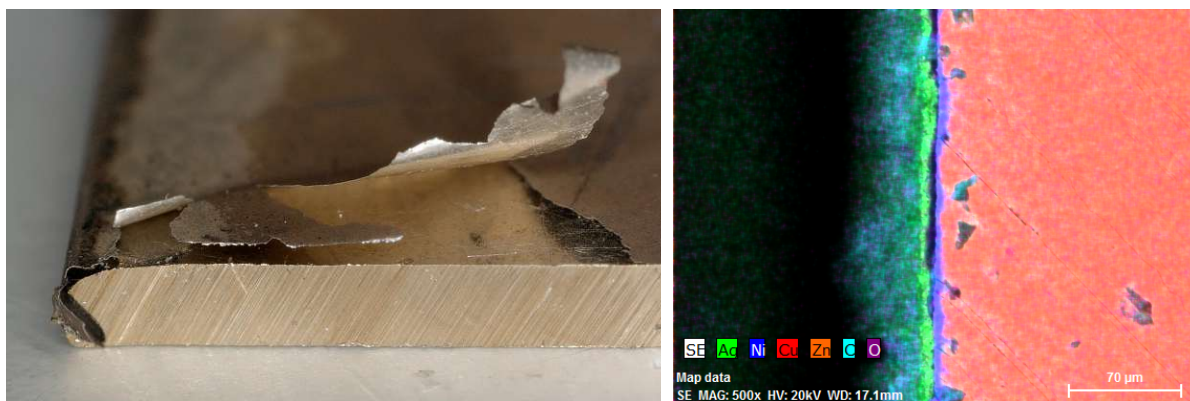
Abbildung 6.10: Kontaktwiderstand der Schichtsysteme mit Graphit-Dispersion



## 7 Diskussion

### 7.1 Haftungsprobleme bei Schichtsystemen mit Nickel

Bei allen Schichtsystemen mit Nickelzwischen-schicht war die Haftung in den Reibspuren (siehe Kapitel 5 und 6) schlecht. Bei Schichtsystemen mit Nickelzwischen-schicht und Graphit-Dispersionen in der Ag-Schicht (Ag-C mit Ni) war die Haftfestigkeit so gering, dass sich die Beschichtung nach dem Zuschneiden der Proben wie eine Folie abziehen ließ (vergleiche Abbildung 7.1 (a)). Die Präparation dieser Proben mittels FIB konnte daher nicht an der Schnittkante erfolgen, sondern musste bei Ag-C mit Ni und mit reduziert Ni in der Probenmitte unter 45° erfolgen. Eine Betrachtung unter dem REM ergab eindeutig, dass sich die Beschichtung zwischen Ag-C und Ni ablöste – siehe Abbildung 7.1 (b).



(a) Delamination der Beschichtung beim Zuschneiden. Ag-C mit reduziert Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C (b) Ablösen zw. Ag-C (grün-türkis) und Ni (blau) Substrat: CuZn39Pb2 (rot-orange)

Abbildung 7.1: Schichtablösung (engl. peeling) bei Schichtsystemen mit Nickel

Grund für die bessere Haftung von Ag auf Ni im Vergleich zu Ag-C auf Ni dürfte die im geringeren Ausmaß mögliche Sauerstoffdiffusion über den Korngrenzen- und Grenzflächenmechanismus sein. Nach H. Endres [11] stellen Korngrenzen schnelle Diffusionspfade dar und ab 160°C diffundieren Sauerstoffatome entlang der Korngrenzen zu darunterliegenden, sauerstoffaffineren Schichten und oxidieren diese [11]. Das vorliegende Ag-C-System wies aufgrund der Abscheidungsbedingungen und des Elektrolyten kleine Ag-Körner auf – daraus folgt eine hohe Korngrenzendichte. Außerdem war die Ag-C-Schicht, wie anhand der REM-Aufnahme einer FIB-präparierten Proben zu sehen ist (SE-Bild, Abbildung 7.3), sehr porös. Deshalb und wegen der Graphit-Dispersionen ist die Grenzflächendichte hoch und es sind zahlreiche Diffusionspfade mit geringer Aktivierungsenergie vorhanden. Darüber hinaus könnte sich in den Poren Gas befunden haben, welches während der Auslagerung in Richtung Ni-Zwischenschicht diffundierte.

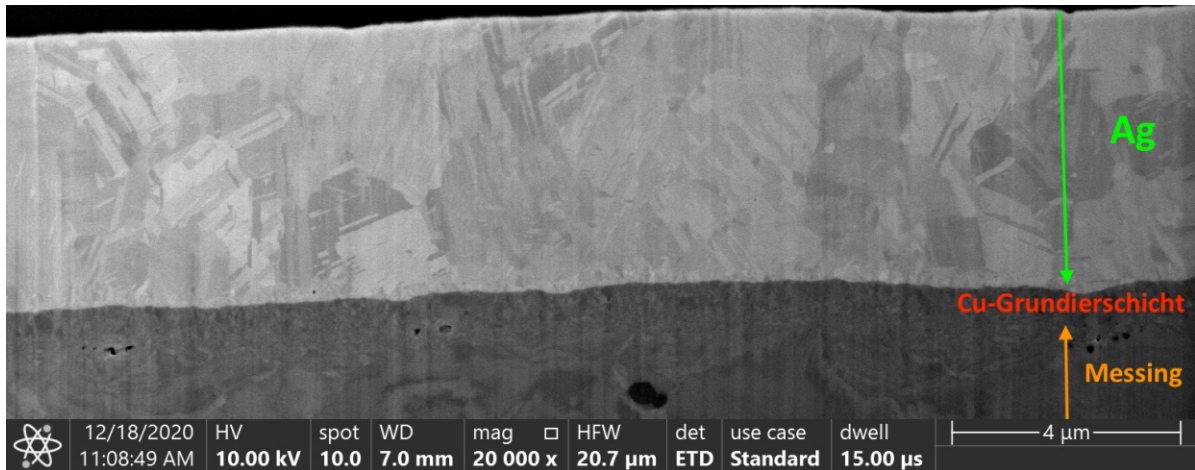


Abbildung 7.2: SE-Bild – Ag ohne Ni – unbehandelt [129]

Bei Ag ohne Ni (SE-Bild, Abb. 7.2) stellte sich eine nahezu porenfreie Schicht mit vergleichsweise großen Ag-Körnern ein. Aufgrund des geringen Korngrenzen- und Grenzflächenanteils sind wenige Diffusionspfade vorhanden, über welche die Atome bei der im Temperaturbereich um 200°C vorherrschenden Korngrendiffusion wandern könnten – an die Oberfläche beziehungsweise zu Grundmaterial oder Zwischenschichten. Das begründet auch, warum der beschleunigte Versuch mit Auslagerungszeiten und -temperaturen nach der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Larson-Miller-Beziehung nur im Fall der Ag-Schichten, nicht aber bei den Ag-C-Dispersionsschichten vergleichbare Ergebnisse liefert. Die Larson-Miller-Beziehung zielt auf das Abbilden von Volumendiffusionsvorgängen ab. Liegen jedoch bei Temperaturen um 200°C in großer Menge Diffusionspfade für den Korngrenzenmechanismus vor, liefert eine Auslagerung bei höheren Temperaturen und kürzeren Zeiten abweichende Ergebnisse. Auch das Sauerstoffsignal in den aus den FIB-präparierten Proben gewonnenen Elementverläufen bestätigt eine erhöhte Sauerstoffdiffusion beim korngrenzen- und grenzflächenreichen Ag-C im Vergleich mit Ag, siehe dazu Abb. 7.12. In Abschnitt 7.2 werden, neben den soeben genannten, weitere Gründe, warum die Haftung von Silber auf Nickel nicht gut ist, diskutiert. Diese Beobachtung konnte nämlich bereits in den Reibspuren von Proben im Neuzustand (keine Wärmebehandlung – keine beziehungsweise wenig Diffusion) von Ag auf Ni (Schicht ohne Graphit-Dispersionen, große Ag-Körner, keine Poren) gemacht werden.

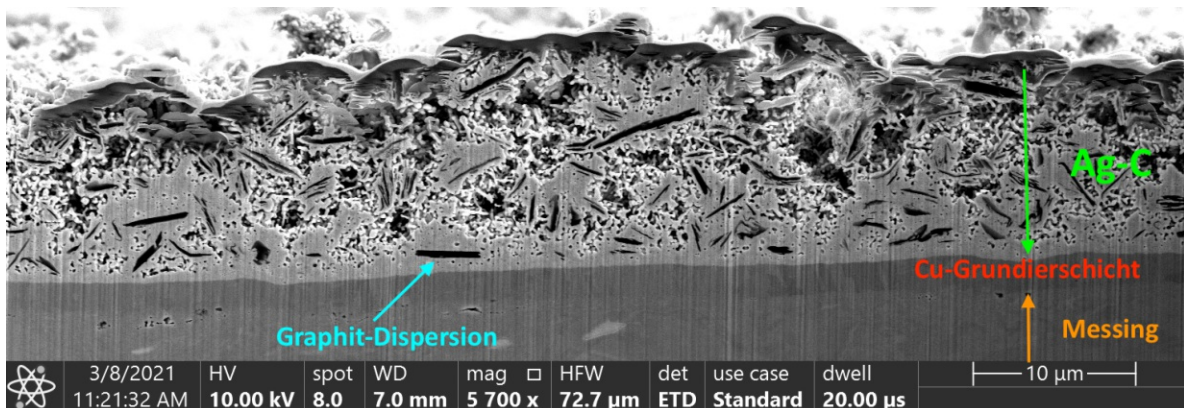


Abbildung 7.3: SE-Bild – Ag-C ohne Ni – unbehandelt [129]

### 7.1.1 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Sind Belastungsstrom und Umgebungstemperaturen hoch, erwärmt sich das Kontaktelement stark. Unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Beschichtungs- und Grundmaterial führen in diesem Fall zu Blasenbildung (lokale Delamination der Beschichtung) [12]. Um abzuschätzen, wie stark sich die Festkörperabmessungen bei Temperaturschwankungen ändern, gibt man thermische Ausdehnungskoeffizienten an. Dabei unterscheidet man den linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  (Längenausdehnungskoeffizient), den thermischen Flächenausdehnungskoeffizienten  $\beta$  und den thermischen Raumausdehnungskoeffizienten  $\gamma$ , wobei gilt [130]:

$$\beta = 2\alpha, \quad \gamma = 3\alpha \quad (7.1)$$

Die Werte der thermischen Ausdehnungskoeffizienten steigen mit der Temperatur. In Tabelle 7.1 sind die thermischen Raumausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  der verwendeten Elemente bei 20°C in  $\frac{10^{-6}}{^{\circ}\text{C}}$  angegeben [29].

Tabelle 7.1: Thermischer Raumausdehnungskoeffizient  $\gamma = 3 \cdot \alpha$  bei 20°C in  $\frac{10^{-6}}{^{\circ}\text{C}}$  [29, 131]

Ag	Cu	Ni	Sn	Messing (Cu70Zn30)
53,1	51,0	39,9	66,0	60,0

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Ag liegt näher bei jenen von Cu und Messing als der thermische Ausdehnungskoeffizient von Ni. Eine Materialpaarung Ag-Cu ist dementsprechend einer Ag-Ni-Kombination vorzuziehen.

### 7.1.2 Gitterfehlpassung, Regularität der Grenzflächenatome, Oberflächenrauheit

Die Ausbildung von Bindungen zwischen unterschiedlichen Materialien an Phasengrenzflächen beruht auf Wechselwirkungen ohne und mit Ladungsaustausch. Erstere kommen durch die in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Van-Der-Waals-Kräfte zustande, während Ladungsaustausch zur Ausbildung ionischer, kovalenter und metallischer Bindungen (siehe Abschnitt 2.1) führt [132]. Neben der Bindungskraft und den in Abschnitt 3.3 angeführten Voraussetzungen (wie Sauberkeit der Substratoberfläche) tragen auch noch andere Einflussgrößen zu guter Haftfestigkeit bei.

Iwasaki et al. [133, 134] entwickelten eine Molekulardynamik-Methode zur Bestimmung der Haftfestigkeit zwischen unterschiedlichen Materialien. Haftfestigkeit definieren sie als die Differenz der totalen potentiellen Energie der Materialien im verbundenen und im getrennten Zustand. Weil die theoretischen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit durchgeführten Scratch-Tests waren, empfehlen sie die Methode für die Vorhersage der Haftfestigkeit unterschiedlicher Materialien aufeinander. Darüber hinaus geben sie an, dass es für die Haftfestigkeit von entscheidender Bedeutung ist, wie regulär die Atome des Beschichtungsmaterials insbesondere in der Nähe der Grenzfläche zum Substrat angeordnet sind, und dass die Haftfestigkeit mit der gleichen Ordnung wie die Regularität der

Atome ansteigt. Beispielsweise ist die Haftung von Al auf Titannitrid (TiN) gut, während Cu darauf schlecht haftet [133]. Auch Okamoto et al. [73] berichten, dass die Haftung galvanischer Überzüge insbesondere von der kristallographischen Kohärenz definiert ist.

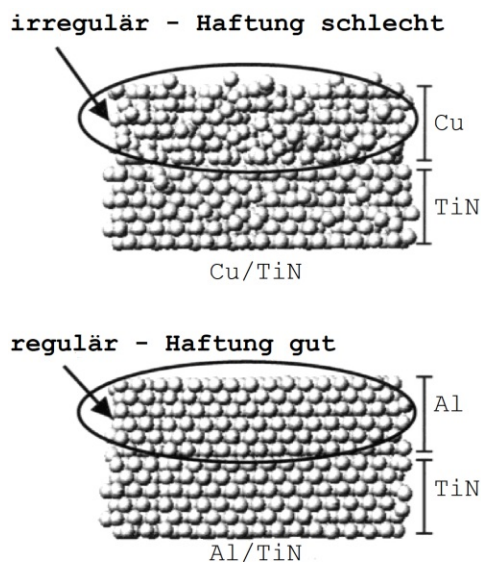


Abbildung 7.4: Atomanordnung [133]

Auch die in den Tabellen 7.2 und 2.2 angeführte nearest-neighbor distance kann als Referenz für die Gitterfehlpassung herangezogen werden [136]. Cu, beziehungsweise Cu und Zn, liegen näher am Wert von Ag als Ni.

Tabelle 7.2: Nearest-neighbor distance in nm [36]

Ag	Cu	Ni	Zn
0,289	0,256	0,249	0,266

### 7.1.3 Löslichkeit und Interdiffusion

Bei stark unterschiedlichen gegenseitigen Löslichkeiten und Volumendiffusionskoeffizienten oder stark unterschiedlichen Korngrenzendiffusionskoeffizienten ist mit der Bildung von Kirkendall-voids zu rechnen, da mehr Atome abwandern als nachkommen [76, 137]. Außerdem können in galvanisch abgeschiedenen Materialien bei hohen Temperaturen Poren durch Dekomposition organischer Verunreinigungen entstehen. Diese Verunreinigungen werden während der Abscheidung in die Schicht eingebaut [138]. Grenzflächen stellen Senken für Punktdefekte dar [139]. Agglomerieren Punktdefekte beziehungsweise Leerstellen – das ist energetisch günstiger – entstehen ebenfalls Poren [140]. Poren an der Grenzfläche reduzieren die Haftfestigkeit [139].

Auch wenn keine gegenseitige Löslichkeit besteht – wie beim System Ag-Ni – wirkt sich das



negativ auf die Haftung aus, weil dann keine Interdiffusion stattfinden kann. Symmetrische Interdiffusion in beschränktem Ausmaß sorgt für gute Haftung über die Grenzfläche hinweg und verhindert das Ablösen der Beschichtung [132]. Keller et al. [39] stellten bereits 1963 fest, dass, abgesehen von den negativen Auswirkungen der Kirkendall-voids, das Vorhandensein zumindest geringer gegenseitiger Löslichkeit für Haftung erforderlich ist. Sie brachten Proben unterschiedlicher Materialien im Vakuum miteinander in Kontakt und erhöhten die Temperatur [39]. Ihre Beobachtungen fassten sie in folgender Tabelle zusammen:

<i>Adhesion observed</i>	<i>No adhesion observed</i>
Iron–aluminum	Copper–molybdenum
Copper–silver	Silver–molybdenum
Nickel–copper	Silver–iron
Nickel–molybdenum	Silver–nickel

Abbildung 7.5: Linke Spalte: Haftung beobachtet (engl. adhesion observed)  
Rechte Spalte: keine Haftung beobachtet [39]

Auffällig ist, dass Systeme, in welchen keine Haftung beobachtet werden konnte (in der rechten Spalte angeführt), im betrachteten Temperaturbereich durchwegs vollständige Unlöslichkeit füreinander aufweisen, während Systeme, bei denen Haftung beobachtet wurde, allesamt intermetallische Phasen oder einen Mischkristall bilden [39].

Damit sich Atome über eine Grenzfläche hinweg atomar verbinden, muss im Fall idealer Haftung eine negative freie Energie für die Bildung einer atomaren Bindung zwischen zwei unterschiedlichen Atomen A-B existieren (vergleiche dazu auch Abschnitt 2.3.1). Diese Energie wird durch das Verschwinden der beiden Oberflächen und dem damit einhergehenden Verlust der zugehörigen freien Oberflächenenergie vergrößert und durch Gitterfehlpassung (siehe Abschnitt 7.1.2) reduziert.

Systeme mit einem großen Grad an Unlöslichkeit besitzen eine positive freie Energie der atomaren Bindungsentstehung – es muss Arbeit am System verrichtet werden, um atomare Bindungen entstehen zu lassen. Wenn die positive freie Energie der atomaren Bindungsentstehung nicht vom Verlust der freien Oberflächenenergien übertroffen wird, sollte es zu keinen atomaren Bindungen kommen. Zum Beispiel erwartet man ideale Haftung einer Monolage Silberatome auf Eisen oder Nickel. Je dicker jedoch die Silberphase ist, desto eher neigen die Silber-Grenzflächenatome dazu nicht mit der angrenzenden Eisen- oder Nickelphase wechselzuwirken. Eine Kraft über die Grenzfläche existiert dann zwar, diese liegt aber einige Größenordnungen unter den Kohäsionskräften der jeweiligen Hauptphase [39].

Aktuellere Untersuchungen von Okamoto et al. [73] zur Haftfestigkeit von galvanischen Überzügen kommen zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Autoren vermuten, dass die Haftung mit der im zugehörigen binären System vorhandenen Löslichkeit korreliert. Metallbindungen entstehen demnach bevorzugt an Grenzflächen mischbarer binärer Systeme und sorgen für gute Haftfestigkeit. Außerdem ist die kristallographische Kohärenz wichtig. Die binären Pha-

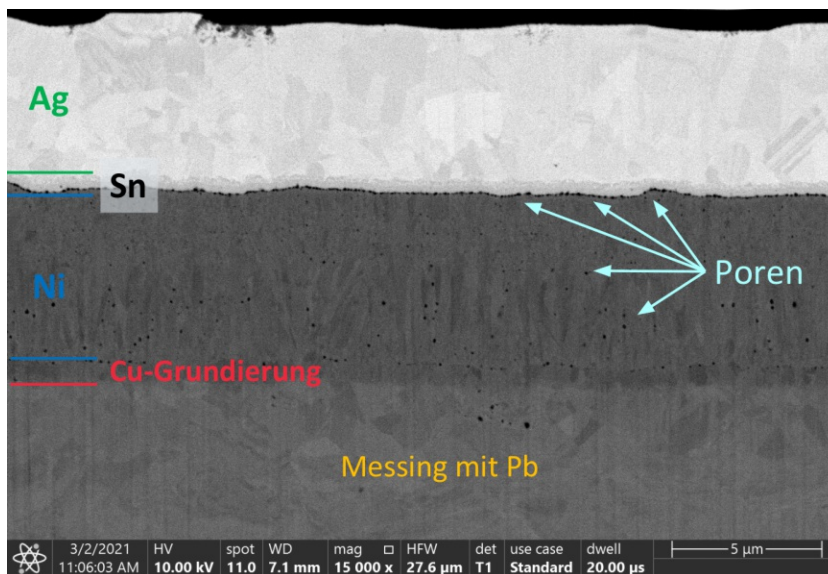
sendiagramme aller verwendeten Materialkombinationen sind in Abschnitt 2.3.1 angeführt. Auch im System Ag-Cu gibt es unter 260°C keine Löslichkeit füreinander, doch Okamoto et al. zufolge liegt die bessere Haftung von Ag auf Cu im Vergleich zu Ag auf Ni am sogenannten Anker-Effekt. Dieser kommt zustande, da sich, während der Abscheidung von Ag, das Cu-Substrat oberflächlich lokal auflöst. So entstehen Löcher, in denen die Cu-Atome durch Ag-Atome substituiert werden, und die Haftung ist aufgrund des in Abschnitt 3.3 beschriebenen Anker-Effekts gut, selbst wenn Poren an der Grenzfläche existieren [73].

### 7.1.4 Rekombination von Wasserstoff

Die Anwesenheit großer Mengen Wasserstoff in galvanisch abgeschiedenen Materialien ist allgemein bekannt, insbesondere bei Cu und Ni kommt es zum Einbau vieler Leerstellen-Wasserstoff-Cluster während der galvanischen Abscheidung [141]. Wasserstoffkationen ( $H^+$ ) liegen in wässrigen Elektrolyten als hydratisierte Hydroniumionen ( $H_3O^+$ ) vor und reagieren mit Metallelektronen in zwei Schritten zu molekularem Wasserstoff  $H_2$  (farb- und geruchloses Gas). Zunächst wandern die  $H^+$ -Ionen zur Metalloberfläche, um dort nach der Volmer-Reaktion (Gleichung 7.2) zu atomarem Wasserstoff entladen zu werden [142, 143].



Im zweiten Teilschritt kann der atomare Wasserstoff  $H$  über den Volmer-Tafel-Mechanismus (Gleichung 7.3) zu molekularem Wasserstoff  $H_2$  rekombinieren. Die Rekombination zu molekularem Wasserstoff führt durch die einhergehende Volumsvergrößerung zu Druckspannungen im Kristallgitter und kann Schädigungen bewirken [142, 143].



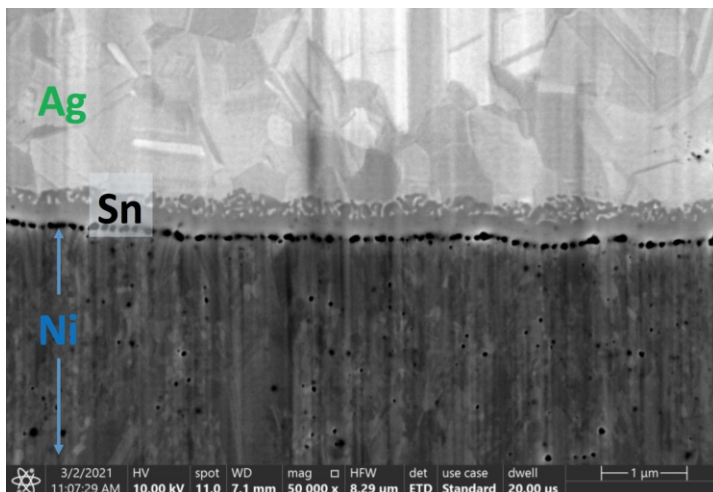
Vor der Rekombination lagert sich der atomare Wasserstoff bevorzugt an Gitterstörungen wie Versetzungen, Leerstellen, Korn- und Phasengrenzen sowie Ausscheidungen an. Diese werden deshalb auch als Wasserstoffsinken oder -fallen (engl. traps) bezeichnet [144]. A. Pfund et al. [145] geben an, dass

Abbildung 7.6: Ag/Sn/Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C [129]

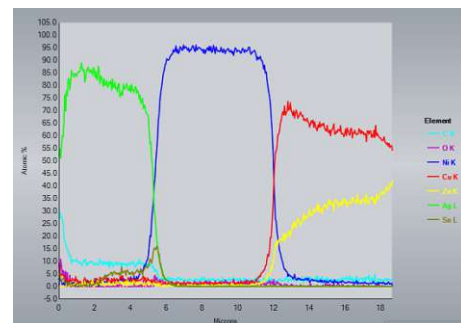


Wasserstoff im Material besonders bei erhöhter Temperatur aktiv ist und zu Materialschädigung und Blasenbildung führt. Okamoto et al. [73] stellten an der Grenzfläche zwischen einer Cu- und Ni-Schicht (beide galvanisch abgeschieden) eine hohe Wasserstoffkonzentration mittels Glimmentladungsspektroskopie (engl. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy – GDOES) fest. Den daraufhin bei Haftfestigkeitsuntersuchungen bemerkten Haftungsverlust zwischen Cu- und Ni-Schicht führten sie auf Porenbildung nach Rekombination von Wasserstoff zurück. Zheng et al. [139] berichten, dass sich Poren vor allem an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen anlagern – insbesondere in der Phase mit der geringeren Oberflächenenergie – und den Zusammenhalt der Grenzflächen reduzieren.

In Abbildung 7.6 (BE-Bild) und Abbildung 7.7 (SE-Bild) sind REM-Aufnahmen der gefügten Seite der FIB-präparierten Ag/Sn/Ni-Schicht, welche in den Abschnitten 5.0.1 und 5.0.2 beschrieben ist, nach Auslagerung für 1000 h 180°C + 20 h 250°C zu sehen. In beiden Abbildungen sind die vermutlich nach Rekombination von Wasserstoff entstandenen Poren (vergleiche Okamoto et al. [73]) sehr gut zu sehen. In Abbildung 7.7 (a) ist ein vergrößerter Ausschnitt zu sehen, wo deutlich wird, dass eine starke Sn-Diffusion in die Ag-Schicht stattgefunden hat – dies belegt auch der Elementverlauf in Abbildung 7.7 (b). Sn lag während der Auslagerung von 20 h bei 250°C flüssig vor (Schmelzpunkt Sn: 231,93°C). Bei dem an der Grenzfläche zwischen Sn und Ni zu erkennenden Zug aus Poren dürfte es sich somit um ein Gemenge aus nach Rekombination von Wasserstoff und durch den Kirkendall-Effekt entstandenen Poren handeln. Letztere kamen durch asymmetrische Diffusion zustande, da der Ag-Mischkristall im relevanten Temperaturbereich eine größere Löslichkeit für Sn aufweist als der Ni-Mischkristall. Zudem ist erkennbar, dass sich zwischen Ag und Sn eine intermetallische Phase gebildet hat, während dies zwischen Ni und Sn nicht der Fall war. Nach dem Phasendiagramm wäre das möglich gewesen, jedoch wurde dies, vermutlich durch den stark unterschiedlichen Sn-Diffusionsstrom in Richtung Ag und Ni und die dadurch sowie durch die Rekombination von Wasserstoff bedingte große Anzahl an Poren an der Grenzfläche, verhindert.



(a) Ag/Sn/Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C [129]



(b) Ag/Sn/Ni – Linescan [129]

Abbildung 7.7: Porenbildung und Elementverlauf – Ag/Sn/Ni gefügt

### 7.1.5 Sauerstoffdiffusion und innere Oxidation

Trotz all der angeführten Gründe, die zu schlechter Haftung von Ag auf Ni beitragen können, dürfte die Oxidation der Ni-Zwischenschicht den größten Einfluss auf den Haftungsverlust nach der Auslagerung haben. Dieser Punkt wird daher detailliert in Abschnitt 7.2 behandelt. In Abbildung 7.8 wird die Delamination einer Silberbeschichtung nach der Oxidation der

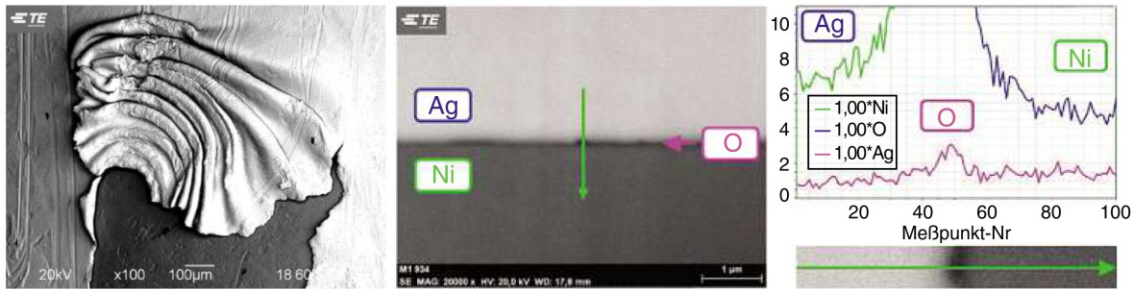


Abbildung 7.8: Delamination der Silberbeschichtung nach 1000 h 180°C [11]

Ni-Zwischenschicht zeigt [11]. Auch in vorliegenden Auslagerungsversuchen kam es zur Delamination der Ag-C-Schicht – siehe Abbildung 7.1. In Abbildung 7.9 ist die SE-Aufnahme einer FIB-präparierten Ag-C-Schicht mit Ni nach der Auslagerung zu sehen. Die Ni-Schicht verhindert die Diffusion der Atome des Grundmaterials an die Oberfläche, jedoch kommt es zur Oxidation der Ni-Zwischenschicht aufgrund von Sauerstoffdiffusion über den Korngrenzenmechanismus – vergleiche dazu H. Endres [11] Seite 223 und W. Zhang [19]. Das Ablösen zwischen Ag-C und Ni ist bereits im FIB-Schnitt (Abb. 7.9) erkennbar.

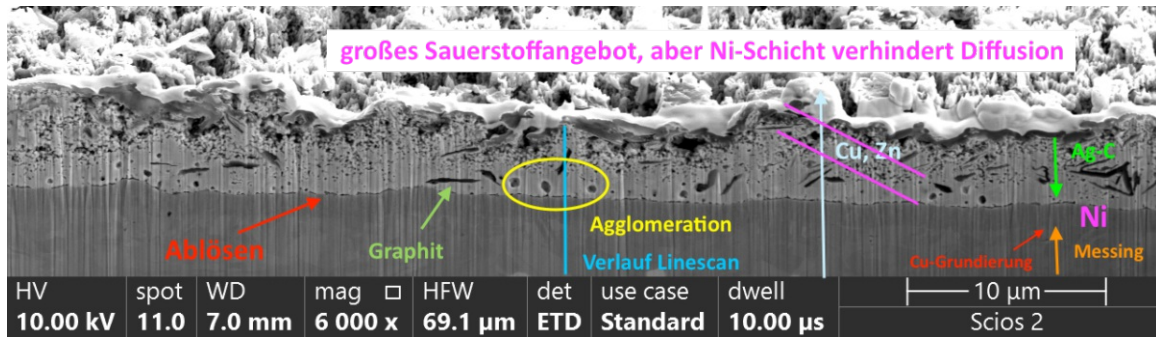


Abbildung 7.9: Ag-C mit Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite [129]  
Delamination zwischen Ag-C und Ni bereits im FIB-Schnitt erkennbar

## 7.2 Unterschied in der Korngrenzensauerstoffdiffusion zwischen Ag-C und Ag

Wie in Abschnitt 7.1 einleitend erwähnt, diffundiert Sauerstoff ab 160°C entlang der Korngrenzen zu sauerstoffaffineren Zwischenschichten oder dem Grundmaterial [11]. Je höher der Korngrenzen- und Grenzflächenanteil, desto mehr Diffusionsgeschehen erwartet man. Dies bestätigt sich bei Gegenüberstellung der Elementverläufe der Ag-Schichten und der



Abbildung 7.10: Ag ohne Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite [129]

Kaum Sauerstoffdiffusion wegen der grobkörnigen Struktur

Ag-C-Dispersionsschichten eindrucksvoll (Abb. 7.12). Die feinkörnigen, porösen Dispersionsschichten mit hohem Korn- und Grenzflächenanteil (ISE-Bild, Abb. 7.11) weisen ein Sauerstoffsignal (violett) auf, welches auf eine starke Sauerstoffdiffusion schließen lässt, während das Sauerstoffsignal bei den grobkörnigen und porenfreien Ag-Schichten (ISE-Bild, Abb. 7.10) fast durchgängig auf Null steht. Jedoch erreichen die Sauerstoffatome bei Ag-C ohne Ni das Grundmaterial nicht – vergleiche Abb. 7.12 (a), das O-Signal fällt noch lange vor der Cu-Grundierschicht auf Null ab. Grund dafür ist, dass die in Richtung Oberfläche diffundierenden Cu-Atome mit den eindiffundierenden Sauerstoffatomen bereits in Oberflächennähe reagieren. Die O-Atome werden in der Ag-C-Schicht gestoppt, dies verhindert die Oxidation des Grundmaterials – siehe Abb. 7.18. Die in der Schicht vorhandene verteilte Porosität – vergleiche Abb. 7.3 (vor der Auslagerung) und Abb. 7.13 (nach der Auslagerung) – wird mit Kupferoxiden aufgefüllt. Die innere Oxidation schützt die Grundierschicht vor der Oxidation und beugt so Haftungsverlust an der Grenzfläche vor. Auch Chinda et al. [87] machten diese Beobachtung. Sie versahen im System Ag/Ni/Substrat die Ni-Schicht an der Grenzfläche zu Ag mit einer dünnen Cu-Schicht (engl. strike plating). Cu diffundierte in die Ni-Schicht und verbesserte die Haftung von Ag auf Ni, andererseits diffundierte Cu in die Ag-Schicht, fixierte die Sauerstoffatome in Oberflächennähe und verhinderte so die Oxidation der Ni-Schicht.

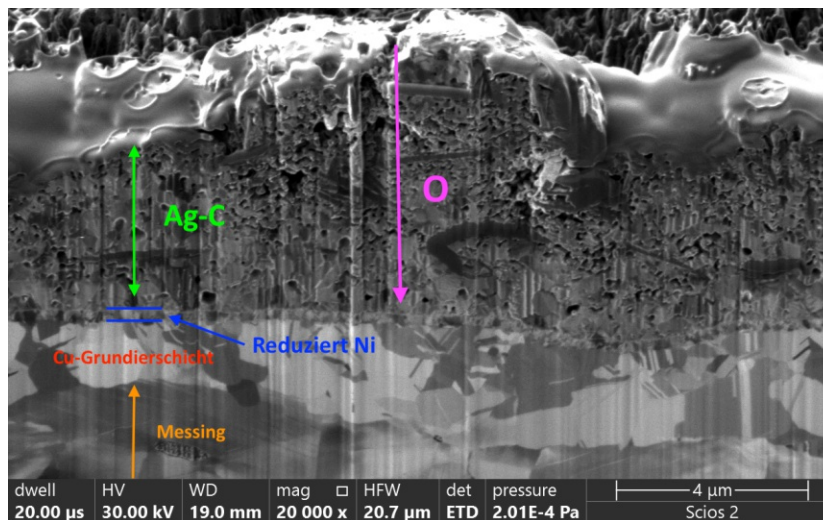


Abbildung 7.11: Ag-C mit reduziert Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite [129]

Wegen der hohen Korngrenzen- und Grenzflächendichte kommt es zum Eindiffundieren von Sauerstoff über den Korngrenzenmechanismus



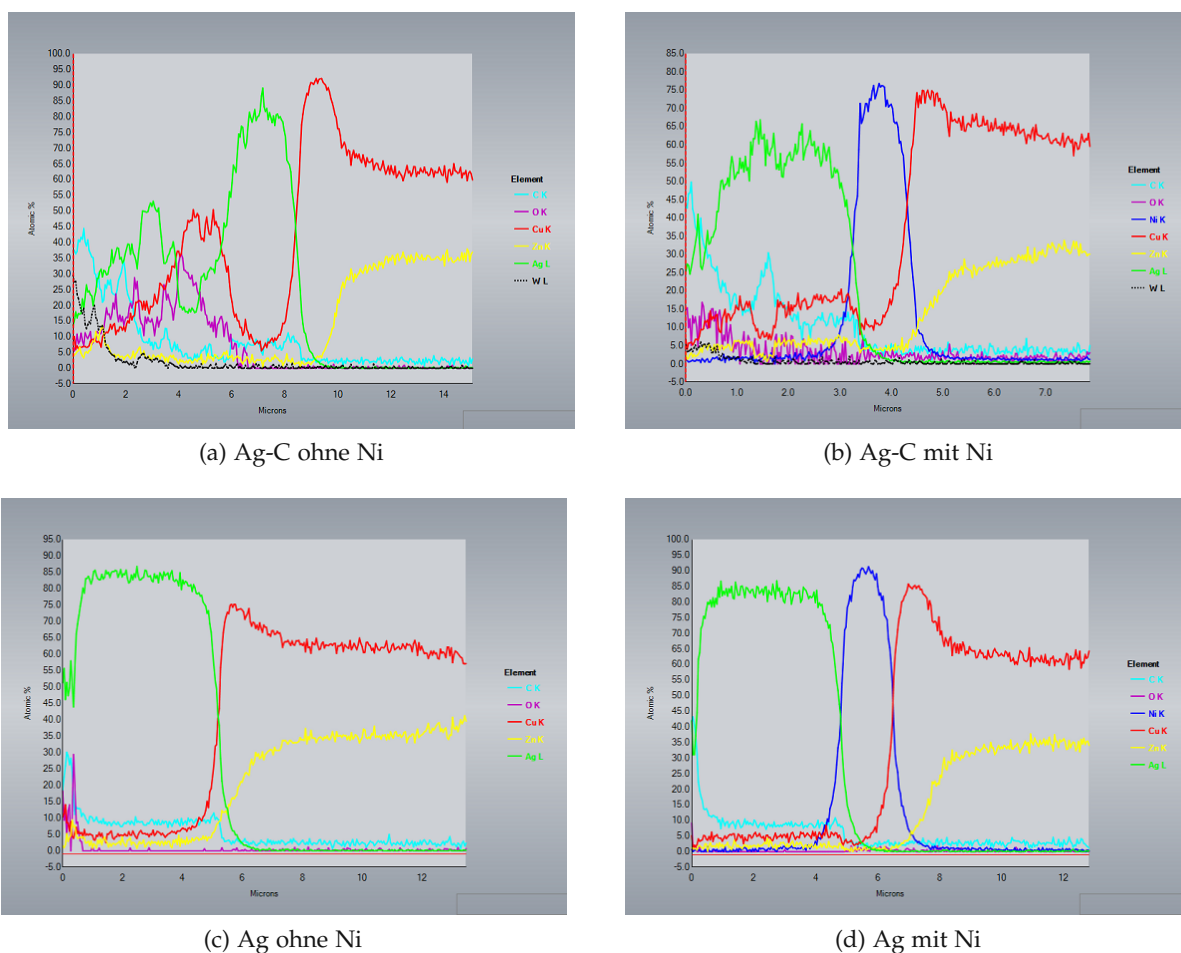


Abbildung 7.12: Elementverläufe nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C an der exponierten Seite (hohes Sauerstoffangebot) [129]

Wie in der SE-Aufnahme (Abb. 7.13) zu sehen ist, befinden sich die Kupferoxide nicht in der Nähe der Grenzfläche, weil Cu bereits in Oberflächennähe mit O reagiert. In Grenzflächennähe kommt es deshalb zur Agglomeration der verteilten Porosität, anstatt zu einer Auffüllung dieser mit Kupferoxiden. Daher ist in Grenzflächennähe, abgesehen von einigen größeren Poren, eine durchgängige Silberschicht vorhanden und die Haftfestigkeit bleibt erhalten. Dies ist in Übereinstimmung mit Okamoto et al. [73], wo es zwischen Ag und Cu zu keiner Delamination kam, obwohl Poren an der Grenzfläche existierten – Grund dafür war der zwischen Ag und Cu auftretende Anker-Effekt (siehe auch Abschnitt 7.1.3).

Bei Ag-C mit Ni hingegen wird das Ausdiffundieren der Cu-Atome durch die Ni-Schicht verhindert (siehe SE-Bild, Abb. 7.9). Die Sauerstoffatome dringen darum bis zur Ni-Schicht vor und oxidieren diese. Dies dürfte auch der Grund für die in Abbildung 7.1 gezeigte Delamination der Ag-C-Schichten von der Ni-Zwischenschicht nach der Auslagerung sein. H. Endres [11] und Zhang et al. [19, 3] erzielten vergleichbare Ergebnisse. Sie geben an, dass die Oxidation der Ni-Zwischenschicht nach Auslagerung für nur 200 h bei 180°C unvermeidbar ist.

### 7.3 Einfluss der Sauerstoffverfügbarkeit auf Diffusion und Oxidation

Da immer zwei Proben im Ofen aufeinander gelegt wurden (vergleiche Abb. 4.1), war das Sauerstoffangebot an den gefügten (bedeckten) Seiten gering. Aus den EDX-Untersuchungen der Probenoberflächen war bereits bekannt, dass dies in einer stark verminderten Cu- und Zn-Diffusion an die Oberfläche resultiert. Die REM-Aufnahmen und die Elementverläufe der FIB-präparierten Proben bestätigen diese Ergebnisse. Im SE-Bild (Abb. 7.14) ist klar erkennbar, dass die verteilte Porosität leer bleibt, anstatt mit Oxiden aufgefüllt zu werden, wie dies an der exponierten Seite mit großer Sauerstoffverfügbarkeit (SE-Bild, Abb. 7.13) der Fall ist.

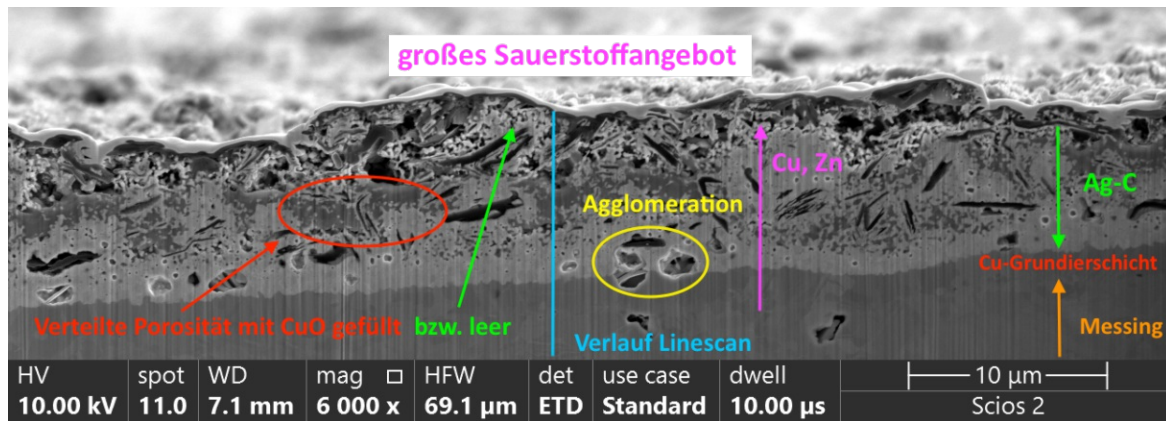


Abbildung 7.13: Ag-C ohne Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite, vermehrte Zn-Diffusion [129]

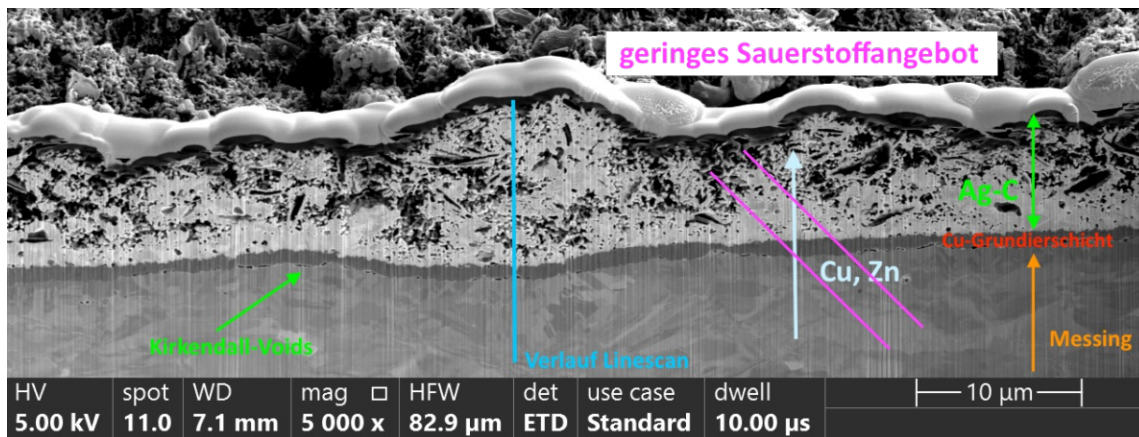


Abbildung 7.14: Ag-C ohne Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C – gefügte Seite [129]

Dies ist auch bei Vergleich der Elementverläufe der gefügten (Abb. 7.15 (a)) und exponierten Seite (Abb. 7.17) augenscheinlich. Während aus Abbildung 7.15 (a) an der gefügten Seite nur geringe Cu-Diffusion ablesbar ist, findet an der exponierten Seite intensive Cu-Diffusion statt (Abb. 7.17). Schlussfolgerung dieser wichtigen Beobachtung ist, dass für das Abflauen von

Diffusionsprozessen eine Senke vonnöten ist, und dass man die Diffusion des Grundmaterials effektiv hemmen kann, indem man das Sauerstoffangebot in der Kontaktfläche gering hält.

Die Cu-Diffusion an die Oberfläche bleibt bei geringem Sauerstoffangebot größtenteils aus. Folglich kommt es an den gefügten Seiten der Ag-C-Schicht kaum zu innerer Oxidation. Dafür diffundiert in Poren eingeschlossenes Gas (da das Sauerstoffsignal im Elementverlauf (Abb. 7.15 (a)) nur stellenweise von Null auf vereinzelte Maxima springt, legt dies die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um in Poren eingeschlossenes Gas handelt) während der Auslagerung in Richtung Cu-Grundierschicht – diese ist oxidiert (siehe Abb. 7.15 (b)). Dies resultiert in höheren Kontaktwiderstandswerten an der gefügte Seite der Ag-C-Schicht ohne Ni (vergleiche Abb. 6.10 (c) orange Linie). Der Grund dafür, warum das Gas in Richtung Cu-Grundierschicht wandert, und nicht etwa die Cu-Atome in Richtung gasgefüllter Poren, ist, dass das Grundmaterial für die Sauerstoffatome in den Poren eine größere Senke darstellt als das in den Poren befindliche Gas für die Cu-Atome. An der exponierten Seite stellt sich die Lage aufgrund der, in Form des großen Sauerstoffangebots, an der Oberfläche vorhandenen Senke umgekehrt dar.

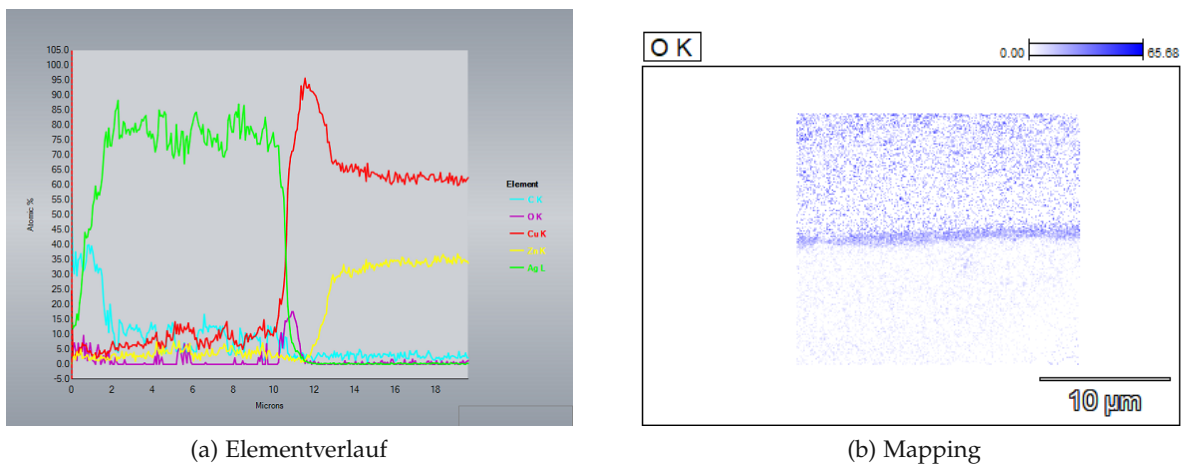


Abbildung 7.15: Ag-C ohne Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C – gefügte Seite [129]  
Korrespondierend zum FIB-Schnitt aus Abb. 7.14

## 7.4 Einfluss der Porosität auf das Diffusionsgeschehen

Wie bereits in Abschnitt 6.0.2 angesprochen, kommt es an der exponierten Seite von Ag-C ohne Ni zu unterschiedlich starken Verfärbungen an der Oberfläche – siehe Abbildung 6.2. In stärker verfärbten Bereichen (rot eingekreist in Abb. 6.2) dominierte die Cu-Diffusion, während es in hellen Bereichen (grün eingekreist) zu vermehrter Zn-Diffusion kam. Das BE-Bild eines stark verfärbten Bereichs ist in Abbildung 7.16 zu sehen, der zugehörige Linescan in Abbildung 7.17 (a). Ein SE-Bild eines weniger stark verfärbten Bereichs findet sich in Abbildung 7.13, der Linescan aus Abbildung 7.17 (b) korrespondiert zu diesem. Aus den Elementverläufen ist ablesbar, dass sich in hellen Bereichen in Oberflächennähe 12 at%



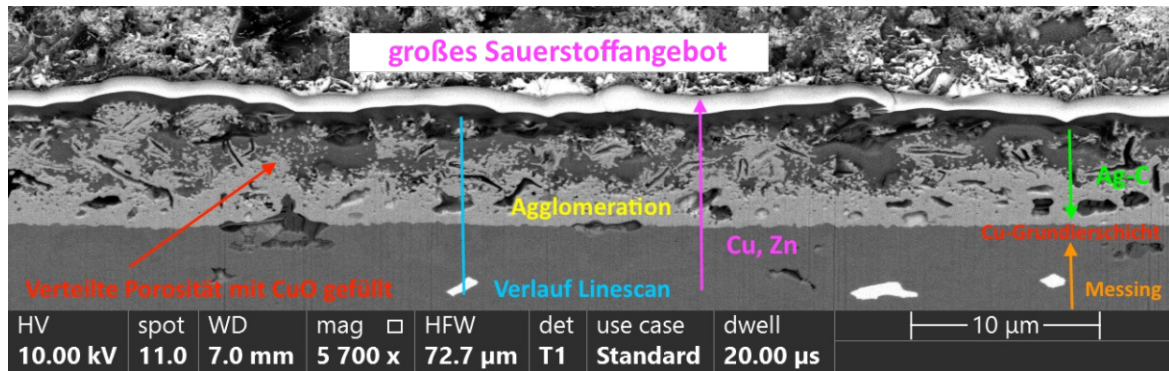


Abbildung 7.16: Ag-C ohne Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite, Cu-Diffusion dominiert [129]

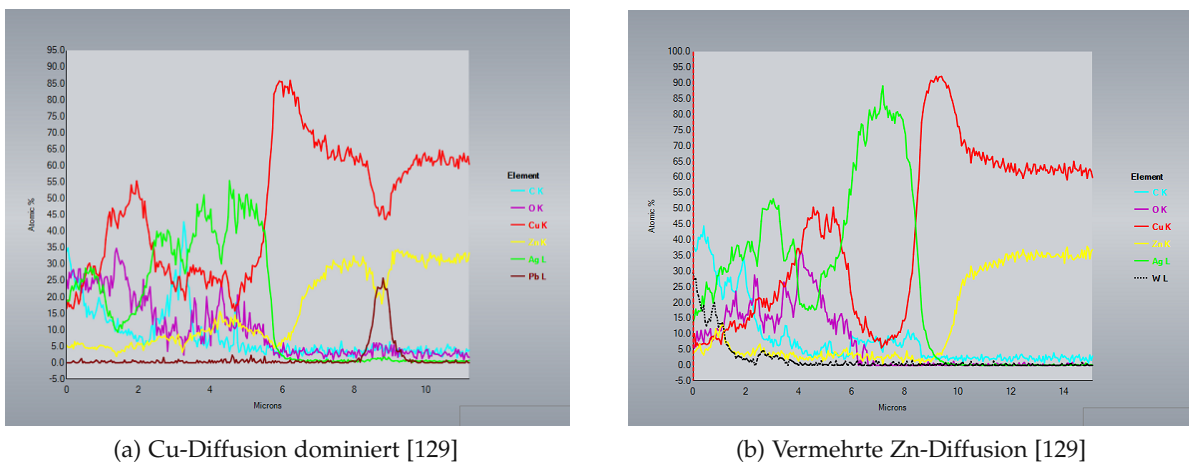


Abbildung 7.17: Vergleich Elementverläufe heller und dunkler Bereiche aus Abb. 6.2 Ag-C ohne Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite

Zn und in etwa 10 at% Cu befinden, während das Verhältnis in dunklen Bereichen 30 at% Cu zu nur 5 at% Zn ist. Bei Vergleich der beiden FIB-Schnitte (Abb. 7.13 und Abb. 7.16) fällt auf, dass die verteilte Porosität in hellen Bereichen (Abb. 7.13) in Oberflächennähe leer bleibt und die Schicht insgesamt weniger porös erscheint. Die eindiffundierenden Sauerstoffatome reagieren mittig in der Schicht mit den in Richtung Oberfläche diffundierenden Cu-Atomen. In Grenzflächennähe agglomerierte die verteilte Porosität während der Auslagerung zu einzelnen großen Poren. Abgesehen von diesen bildet sich eine durchgängige Ag-Schicht aus (vergleiche grüner Ag-Peak links neben dem roten Cu-Peak der Cu-Grundierung in Abb. 7.17 (b)). In Oberflächennähe, wo die verteilte Porosität leer bleibt, detektiert man vermehrt Zn, welches, im Gegensatz zu Cu, in Ag über das Volumen diffundieren kann. Die Cu-Atome werden durch die ebenfalls über die Korngrenzen diffundierenden Sauerstoffatome größtenteils bereits mittig in der Schicht gestoppt. In Bereichen dominanter Cu-Diffusion (Abb. 7.16) hingegen gibt es mehr und größere Poren

in Grenzflächennähe und die Zone, in der es zu Agglomeration kommt, ist größer. Demnach findet die Oxidation von Cu erst in Oberflächennähe statt und man detektiert dort vermehrt Kupferoxide. Vermutlich waren in stärker verfärbten Bereichen in Grenzflächennähe bereits nach der Abscheidung einzelne größere Poren vorhanden, welche während der Auslagerung auf Kosten kleinerer Poren weiter wuchsen, und die verteilte Porosität war eher in Oberflächennähe gegeben, während die Beschichtung in helleren Bereichen weniger porös war. Kleine Poren sind, weil die Oberfläche im Vergleich zum Volumen groß ist und wegen der starken Krümmung der Grenzflächen, thermodynamisch ungünstig, weshalb der Cu-Diffusionsstrom hineinfließt und es zur Auffüllung der Porosität mit Oxiden kommt.

Die Verteilung der bei der galvanischen Abscheidung entstandenen Porosität in der Schicht hat offenbar einen wesentlichen Einfluss auf das Diffusionsgeschehen. Sieht man sich den FIB-Schnitt vor der Auslagerung an (Ag-C ohne Ni – unbehandelt – Abb. 7.3) fällt auf, dass in der Nähe der Graphit-Dispersionen eine relativ dichte Schicht entsteht, während sie ansonsten sehr porös ist. Die Porosität hängt also direkt mit dem Einbau der Graphit-Dispersionen zusammen: Es kommt zu dendritischem Wachstum, einzelne Silber-„Äste“ wachsen zusammen und schließen Flüssigkeit ein – es entstehen Poren. Aufgrund dieser Beobachtung wurde der entsprechende Elektrolyt neu angesetzt. Durch Zugabe einer größeren Menge an Einebnern und Glanzbildnern sollten die Ag-C-Schichten nun weniger porös sein. Dies lässt auch eine Änderung des Diffusionsverhaltens erwarten. In den Elementmappings (Abb. 7.18) ist ebenfalls zu erkennen, dass poröse Bereiche mit Kupferoxiden aufgefüllt werden, während Zn eher in der Silberphase detektiert wird.

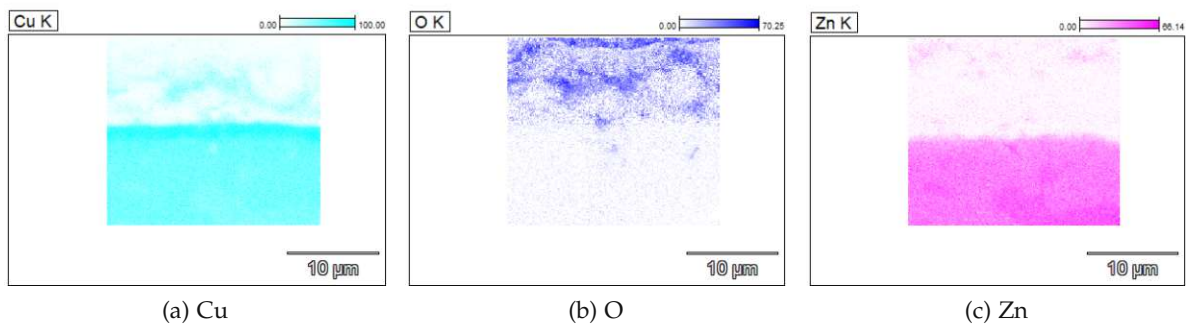


Abbildung 7.18: Ag-C ohne Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C [129]  
Elementmapping des FIB-Schnitts aus Abb. 7.13  
Exponierte Seite (hohes Sauerstoffangebot), Bereich mit Zn-Diffusion

## 7.5 Geringe Haftfestigkeit an der gefügten Seite von Ag mit Ni

Wie in Abbildung 5.8 gezeigt, war die Haftfestigkeit an der gefügten Seite (geringe Sauerstoffverfügbarkeit) von Ag mit Ni überraschenderweise schlechter als an der exponierten Seite. Die Haftfestigkeit von Ag auf Ni ist generell schlecht. An der exponierten Seite sorgte die Silbersulfidbildung für Schmierwirkung und begünstigte das Ausbleiben des Durchriebs in den Reibspuren, zumindest solange die Sulfidschicht selbst nicht durchgerieben war. Bei Betrachtung einer SE-Aufnahme (Abb. 7.19) der gefügten Seite einer Ag-Schicht mit Ni fallen an

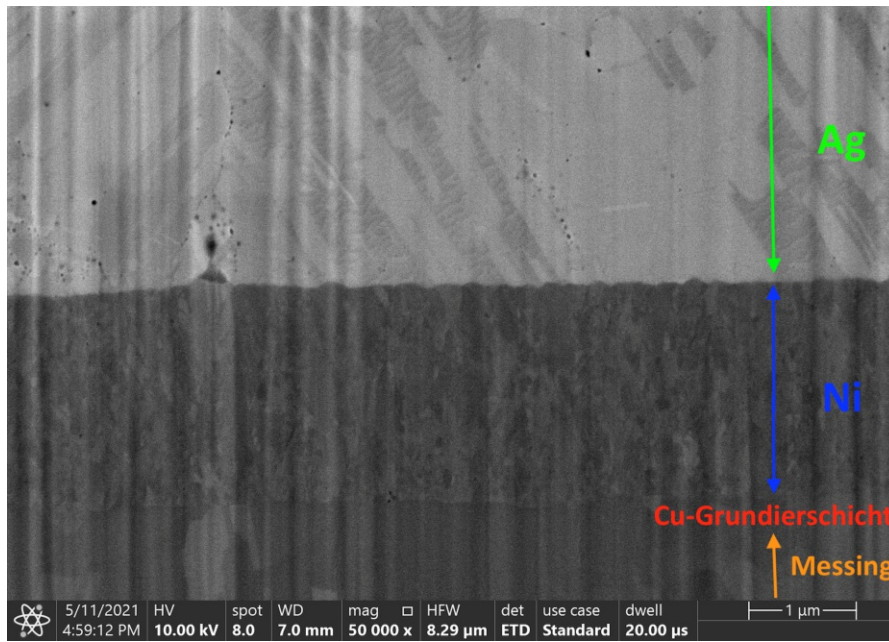
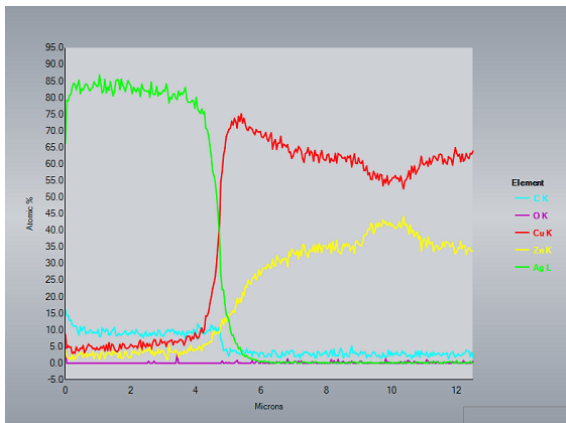
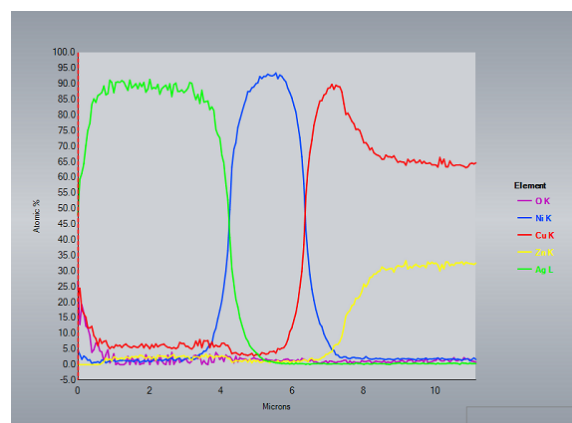


Abbildung 7.19: Ag mit Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C [129]  
Gefügte Seite (geringe Sauerstoffverfügbarkeit)

den Ag-Korngrenzen kleine Poren auf. Diese könnten wieder nach Rekombination von Wasserstoff, welcher bei der Abscheidung von Nickel in die Schicht eingebaut wurde, entstanden sein. Nach Okamoto et al. [73] tendiert Wasserstoff wegen des in Ag circa fünf Mal größeren Diffusionskoeffizienten als in Ni ( $D_{H/Ag} = 10 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s}$  zu  $D_{H/Ni} = 1,8 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s}$ ; 723-1200 K) dazu, in die Ag-Schicht zu diffundieren. Bei Ag/Sn/Ni (Abschnitt 7.1.4) dürfte die Sn-Schicht das verhindert haben und die H-Atome sammelten sich an der Grenzfläche Ag/Sn, wo sie unter Temperatureinfluss rekombinierten. Darüber hinaus ist im Elementverlauf der gefügten Seite (Abb. 7.20 (b)), im Gegensatz zur exponierten Seite von Ag mit Ni (Abb. 7.12 (d)) und im Gegensatz zu beiden Seiten von Ag ohne Ni (Abb. 7.12 (c) und Abb. 7.20 (a)) ein O-Signal vorhanden, welches ebenso zur schlechteren Haftung an der gefügten Seite beitragen könnte. Um eine definitive Aussage machen zu können, wie dieses Sauerstoffsignal zustande kommt,



(a) Ag ohne Ni [129]



(b) Ag mit Ni [129]

Abbildung 7.20: Elementverläufe der gefügten Seite nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C

warum an der exponierten Seite (Abb. 7.12 (d)) keines vorhanden ist sowie warum die Haftung an der exponierten Seite etwas besser ist, bedarf es weiterer Untersuchungen. Durch den Wasserstoffeinbau in die Ni-Schicht bei der galvanischen Abscheidung könnten Nickelhydride [128] oder Wasser nach der Reaktion  $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$  [102] entstehen (Sauerstoff ist nach Eindiffundieren über die Korngrenzen [11] oder durch die Dekomposition organischer Verunreinigungen [138] vorhanden). Außerdem könnte sich Wasser durch die Reduktion von Metalloxid in den metallischen Zustand (Reduktionsmittel molekularer Wasserstoff  $H_2$ ) nach der Reaktion  $MO + H_2 \rightarrow M + H_2O$  [146] (MO...Metalloxid, M...Metall) bilden. Bleibt noch die Frage nach den Unterschieden zwischen der exponierten und der gefügten Seite. Nach [147] kann beim Galvanisieren in die Beschichtung eingebauter Wasserstoff durch eine mehrstündige Wärmebehandlung zwischen  $190^\circ\text{C}$  und  $220^\circ\text{C}$  entfernt werden. Vielleicht konnte H während der Auslagerung an der exponierten Seite aufgrund des dort an der Oberfläche vorhandenen Sauerstoffangebots entweichen und an der gefügten Seite nicht.

## 7.6 Zusammenfassung der Beobachtungen zu Diffusion

### 7.6.1 Reinsilberschichten

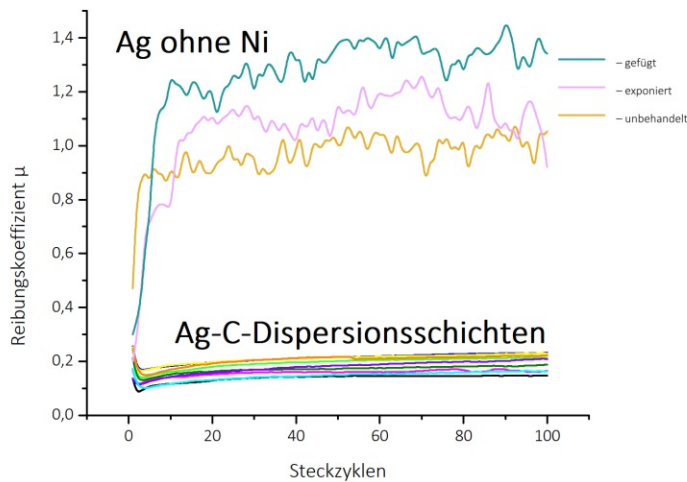


Abbildung 7.21: Reibungskoeffizienten

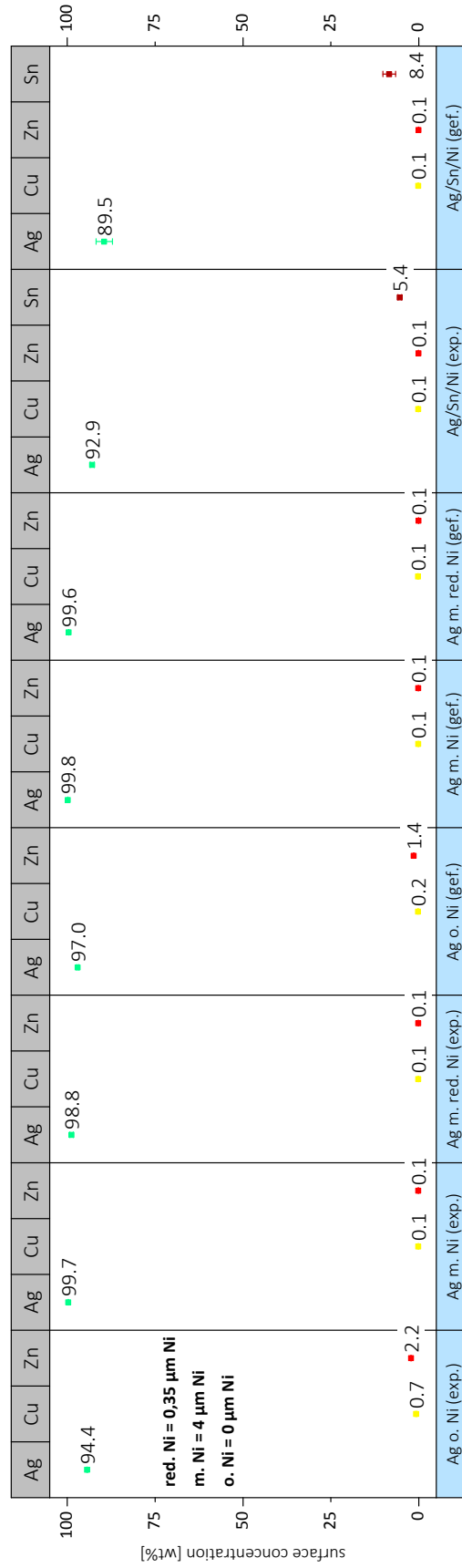
(Abschnitt 7.1.4) sowie durch asymmetrische Diffusion im System Ag-Ni kommen (siehe Abschnitt 3.5.3). Ebenso die Alterung durch Reibverschleiß wegen der hohen Reibungskoeffizienten der Reinsilberschichten problematisch – siehe Abbildung 7.21.

Bei Ag ohne Ni ist die Haftung besser, das Diffusionsgeschehen bleibt, abgesehen von leichter Zn-Diffusion (2,2 wt% Zn), niedrig. Auch hier ist der hohe Reibverschleiß problematisch. In Abbildung 7.21 ist der Reibungskoeffizient von Ag ohne Ni vor der Auslagerung (unbehandelt) sowie nach der Auslagerung (exponiert, gefügt) den Reibungskoeffizienten der Ag-C-Dispersionsschichten gegenübergestellt. Die Ag-C-Dispersionsschichten bestehen durch dauerhaft niedrige Reibungskoeffizienten  $\mu$  ( $0,1 < \mu < 0,25$ ) – im Neuzustand und gealtert. Sie sind damit den Reinsilberschichten im tribologischen Verhalten deutlich überlegen.

Zusammenfassend lässt sich das Diffusionsgeschehen bei Reinsilberschichten folgendermaßen beschreiben: Sobald eine Ni-Schicht vorhanden ist, werden Diffusionsprozesse des Grundmaterials komplett unterdrückt. Jedoch ist dann die Haftung – vor allem nach Temperatureinwirkung – schlecht. Ein Eindiffundieren von Sauerstoff in problematischem Ausmaß konnte bei den korngrenzenarmen Reinsilberschichten zwar nicht festgestellt werden, aber es dürfte zu Porenbildung nach Rekombination von bei der Abscheidung in die Ni-Schicht eingebautem Wasserstoff



Vergleich der Silberschichtsysteme **ohne (o.)**, **mit (m.)** und **mit reduzierter (m. red.) Nickelschicht** sowie des Schichtaufbaus Ag/Sn/Ni nach **1000h 180°C + 20h 250°C** hinsichtlich der an der Oberfläche der **gefügten (gef.)** und **exponierten (exp.)** Seite detektierten Konzentrationen



### 7.6.2 Ag-C-Dispersionsschichten

Die wichtigsten Beobachtungen, abgesehen von der bereits in Abschnitt 7.2 behandelten Sauerstoffdiffusion, welche zum Diffusionsgeschehen bei den feinkörnigen und poren- sowie grenzflächenreichen Ag-C-Dispersionsschichten gemacht wurden, sind in folgender Grafik (Abb. 7.22) zusammengefasst.

- 1. Spalte: Helle, weniger verfärbte Bereiche (grün eingekreist in Abb. 6.2) waren weniger porös (vergleiche Abb. 7.13) – dies resultierte in stark verminderter Cu-Diffusion (32 wt% Cu  $\rightarrow$  12,9 wt% Cu) bei leicht vermehrter Zn-Diffusion. In hellen Bereichen liegt der Anteil an Grundmaterial an der Oberfläche bei  $\frac{Cu+Zn}{Ag} = 25\%$ .  
Durch die Verminderung der Porosität kann man das Diffusionsgeschehen hemmen. Dazu wurde der Elektrolyt für Dispersionsschichten neu angesetzt.
- 2. Spalte: In stark verfärbten, dunklen Bereichen (rot eingekreist in Abb. 6.2) waren Porosität und Diffusionsgeschehen hoch (vergleiche Abb. 7.16). An der Oberfläche detektiert man 32 wt% Cu, der Anteil an Grundmaterial liegt bei  $\frac{Cu+Zn}{Ag} = 63\%$ .
- 3. Spalte: An der gefügten Seite war die Sauerstoffverfügbarkeit klein. Dadurch fällt die Senke für die Diffusion der Elemente des Grundmaterials weg und deren Diffusion bleibt beinahe aus. Das Diffusionsgeschehen ist so gering wie bei Schichten mit Ni-Diffusionssperrschicht.
- 4. Spalte: Die reduzierte Ni-Schicht mit  $0,35\ \mu\text{m}$  Ni funktioniert, jedoch verbessert sich die Haftungsproblematik nicht.

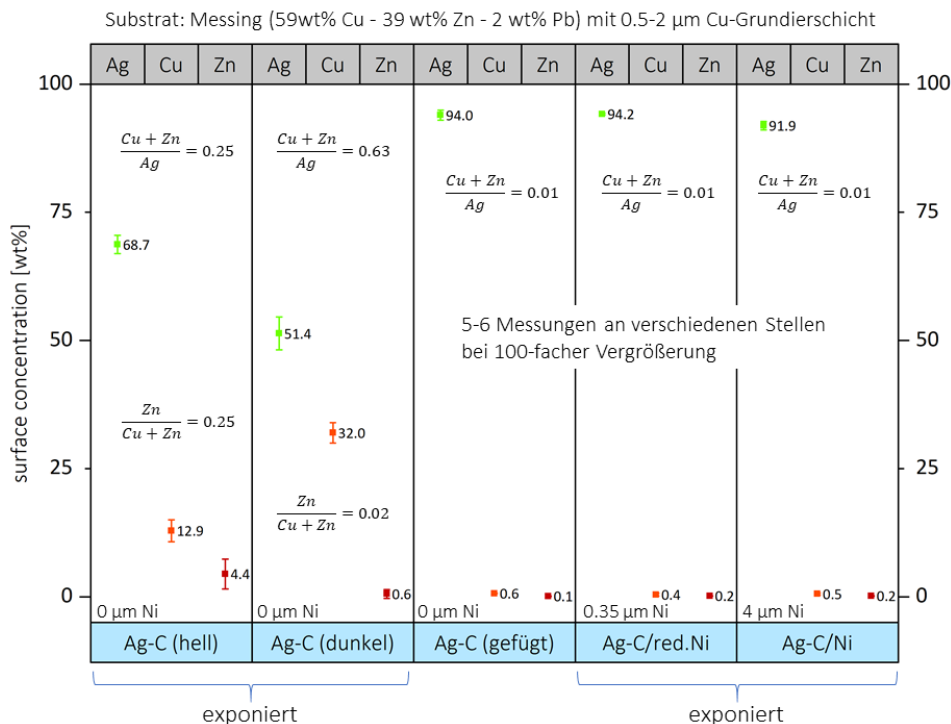


Abbildung 7.22: Oberflächenkonzentration (engl. surface concentration)



## 7.7 Weitere Ansätze zur Elimination der Ni-Diffusionssperrschicht

Da die Ni-Diffusionssperrschicht zwar die Diffusion des Grundmaterials erfolgreich unterdrückt, aber gleichzeitig, hinsichtlich der schlechten Haftfestigkeit der Ag- beziehungsweise der Ag-C-Schicht darauf, eine Schwachstelle im Schichtsystem darstellt, werden seit geraumer Zeit Anstrengungen unternommen, sie zu eliminieren oder die Haftung über Zwischenschichten und die Bildung intermetallischer Phasen zu verbessern. Letzteres wurde bei Ag/Sn/Ni (Abschnitt 5.0.2) versucht, jedoch ist es nicht einfach, die Zwischenschichten richtig einzustellen, so dass sich intermetallische Phasen bilden können. Neben dem spröden, meist keramischen Charakter sind vor allem die hohen elektrischen Widerstände intermetallischer Phasen problematisch. In vorliegender Arbeit verhinderte die Rekombination von Wasserstoff, welcher bei der galvanischen Abscheidung in die Ni-Schicht eingebaut wurde, an der Sn/Ni-Grenzfläche die Bildung der intermetallischen Phase (siehe Abschnitt 7.1.4).

Die zweite Möglichkeit ist, die Ni-Schicht einfach wegzulassen und Widerstandserhöhungen durch Bildung von oberflächlichen Oxiden nach Diffusion des Grundmaterials in Kauf zu nehmen. Diesbezüglich konnte an einer feinkörnigen, porösen Ag-C-Schicht gezeigt werden, dass sich die Kontaktwiderstandserhöhung in Grenzen hält. Bei 1 N Kontaktnormalkraft verdoppelte sich der Kontaktwiderstand nach Auslagerung für 1000 h 180°C + 20 h 250°C von  $R_K \approx 1 \text{ m}\Omega$  auf  $R_K \approx 2 \text{ m}\Omega$  – siehe Abbildung 6.10 (c) pinke Linie (starkes Diffusionsgeschehen) versus blaue Linie (Neuzustand). Auch Willing et al. [88] konnten bei einer Ag-Beschichtung auf Cu bei der maximalen Versuchstemperatur von 200°C für 4000 h keinen Widerstandsanstieg bemerken.

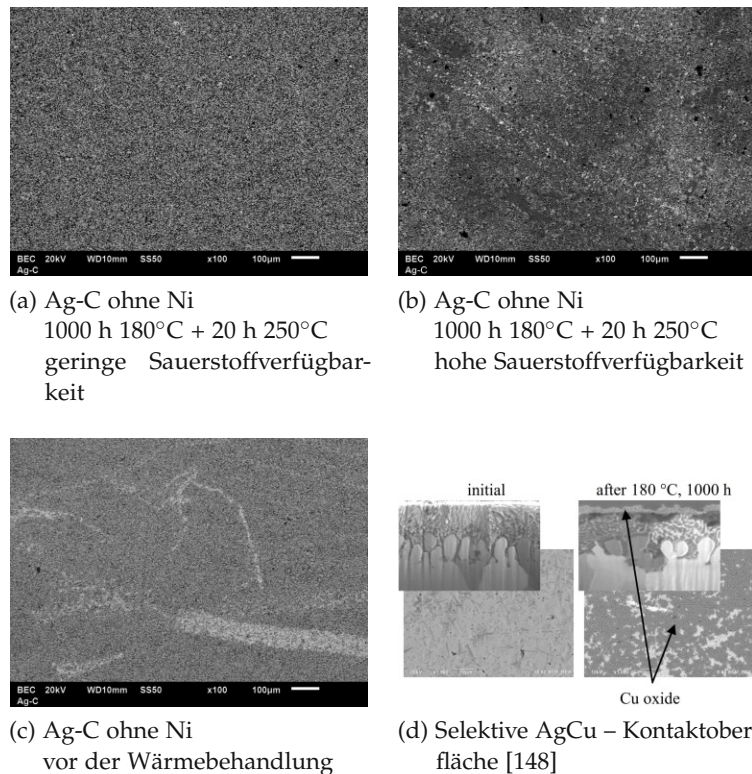


Abbildung 7.23: Einfluss der Sauerstoffverfügbarkeit

Darüber hinaus zeigen andere Neuentwicklungen, dass die Zukunft im Beherrschen der im Einsatztemperaturbereich auftretenden Diffusionsvorgänge über die veranschlagte Lebensdauer hinweg liegt – anstatt im Verhindern dieser. Vergleiche Greiner et al. [148] – Entwicklung einer selektiven AgCu-Kontaktbeschichtung (Abb. 7.23 (d)). Nach Auslagerung für 1000 h 180°C bildete sich auf dieser ein fleckiger Kupferoxidfilm. Jedoch sind die Kontaktflächen im gesteckten Zustand nicht so anfällig für Oxidation (siehe auch Willing et al. [89] – dort waren die Mikrokontakte nicht von Oxidation betroffen) und der Oxidfilm kann durch eine Wischbewegung leicht entfernt werden [148]. Außerdem werden im gesteckten Zustand Druckspannungen eingebracht, welche ebenfalls das Diffusionsgeschehen hemmen. Diese Beobachtung konnte bei der Auslagerung eingespannter Proben gemacht werden (nicht diskutiert). In Abbildung 7.23 ist die Oxidschichtbildung bei der selektiven AgCu-Kontaktfläche [148] jener des Ag-C-Systems gegenübergestellt. An der exponierten Seite mit hoher Sauerstoffverfügbarkeit bilden sich bei Ag-C ohne Ni nur stellenweise Oxide (Abb. 7.23 (b)), an der gefügten Seite mit geringer Sauerstoffverfügbarkeit ist gar nur eine leichte Verfärbung feststellbar (Abb. 7.23 (a)).

Da sich kein durchgängiger Oxidfilm bildet, ist die vorhandene Cu-Diffusion und Kupferoxidbildung weniger problematisch als angenommen. Wichtig ist es, das Diffusionsgeschehen im Einsatztemperaturbereich und dessen Auswirkungen zu kennen. Außerdem gibt es Verbesserungspotential, wodurch man das Diffusionsgeschehen noch deutlich reduzieren könnte. Für einen Ausblick siehe Kapitel 9.

## 8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse lassen sich in folgenden Aussagen zusammenfassen:

- Eine fehlende oder schwache Senke (Sauerstoffangebot) hemmt die Diffusion sauerstoffaffiner Elemente des Grundmaterials an die Oberfläche. Ist es möglich das Sauerstoffangebot in der Kontaktfläche gering zu halten, kann man das Diffusionsgeschehen effektiv reduzieren – vergleiche Abb. 7.14 und Abb. 7.15.
- Diffusion von Sauerstoff durch Reinsilberschichten (große Körner, nahezu porenfrei) ist im betrachteten Temperaturbereich (1000 h 180°C + 20 h 250°C) nicht feststellbar – siehe Abb. 7.12 (c, d). Bei den feinkörnigen und porenreichen Ag-C-Dispersionsschichten hingegen kommt es zu Sauerstoffdiffusion über den Korngrenzenmechanismus – Abb. 7.12 (a, b). Bei der Dispersionsschicht ohne Ni-Zwischenschicht wurden die eindiffundierenden Sauerstoffatome allerdings bereits in Oberflächennähe durch innere Oxidation von den über die Korngrenzen in Richtung Oberfläche diffundierenden Cu-Atomen gestoppt (Abb. 7.12 (a)). Das Ausmaß der Sauerstoffkorngrenzendiffusion hängt von der Anzahl der Diffusionspfade (Korngrenzen und Grenzflächen), der Aktivierungsenergie (Temperatur) und der vorhandenen Senke (Anzahl sauerstoffaffiner Elemente, Grad der Sauerstoffaffinität – vergleiche Spannungsreihe Abb. 3.12) ab.
- Die Ni-Zwischenschicht unterbindet zwar erfolgreich die Diffusion, insgesamt überwiegen durch die schlechte Haftung von Ag und Ag-C auf Ni aber die Nachteile. Eine reduzierte Ni-Schicht von 0,35  $\mu\text{m}$  verhindert ebenfalls die Diffusion von Cu und Zn. Diese verbessert zwar nicht die Haftung, aber den Kontaktwiderstand (Abb. 5.14). Wasserstoffeinbau bei Nickel und anschließende Rekombination zu molekularem Wasserstoff unter Temperatureinfluss führt zu Porenbildung, diese lagern sich bevorzugt an der Grenzfläche Ag/Ni an und tragen zur geringen Haftfestigkeit bei.
- Das Kornwachstum fällt bei Ag moderat aus (vergleiche Abb. 7.2 vor und Abb. 7.10 nach der Wärmebehandlung), bei Ag-C ist kein Kornwachstum feststellbar – Graphit stabilisiert die Kornstruktur [148]. Entfestigung durch sekundäre Rekristallisation kann wegen der vergleichsweise geringen Temperaturen, und weil keine Kaltverformung stattgefunden hat, ausgeschlossen werden.
- Beschleunigte Alterung simuliert nur bei Reinsilberschichten die ablaufenden Diffusionsprozesse in guter Näherung. Nicht aber, wenn die Korngrenzendiffusion dominiert wie bei den Ag-C-Dispersionsschichten.
- Überlast (20 h 250°C) wirkt sich nur bei Ag-C ohne Ni bei hoher Sauerstoffverfügbarkeit und bei Ag/Sn/Ni signifikant auf das Diffusionsgeschehen aus – vergleiche Abb. 6.3: Die an der Oberfläche detektierte Cu-Werte steigen von 15,8 wt% auf 22,3 wt% Cu.

## 9 Ausblick

Es hat sich gezeigt, dass insbesondere die Ag-C-Dispersionsschicht ohne Ni-Zwischenschicht aufgrund guter Haftfestigkeit und überlegener tribologischer Eigenschaften Potential hat. Der Cu-Diffusionsstrom in Richtung Oberfläche, welcher infolge der fehlenden Löslichkeit von Cu in Ag-C unter 260°C über den Korngrenzenmechanismus läuft, trifft auf eindiffundierende Sauerstoffatome. Es kommt zu innerer Oxidation [14], begünstigt durch die hohe Porosität. Die Sauerstoff- und Cu-Atome werden so in der Ag-C-Schicht fixiert [87]. Deswegen wird weder das Grundmaterial oxidiert, noch kommt es zur Bildung eines durchgängigen Kupferoxidfilms an der Oberfläche. Der Kontaktwiderstand steigt durch die innere Oxidation an der exponierten Seite mit hoher Sauerstoffverfügbarkeit von  $R_K \approx 1 \text{ m}\Omega$  auf  $R_K \approx 2 \text{ m}\Omega$  (Kontaktnormalkraft 1 N). An der gefügten Seite mit geringem Sauerstoffangebot liegt er höher, weil die Cu-Diffusion ausbleibt und in den Poren eingeschlossenes Gas in Richtung Grundmaterial diffundiert und dieses oxidiert.

Der Elektrolyt der Ag-C-Schichten wurde neu angesetzt, um die Porosität zu reduzieren. Dies sollte nicht nur die Oxidation der Grundierschicht durch geringeres Sauerstoffangebot in Form gasgefüllter Poren verhindern, sondern hat auch das Potential das Diffusionsgeschehen durch Reduktion des Grenzflächenanteils zu hemmen. Außerdem könnte man die Korngröße erhöhen, zumal Graphit die Kornstruktur stabilisiert [148] und die Korngröße bei Ag-C-Schichten ohnedies klein ist. Eine Reduktion des Korngrenzenanteils hätte eine Hemmung der Korngrenzendiffusionsprozesse von Sauerstoff und Kupfer zur Folge. Dies hat sich eindrucksvoll bei einer Reinsilberschicht ohne Ni-Zwischenschicht gezeigt. Wegen der großen Körner und dem Fehlen von Porosität kam es im betrachteten Temperaturbereich weder zum Eindiffundieren von Sauerstoff noch zu Cu-Diffusion an die Oberfläche. Lediglich eine leichte Zn-Diffusion fand statt, da Zn in Ag aufgrund der vorhandenen Löslichkeit über das Volumen diffundieren kann – 2,2 wt% Zn wurden an der Oberfläche detektiert.

Sollte die Elimination der Ni-Zwischenschicht bedingt durch bestehende Normen nicht möglich sein, empfiehlt es sich angesichts des besseren Kontaktverhaltens eine reduzierte Ni-Schicht (0,35  $\mu\text{m}$ ) aufzubringen und die Haftung wie Chinda et al. [87] durch das Aufbringen einer dünnen Cu-Schicht zwischen Ag und Ni zu verbessern. Dies gelang durch die Diffusion der Cu-Atome in die Ni-Schicht, außerdem fixierten in die Ag-Schicht diffundierende Cu-Atome eindiffundierende Sauerstoffatome in Oberflächennähe.

Darüber hinaus scheint es verheißungsvoll, bei Ag-C-Dispersionsschichten anstatt der Zwischenschicht aus Nickel, eine wenige Mikrometer starke, grobkörnige und porenfreie Reinsilberschicht aufzubringen. Es hat sich herausgestellt, dass diese die Korngrenzendiffusion von Sauerstoff und Kupfer erfolgreich unterbindet. Außerdem war die Haftung von Ag auf Cu bei großer und geringer Sauerstoffverfügbarkeit gut. Auch zwischen Ag-C und Ag erwartet man keine Haftungsprobleme. Zusätzlich könnte man das Diffusionsgeschehen durch konstruktive Lösungen mindern, welche das Sauerstoffangebot an der Kontaktfläche reduzieren.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzipieller Aufbau eines Steckverbinders [11] . . . . .	4
1.2	Buchse, Stift (Stecker) und Kontaktelement, Stromdichte J [12] . . . . .	5
1.3	Kontaktsysteme [13] . . . . .	5
1.4	Mikrostruktur der Kontaktfläche [14] . . . . .	6
1.5	Strombündelung im Einengungsbereich [11] . . . . .	6
1.6	Schnittdarstellung Daten- und Hochvolt-Steckverbinder [13] . . . . .	7
1.7	HVR 420 [1] . . . . .	7
1.8	Übersicht Rosenberger High-Voltage Connectors (1/2) [13] . . . . .	8
1.9	Übersicht Rosenberger High-Voltage Connectors (2/2) [13] . . . . .	9
1.10	Hochvoltnetz im Elektroauto [13] . . . . .	11
2.1	Anteil der Bindungstypen bei technisch wichtigen Werkstoffgruppen [24] . . . .	12
2.2	Aufbauprinzip der Atomorbitale . . . . .	13
2.3	Veranschaulichung der Metallbindung [30] . . . . .	14
2.4	Kovalente Bindung am Beispiel Germanium (Ge) [31] . . . . .	15
2.5	Kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur: (a) Einheitszelle als Kugelschnittmodell, (b) Einheitszelle mit reduzierter Atomdarstellung und (c) Einheitszelle in der Kristallstruktur [29] . . . . .	16
2.6	Verschiedene Stadien der Erstarrung eines polykristallinen Materials [29] . . . .	17
2.7	Löslichkeit in binären Systemen . . . . .	18
2.8	(a-e) G-x Kurven, (f) Phasen [38] . . . . .	19
2.9	Cu-Ni [29] . . . . .	20
2.10	Phasendiagramm Cu-Ag [29] Vollständige Löslichkeit im flüssigen, geringe Löslichkeit im festen Zustand . .	21
2.11	Phasendiagramm des binären Systems Ag-Ni [42] Keine Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustand . . . . .	22
2.12	Phasendiagramm des binären Systems Ag-C [43] . . . . .	23
2.13	Phasendiagramm des binären Systems C-Cu [43] . . . . .	23
2.14	Phasendiagramm des binären Systems C-Zn [43] . . . . .	24
2.15	Phasendiagramm des binären Systems Cu-Zn [44] . . . . .	24
2.16	Phasendiagramm des binären Systems Ag-Zn [45] . . . . .	25
2.17	Phasendiagramm des binären Systems Ag-Sn [46] . . . . .	26
2.18	Phasendiagramm des binären Systems Ni-Sn [47] . . . . .	27
2.19	Peritektikum [49] . . . . .	28
2.20	Cu-Zn: Einphasenfelder bunt, Zweiphasenfelder weiß [50] . . . . .	28

2.21	Substitutionsmischkristall (a) und interstitieller Mischkristall (b) – links jeweils Gittermodell, rechts Kugelmodell [51] . . . . .	29
2.22	Bergaufdiffusion [59] . . . . .	31
2.23	Bergabdiffusion [59] . . . . .	32
2.24	Gradient des chemischen Potentials [59] . . . . .	32
2.25	Diffusionspaar Cu-Ni im Ausgangszustand [29] . . . . .	33
2.26	Diffusionspaar Cu-Ni nach erfolgter Interdiffusion [29] . . . . .	33
2.27	Kirkendall-Experiment [61] . . . . .	34
2.28	Entstehung von Poren am Diffusionspaar Kupfer-Messing durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten [63] . . . . .	34
2.29	Diffusionspfade: a) Oberflächen- b) Volumen- c) Korngrenzendiffusion [64] . . . . .	35
2.30	Leerstellen- und Zwischengittermechanismus [62] . . . . .	35
2.31	Korngrenzen- und Volumendiffusion (engl. grain boundary and lattice diffusion) [67] . . . . .	36
2.32	Diffusionspfade von links nach rechts: A: Korngrenzen und Volumendiffusion, B: Diffusion in den Korngrenzen und deren Umgebung und C: nur Korngrenzendiffusion [65] . . . . .	37
3.1	Kupferbaum [11] . . . . .	38
3.2	Elektrochemische Metallabscheidung [52] . . . . .	39
3.3	Galvanische Schichtenstehung [52] . . . . .	40
3.4	Mechanische Verankerung [72] . . . . .	41
3.5	Reibverschleiß [76] . . . . .	42
3.6	Elektromigration [14] . . . . .	43
3.7	Interdiffusion [14] . . . . .	44
3.8	Oxidation [14] . . . . .	44
3.9	O (gelb) in Ag-Ni-Cu nach 500 h 200°C [86] . . . . .	48
3.10	(a) Einfluss der Kupferoxidbildung auf den Kontaktwiderstand (b) Kupferoxide auf Ag nach Auslagerung für 500 h bei 200°C . . . . .	50
3.11	Oxidation am Beispiel Aluminium (Al) [14] . . . . .	51
3.12	Elektrochemische Spannungsreihe, adaptiert von [14] . . . . .	52
3.13	Erholung und Rekristallisation [48] . . . . .	56
3.14	Erholung, Rekristallisation, Kornwachstum [48, 29] . . . . .	56
4.1	Probenanordnung im Ofen . . . . .	58
4.2	Skizze Probenanordnung . . . . .	59
4.3	Schliffherstellung . . . . .	59
4.4	Ag [118] . . . . .	60
4.5	(a) Anregungsbirne [118], (b) Entstehung von SE und BE [120] . . . . .	61
4.6	Prüfstand . . . . .	63
4.7	Kontaktierung . . . . .	63
5.1	Schichtaufbau Ag ohne, mit reduziert Ni und mit Ni . . . . .	65



5.2	Schichtaufbau Ag/Sn/Ni . . . . .	65
5.3	BE-Bilder der Oberfläche – Ag ohne Ni . . . . .	66
5.4	Ag ohne Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung . . . . .	67
5.5	Ag mit reduziert Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung . . . . .	69
5.6	Ag mit Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung . . . . .	71
5.7	Elementverläufe der Ag-Schichten (Abb. 5.1) aus den Schliffen (Abb. 4.3) Farbcode: Ag - grün, Cu - rot, Ni - blau, O - violett, Zn - gelb . . . . .	72
5.8	1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponiert: hohe Sauerstoffverfügbarkeit, gefügt: geringe Sauerstoffverfügbarkeit . . . . .	72
5.9	Reibspuren – Ag mit reduziert Ni – Schichtdurchrieb an der gefügten Seite . . . . .	73
5.10	Nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C: Variable Sn-Konzentration . . . . .	74
5.11	Elementverläufe Ag/Sn/Ni (Abb. 5.2) aus den Schliffen (Abb. 4.3) Farbcode: Ag - grün, Cu - rot, Ni - blau, O - violett, Sn - türkis, Zn - gelb . . . . .	74
5.12	Ag/Sn/Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung . . . . .	75
5.13	Reibungskoeffizienten $\mu$ der Silberschichtsysteme . . . . .	77
5.14	Kontaktwiderstand der Silberschichtsysteme . . . . .	78
6.1	Schichtaufbau Ag-C . . . . .	79
6.2	Ausbildung heller und dunkler Bereiche an der Oberfläche einer 1000 h 180°C + 20 h 250°C ausgelagerten Probe (Ag-C ohne Ni) . . . . .	80
6.3	Ag-C ohne Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung . . . . .	81
6.4	Reibspur Ag-C mit reduziert Ni – Schichtdurchrieb an der exponierten Seite . . . . .	82
6.5	Ag-C mit Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung . . . . .	83
6.6	Ag-C mit reduziert Ni – EDX-Analyse der Oberfläche nach der Auslagerung . . . . .	84
6.7	1000 h 180°C + 20 h 250°C, Sauerstoffangebot: gefügt-gering, exponiert-hoch . . . . .	85
6.8	Elementverläufe der Ag-C-Schichten nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C . . . . .	85
6.9	Reibungskoeffizient: Dispersionsschichten (a - c), Reinsilberschicht (d) . . . . .	86
6.10	Kontaktwiderstand der Schichtsysteme mit Graphit-Dispersion . . . . .	89
7.1	Schichtablösung (engl. peeling) bei Schichtsystemen mit Nickel . . . . .	90
7.2	SE-Bild – Ag ohne Ni – unbehandelt [129] . . . . .	91
7.3	SE-Bild – Ag-C ohne Ni – unbehandelt [129] . . . . .	91
7.4	Atomanordnung [133] . . . . .	93
7.5	Linke Spalte: Haftung beobachtet (engl. adhesion observed) Rechte Spalte: keine Haftung beobachtet [39] . . . . .	94
7.6	Ag/Sn/Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C [129] . . . . .	95
7.7	Porenbildung und Elementverlauf – Ag/Sn/Ni gefügt . . . . .	96
7.8	Delamination der Silberbeschichtung nach 1000 h 180°C [11] . . . . .	97
7.9	Ag-C mit Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite [129] Delamination zwischen Ag-C und Ni bereits im FIB-Schnitt erkennbar . . . . .	97
7.10	Ag ohne Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite [129] Kaum Sauerstoffdiffusion wegen der grobkörnigen Struktur . . . . .	98

7.11	Ag-C mit reduziert Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite [129] Wegen der hohen Korngrenzen- und Grenzflächendichte kommt es zum Eindiffundieren von Sauerstoff über den Korngrenzenmechanismus . . . . .	98
7.12	Elementverläufe nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C an der exponierten Seite (hohes Sauerstoffangebot) [129] . . . . .	99
7.13	Ag-C ohne Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite, vermehrte Zn-Diffusion [129] . . . . .	100
7.14	Ag-C ohne Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C – gefügte Seite [129] . . . . .	100
7.15	Ag-C ohne Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C – gefügte Seite [129] Korrespondierend zum FIB-Schnitt aus Abb. 7.14 . . . . .	101
7.16	Ag-C ohne Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite, Cu-Diffusion dominiert [129] . . . . .	102
7.17	Vergleich Elementverläufe heller und dunkler Bereiche aus Abb. 6.2 Ag-C ohne Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C – exponierte Seite . . . . .	102
7.18	Ag-C ohne Ni – 1000 h 180°C + 20 h 250°C [129] Elementmapping des FIB-Schnitts aus Abb. 7.13 Exponierte Seite (hohes Sauerstoffangebot), Bereich mit Zn-Diffusion . . . . .	103
7.19	Ag mit Ni nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C [129] Gefügte Seite (geringe Sauerstoffverfügbarkeit) . . . . .	104
7.20	Elementverläufe der gefügten Seite nach 1000 h 180°C + 20 h 250°C . . . . .	104
7.21	Reibungskoeffizienten . . . . .	105
7.22	Oberflächenkonzentration (engl. surface concentration) . . . . .	107
7.23	Einfluss der Sauerstoffverfügbarkeit . . . . .	108

## Tabellenverzeichnis

2.1	Elektronenkonfiguration . . . . .	12
2.2	Parameter der Elemente . . . . .	16
3.1	Diffusionskoeffizienten . . . . .	46
3.2	Korngrenzdiffusion im System Ag-Ni . . . . .	47
3.3	Sauerstoffdiffusion in Ag . . . . .	49
7.1	Ausdehnungskoeffizient . . . . .	92
7.2	Nearest-neighbor distance . . . . .	93

# Glossar

- Ag** Silber. iv, 51
- Ag mit Ni** Silber-Beschichtung mit Nickelzwichenschicht. 70
- Ag mit reduziert Ni** Silber-Beschichtung mit reduzierter Nickelzwichenschicht. 69, 114
- Ag ohne Ni** Silber-Beschichtung ohne Nickelzwichenschicht. 66
- Ag/Sn/Ni** Silber/Zinn/Nickel - Beschichtung. 73
- Ag-C** Silber-Graphit. 79
- Ag-C mit Ni** Silber-Graphit-Beschichtung mit Nickelzwichenschicht. 82
- Ag-C mit reduziert Ni** Silber-Graphit-Beschichtung mit reduzierter Nickelzwichenschicht. 84, 114
- Ag-C ohne Ni** Silber-Graphit-Beschichtung ohne Nickelzwichenschicht. 80
- Au** Gold. 50
- Auslagerung** Lagerung bei trockener Wärme im Ofen, Wärmebehandlung. 70
- BSE/BE** Rückstreuelektronen (backscattered electrons). 60
- C** Kohlenstoff, hier in Form von Graphit. 22, 35
- Cu** Kupfer. 51
- CuO** Kupferoxide. vii, 54
- EDX** Energiedispersive Röntgenspektroskopie. 58
- exponierte Seite** im Ofen außenliegend, hohe Sauerstoffverfügbarkeit. 59
- FIB** Focused Ion Beam. 58
- G** Gibbs-Energie. 19
- gefügt** gefügte, im Ofen einer weiteren Probe zugewandte Seite, geringe Sauerstoffverfügbarkeit. 74

- H** Wasserstoff. 35
- HVR** Das Hochvolt-Stecksystem von Rosenberger. vi, 7
- ICC** ion channeling contrast. 62
- ISE** ioneninduzierte Sekundärelektronen. 62
- kfz** kubisch flächenzentriert. 16
- Ni** Nickel. iv, 51
- NiO** Nickeloxide. vii, 53
- O** Sauerstoff. iv, 35
- PE** Primärelektronen. 60
- $R_E$  Engewiderstand. 6
- $R_F$  Fremdschichtwiderstand. 6
- $R_K$  Kontaktwiderstand. 6
- REM** Rasterelektronenmikroskop, Rasterelektronenmikroskopie. 50, 58
- RTEM** Rastertransmissionselektronenmikroskop,  
engl. scanning transmission electron microscope (STEM). 51
- S** Schwefel. 70
- SnO** Zinnoxide. viii, 55
- $T_m$  Schmelzpunkt. 23
- $z_{mAg}$  Eindringtiefe des Elektronenstrahls bei Silber. 60
- Zn** Zink. 24, 25
- ZnO** Zinkoxide. vii, 55

# Literatur

- [1] *Rosenberger Homepage*. aufgerufen 2021-05-05. URL: <https://www.rosenberger.com>.
- [2] I. Buresch und H. Schmidt. *Der Schlüssel zur richtigen Kombination: Die 3 Elemente Ag - Sn - Ni*. TE Connectivity GmbH. Symposium Connectors 2019 - VDE/VDI-Gesellschaft Mikroelektronik.
- [3] W. Zhang und H. Schmidt. *Galvanische Beschichtungen für Hochtemperaturanwendungen im Automobil*. DGO 7.Expertenworkshop, Berlin 2018.
- [4] I. Buresch. *Oberflächenbeschichtungen für Steckverbinderkontakte bei höheren Einsatztemperaturen*. TE Connectivity GmbH. 24. Fachtagung Albert Keil Kontaktseminar 2017, VDE Karlsruhe.
- [5] L. Spencer. „The diffusion of oxygen through silver“. In: *J. Chem. Soc., Trans.* 123 (0 1923), S. 2124–2128. DOI: 10.1039/CT9232302124. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/CT9232302124>.
- [6] C. Rehren, M. Muhler, X. Bao, R. Schlögl und G. Ertl. „The Interaction of Silver with Oxygen“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 174 (1991), S. 11–52.
- [7] „Diffusion of oxygen in silver“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60.7 (1999), S. 891–894. ISSN: 0022-3697. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00019-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00019-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369799000190>.
- [8] F. Larson und J. Miller. *A Time-temperature Relationship for Rupture and Creep Stresses*. 1952. URL: <https://books.google.at/books?id=4RKBoAEACAAJ>.
- [9] R. S. Mroczkowski, R. Jugy und A. Gerfer. *Trilogie der Steckverbinder : Applikationshandbuch zur optimierten Steckverbinderwahl ; Steckverbindergrundlagen und Designkriterien*. 1. Ausg.. Swiridoff, 2011. ISBN: 3899292006.
- [10] E. Vinaricky, K. Schröder und J. Weiser. *Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen: Grundlagen, Technologien, Prüfverfahren*. Springer Berlin Heidelberg, 2016. ISBN: 9783642454271. URL: <https://books.google.at/books?id=Fit6DAAAQBAJ>.
- [11] H. Endres. *Praxishandbuch Steckverbinder*. Ein Fachbuch von Elektronik Praxis. Vogel Business Media, 2018. ISBN: 9783834334145. URL: <https://books.google.de/books?id=VrLetwEACAAJ>.
- [12] T. Israel. *Verhalten von Hochstrom-Steckverbindungen mit Kontaktelementen bei kurzer Strombelastung*. Dissertation, TU Dresden, 2020. URL: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-730956>.



- [13] *High-Voltage Connector Systems - Automotive*. Rosenberger Hochfrequenztechnik GmbH Co. KG, 2019, aufgerufen 2021-03-03. URL: [https://www.rosenberger.com/0\\_documents/de/catalogs/ba\\_automotive/AUTO\\_HV\\_Catalog\\_2019.pdf](https://www.rosenberger.com/0_documents/de/catalogs/ba_automotive/AUTO_HV_Catalog_2019.pdf).
- [14] M. Oberst. *Einfluss von Sauerstoff auf die Alterung stromführender Bimetall-Verbindungen*. Dissertation, TU Dresden, 2020. ISBN: 978-3-86780-655-8. URL: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-740388>.
- [15] E. Bürkle und H. Wobbe. *Kombinationstechnologien auf Basis des Spritzgießverfahrens*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2016. ISBN: 9783446446083. URL: <https://books.google.at/books?id=MXdcCwAAQBAJ>.
- [16] E. Holm, J. Williamson und R. Holm. *Electric Contacts: Theory and Application*. Springer Berlin Heidelberg, 1999. ISBN: 9783540038757. URL: <https://books.google.at/books?id=RBwIAQAAIAAJ>.
- [17] D. Giancoli. *Physik: Lehr- und Übungsbuch*. Pearson Studium - Physik. Pearson Studium, 2010. ISBN: 9783868940237. URL: <https://books.google.at/books?id=b1If3HCpDy8C>.
- [18] P. Slade. *Electrical Contacts: Principles and Applications*. Electrical and Computer Engineering. Taylor & Francis, 1999. ISBN: 9780824719340. URL: <https://books.google.de/books?id=EkStW7v8VPkC>.
- [19] W. Zhang. „Silver Plating Technology Driving 200°C Automotive Apps“. In: (2015, aufgerufen 2021-06-06). URL: <https://www.dupont.com/electronic-materials/blogs/viewpoints/Silver-Plating-technology-driving-200-C-automotive-apps.html>.
- [20] E. Kudrak, J. Abys und V. Chinchankar. „A High Temperature Electrical Contact Finish for Automotive Applications“. In: *SAE Technical Papers* (Feb. 1996). DOI: 10.4271/960396.
- [21] I. Buresch. *Einsatz von Kontaktoberflächen bei hohen Temperaturen*. TE Connectivity GmbH. Symposium Connectors 2017 - VDE/VDI-Gesellschaft Mikroelektronik.
- [22] M. Gatzsche. *Elektrisch-thermisches Betriebs- und Langzeitverhalten hochstromtragfähiger Kontaktelemente*. Dissertation, TU Dresden, 2016. URL: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa-215450>.
- [23] P. Hofmann. *Einführung in die Festkörperphysik*. Lehrbuch Physik. Wiley, 2013. ISBN: 9783527674657. URL: <https://books.google.de/books?id=nR1AAQAAQBAJ>.
- [24] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783662222966. URL: <https://books.google.de/books?id=alwlBgAAQBAJ>.
- [25] A. Holleman und N. Wiberg. *Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*. De Gruyter, 2016. ISBN: 9783110495904. URL: <https://books.google.de/books?id=UQLcDQAAQBAJ>.
- [26] A. Jaeck. *Element Silber*. Internetchemie.Info GbR, Oldenburg, aufgerufen 2021-03-03. URL: <https://www.internetchemie.info/chemische-elemente/silber.php>.

- [27] *Energieschema des Atomorbitalmodells*. aufgerufen 2021-03-03. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Energieniveau#/media/Datei:Energieniveau.svg>.
- [28] *Besetzungsreihenfolge - Aufbauprinzip*. aufgerufen 2021-03-03. URL: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/95/Klechkovski\\_rule.svg/2000px-Klechkovski\\_rule.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/95/Klechkovski_rule.svg/2000px-Klechkovski_rule.svg.png).
- [29] W. Callister und D. Rethwisch. *Callister's Materials Science and Engineering*. John Wiley Sons, 2020. ISBN: 9781119453918. URL: <https://books.google.de/books?id=sE84zQEACAAJ>.
- [30] R. Dickerson und I. Geis. *Chemie: - eine lebendige und anschauliche Einführung*. Wiley, 1999. ISBN: 9783527298822. URL: <https://books.google.de/books?id=rrJQvgAACAAJ>.
- [31] H. Bargel, G. Schulze, P. Cardinal, H. Hilbrans, K. Hübner und G. Wurzel. *Werkstoffkunde*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783662109052. URL: <https://books.google.de/books?id=eas1BgAAQBAJ>.
- [32] G. Fasching. *Werkstoffe für die Elektrotechnik: Mikrophysik Struktur Eigenschaften*. Springer Vienna, 2013. ISBN: 9783709141557. URL: <https://books.google.de/books?id=i6i2BgAAQBAJ>.
- [33] T. Gerthsen. *Chemie für den Maschinenbau: Anorganische Chemie für Werkstoffe und Verfahren*. Chemie im Maschinenbau. Univ.-Verlag Karlsruhe, 2006. ISBN: 9783866440791. URL: <https://books.google.de/books?id=qLGL3CXpg5IC>.
- [34] R. Dickerson, H. Gray, M. Darensbourg und H. Sichtung. *Prinzipien der Chemie*. De Gruyter, 2011. ISBN: 9783110854879. URL: <https://books.google.de/books?id=2WXJ0pxfNrwC>.
- [35] K. Kopitzki und P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Lehrbuch Physik. Vieweg+Teubner Verlag, 2007. ISBN: 9783835101449. URL: <https://books.google.de/books?id=1-fSmiUr0CAC>.
- [36] *Introduction to Solid State Physics*. Wiley India Pvt. Limited, 2007. ISBN: 9788126510450. URL: [https://books.google.at/books?id=F9Qu5c%5C\\_hUaUC](https://books.google.at/books?id=F9Qu5c%5C_hUaUC).
- [37] aufgerufen 2021-03-03. URL: <https://www.tec-science.com/de/werkstofftechnik/legierungen/legierungstypen/>.
- [38] G. Schulze. *Metallphysik: Ein Lehrbuch*. Springer Vienna, 2013. ISBN: 9783709132753. URL: <https://books.google.de/books?id=nC-1BgAAQBAJ>.
- [39] D. Keller. „Adhesion Between Solid Metals“. In: *Wear* 6 (Sep. 1963), S. 353–365. DOI: 10.1016/0043-1648(63)90203-5.
- [40] C. Schmuck. *Chemie für Mediziner*. Med - Medizin. Pearson Studium, 2008. ISBN: 9783827372864. URL: <https://books.google.de/books?id=s76-PUA1-08C>.
- [41] G. Rau und R. Ströbel. *Die Metalle: Werkstoffkunde mit ihren chemischen und physikalischen Grundlagen*. Dental-Labor-Fachbuchreihe. Verlag Neuer Merkur, 1999. ISBN: 9783929360448. URL: <https://books.google.de/books?id=xaHPprDnu4wC>.

- [42] V. Vykoukal, F. Zelenka, J. Buršik, T. Káňa, A. Kroupa und J. Pinkas. „Thermal properties of Ag@Ni core-shell nanoparticles“. In: *Calphad* 69 (Juni 2020), S. 101741. DOI: 10.1016/j.calphad.2020.101741.
- [43] *SGTE - SGTE 2017 Alloy Phase Diagrams*. Scientific Group ThermoData Europe (SGTE), aufgerufen 2021-03-03. URL: [https://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/SGTE2017/SGTE2017\\_Figs.htm](https://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/SGTE2017/SGTE2017_Figs.htm).
- [44] T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian und L. Kacprzak. *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd Edition. ASM International, 1990. ISBN: 978-0-87170-403-0.
- [45] *Ag-Zn Phasendiagramm*. Shuanglin Chen, aufgerufen 2021-03-03. URL: <https://shuanglinchen.com/assets/PhaseDiagrams/Ag/Ag-Zn.jpg>.
- [46] *Ag-Sn Phasendiagramm*. Shuanglin Chen, aufgerufen 2021-03-03. URL: <https://shuanglinchen.com/assets/PhaseDiagrams/Ag/Ag-Sn.jpg>.
- [47] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K. W. Richter, U. Saeed, M. Kauffman, P. Roussel und H. Ipser. *Intermetallics* 15. 2007.
- [48] P. H. Mayrhofer. *Werkstoffkunde metallischer Werkstoffe*. Skriptum, TU Wien, 2018.
- [49] *Peritektikum*. aufgerufen 2021-03-03. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Peritektikum#/media/Datei:Peritektikum.svg>.
- [50] M. Ashby. *Cu-Zn Phasendiagramm*. Granta Teaching Resources, aufgerufen 2021-03-03. URL: [https://www.grantadesign.com/download/pdf/edupack2015/Teach\\_Yourself\\_Phase\\_Diagrams\\_and\\_Phase\\_Transformations.pdf](https://www.grantadesign.com/download/pdf/edupack2015/Teach_Yourself_Phase_Diagrams_and_Phase_Transformations.pdf).
- [51] F. Hahn. *Werkstofftechnik-Praktikum: Werkstoffe prüfen und verstehen*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2015. ISBN: 9783446444942. URL: <https://books.google.de/books?id=i07aBgAAQBAJ>.
- [52] N. Kanani. *Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2020. ISBN: 9783446465336. URL: <https://books.google.de/books?id=hnrtDwAAQBAJ>.
- [53] A. Einstein. „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“. In: *Annalen der Physik* 322.8 (1905), S. 549–560. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19053220806>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19053220806>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19053220806>.
- [54] S. Renisch. *Zur Diffusion adsorbierter Teilchen auf Einkristalloberflaechen: Dynamische Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop*. Dissertation, FU Berlin, 1999. URL: <http://webdoc.sub.gwdg.de/ebook/diss/2003/fu-berlin/1999/52/index.html>.
- [55] W. Gale und T. Totemeier, Hrsg. *13 - Diffusion in metals*. Eighth Edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2004, S. 13-1-13-120. ISBN: 978-0-7506-7509-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-075067509-3/50016-6>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750675093500166>.

- [56] G. Gottstein. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*. Springer Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783642366031. URL: <https://books.google.de/books?id=Nb81BAAAQBAJ>.
- [57] W. Jost und K. Hauffe. *Diffusion : Methoden der Messung und Auswertung. Mit 38 Tabellen*. ger. 2., neu bearb. u. erw. Aufl.. Fortschritte der physikalischen Chemie. Darmstadt: Steinkopff, 1972. ISBN: 3798503400.
- [58] G. I. Teneva-Kosseva. *Oxidschichtbildung und Materialprobleme metallischer Werkstoffe bei Verbrennungsprozessen mit Heizöl EL*. Dissertation, RWTH Aachen, 2005. URL: <http://publications.rwth-aachen.de/record/60785>.
- [59] *Bergauf- und Berabdiffusion*. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, aufgerufen 2021-03-03. URL: [https://www.dlr.de/mp/Portaldata/22/Resources//7\\_Diffusion.pdf](https://www.dlr.de/mp/Portaldata/22/Resources//7_Diffusion.pdf).
- [60] H. B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatics 2nd ed*. New York, NY: Wiley, 1985. ISBN: 978-0-471-86256-7.
- [61] *Kirkendall-Experiment*. aufgerufen 2021-03-03. URL: <https://lp.uni-goettingen.de/get/bigimage/7116>.
- [62] G. Lauth und J. Kowalczyk. *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. Springer Berlin Heidelberg, 2015. ISBN: 9783662470183. URL: <https://books.google.at/books?id=VwycGgAAQBAJ>.
- [63] *Kirkendall-Effekt*. aufgerufen 2021-03-03. URL: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Gif\\_bilder/FK\\_Chemie/kirkendall.png](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Gif_bilder/FK_Chemie/kirkendall.png).
- [64] J. Neumann-Zdralek. *Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Fresnoitbildung in Bariumtitanatkeramik*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1999. URL: <https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/99/00H019/>.
- [65] H. Magnusson und K. Frisk. *Self-diffusion and impurity diffusion of hydrogen, oxygen, sulphur and phosphorus in copper*. Swedish Nuclear Fuel und Waste Management, 2013, aufgerufen 2021-03-03. URL: <https://www.skb.se/publikation/2477839/TR-13-24.pdf>.
- [66] R. Bürgel, H. Maier und T. Niendorf. *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*. Praxis : Werkstofftechnik. Vieweg+Teubner Verlag, 2011. ISBN: 9783834899071. URL: <https://books.google.at/books?id=nmoiBAAAQBAJ>.
- [67] A. Paul. *The Kirkendall Effect in Solid State Diffusion*. PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 2004. URL: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2004/Kirkendall.Aloke.pdf>.
- [68] R. Balluffi und J. Bkakeky. „Special aspects of diffusion in thin films“. In: *Thin Solid Films* 25.2 (1975), S. 363–392. ISSN: 0040-6090. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(75\)90056-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(75)90056-5). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609075900565>.

- [69] R. Haefer. *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie: Teil I: Beschichtungen von Oberflächen*. WFT Werkstoff-Forschung und -Technik. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783642828355. URL: <https://books.google.at/books?id=DAqkBgAAQBAJ>.
- [70] L. G. Harrison. „Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides“. In: *Trans. Faraday Soc.* 57 (0 1961), S. 1191–1199. DOI: 10.1039/TF9615701191. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9615701191>.
- [71] W. Wittich, K. Butter und R. Suchentrunk. „Haftfestigkeitsuntersuchungen an galvanischen Niederschlägen“. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 8.1 (1977), S. 16–21. DOI: <https://doi.org/10.1002/mawe.19770080106>.
- [72] K. Richter, D. Faßhauer und I. Handreg. *Handbuch Oberflächentechnik*. SGS Institut Fresenius GmbH, 1999, aufgerufen 2021-05-05. URL: [https://www.institut-fresenius.de/files/filestore/89/sgs\\_handbuch\\_oberflaechentechnik.pdf](https://www.institut-fresenius.de/files/filestore/89/sgs_handbuch_oberflaechentechnik.pdf).
- [73] N. Okamoto, F. Wang und T. Watanabe. „The Adhesion of Electrodeposited Copper, Nickel and Silver Films on Copper, Nickel and Silver Substrates“. In: *Materials Transactions - MATER TRANS* 45 (Dez. 2004), S. 3330–3333. DOI: 10.2320/matertrans.45.3330.
- [74] J. Unruh. *Lehrbuch für Galvaniseure und Verfahrensmechaniker für Beschichtungstechnik*. Lehrbuchreihe Galvanotechnik. Leuze, 2004. ISBN: 9783874801898. URL: <https://books.google.de/books?id=KVn9AAAACAAJ>.
- [75] M. Braunovic, N. Myshkin und V. Konchits. *Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology*. Electrical and Computer Engineering. CRC Press, 2017. ISBN: 9780849391088. URL: <https://books.google.at/books?id=YTjMBQAAQBAJ>.
- [76] S. Schlegel. *Stromführende Verbindungen und Leiterwerkstoffe der Elektroenergietechnik*. Habilitation, TU Dresden, 2019. URL: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-377383>.
- [77] N. Lücke. *Zum Langzeitverhalten elektrischer Steckverbindungen mit Kupfer-Beryllium-Kontaktlamellen*. TUDpress Verlag d. Wissenschaften GmbH, 2014. ISBN: 9783944331751. URL: <https://books.google.at/books?id=qaCuoQEACAAJ>.
- [78] H. Czichos, K. Habig, J. Celis, R. Cowan, K. Gerschwiler, A. Fischer, E. Santner und M. Woydt. *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. Vieweg+Teubner Verlag, 2010. ISBN: 9783834800176. URL: <https://books.google.at/books?id=M027fNahUEsC>.
- [79] S. Schlegel. *Langzeitverhalten von Schraubenverbindungen mit Stromschienen aus Reinkupfer in der Elektroenergietechnik unter besonderer Berücksichtigung der Temperatur*. Dissertation, TU Dresden, 2011. URL: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa-226290>.
- [80] T. Fuhrmann. *Kontakt- und Langzeitverhalten von stromführenden Schraubenverbindungen mit vernickelten und versilberten Leitern aus Aluminiumwerkstoffen*. Dissertation, TU Dresden, 2020. URL: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-708911>.



- [81] J. Aronstein und T. Hare. „AC and DC electromigration failure of aluminum contact junctions“. In: *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on* 28 (Jan. 2006), S. 701–709. DOI: 10.1109/TCAPT.2005.859676.
- [82] S. Pfeifer. *Einfluss intermetallischer Phasen der Systeme Al-Cu und Al-Ag auf den Widerstand stromtragender Verbindungen im Temperaturbereich von 90 °C bis 200 °C*. Dissertation, TU Dresden, 2015. URL: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa-211232>.
- [83] R. Revie. *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. Wiley, 2008. ISBN: 9780470277256. URL: <https://books.google.at/books?id=HJHMhOgrEiwC>.
- [84] A. Bukaluk. „AES depth profile studies of interdiffusion in the AgCu bilayer and multilayer thin films“. In: *physica status solidi (a)* 118.1 (1990), S. 99–107. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2211180111>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.2211180111>.
- [85] C. Minkwitz, C. Herzig, B. B. Straumal und W. Gust. „Radiotracer Diffusion of Ni and Ag in Ag and Ni Grain Boundaries and Oriented Ag/Ni Interphase Boundaries“. In: *Intergranular and Interphase Boundaries in Materials III*. Bd. 294. Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, Nov. 1998, S. 541–544. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.294-296.541.
- [86] K. Kubota, K. Nakaya, T. Tamagawa, H. Mori, T. Nishimura, T. Isobe, Y. Ito, T. Shimada und T. Kondo. „The effect of the nickel underplate on the heat resisting properties of silver plated copper alloy contacts“. In: Sep. 2017, S. 139–144. DOI: 10.1109/HOLM.2017.8088076.
- [87] A. Chinda und O. Yoshioka. „Effect of Copper Strike Plating on Adhesion of Interface between Silver and Nickel Plating after Thermal Treatment“. In: *Journal of the Surface Finishing Society of Japan* 45.1 (1994), S. 78–81. DOI: 10.4139/sfj.45.78.
- [88] H. Willing und S. Pfeifer. *Auswirkung von Oxiden innerhalb galvanischer Beschichtungen auf die Zuverlässigkeit und das Langzeitverhalten elektrischer Verbindungen der Energietechnik - Schlussbericht zu IGF-Vorhaben Nr. AiF17860BG*. Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie e.V., 2017.
- [89] H. Willing, S. Pfeifer, M. Oberst, R. Freudenberger, S. Schlegel und S. Großmann. „Einfluss von Oxiden innerhalb galvanischer Beschichtungen auf elektrische Verbindungen“. In: *Galvanotechnik* 109 (Juli 2018), S. 1339–1351.
- [90] „Boltzmann-Konstante“. In: (aufgerufen 2021-06-06). URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Boltzmann-Konstante>.
- [91] „Avogadro-Konstante“. In: (aufgerufen 2021-06-06). URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Avogadro-Konstante>.
- [92] K. Suzuki, S. Kano, M. Kajihara, N. Kurokawa und K. Sakamoto. „Reactive Diffusion between Ag and Sn at Solid State Temperatures“. In: *MATERIALS TRANSACTIONS* 46.5 (2005), S. 969–973. DOI: 10.2320/matertrans.46.969.



- [93] *Nickel as an Undercoating*. Brush Performance Alloys, 2011, aufgerufen 2021-03-03. URL: <https://materion.com/-/media/files/alloy/newsletters/technical-tidbits/issue-no-36---nickel-as-an-undercoating.pdf>.
- [94] M. Myers. „Overview of the Use of Silver in Connector Applications“. In: (2009, aufgerufen 2021-03-03), Technical Paper, Tyco Electronics. URL: [www.advancedplatingtech.com/wp-content/uploads/2013/10/Use-of-Silver-in-Connector-Applications-M-Myers.pdf](http://www.advancedplatingtech.com/wp-content/uploads/2013/10/Use-of-Silver-in-Connector-Applications-M-Myers.pdf).
- [95] K. Kubota, K. Nakaya, T. Tamagawa, H. Mori, T. Nishimura, T. Isobe, Y. Ito, T. Shimada und T. Kondo. „The effect of the nickel underplate on the heat resisting properties of silver plated copper alloy contacts“. English. In: *Electrical Contacts, Proceedings of the Annual Holm Conference on Electrical Contacts*. 2017, S. 139–144. URL: [www.scopus.com](http://www.scopus.com).
- [96] M. Myers. „The Performance Implications of Silver As a Contact Finish in Traditionally Gold Finished Contact Applications“. In: *Electrical Contacts, Proceedings of the Annual Holm Conference on Electrical Contacts* (Sep. 2009). DOI: 10.1109/HOLM.2009.5284382.
- [97] M. Cohen, B. Averbach und K.-I. Hirano. „Diffusion of iron, cobalt and nickel in silver“. In: *Acta Metallurgica* 11 (Mai 1963), S. 463–466. DOI: 10.1016/0001-6160(63)90172-X.
- [98] D. Duhl, K.-I. Hirano und M. Cohen. „Diffusion of iron, cobalt and nickel in gold“. In: *Acta Metallurgica* 11 (Jan. 1963), S. 1–6. DOI: 10.1016/0001-6160(63)90119-6.
- [99] L. H. „Diffusion barriers for gold plated copper - The influence of atomic radius“. In: *Gold Bulletin* 8 (Juni 1975). DOI: 10.1007/BF03215066.
- [100] A. Khanna. *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*. CASTI Corrosion Series. ASM International, 2002. ISBN: 9780871707628. URL: <https://books.google.at/books?id=1Bs9AJNUQwwC>.
- [101] K. Lawless. „The Oxidation of Metals“. In: *Reports on Progress in Physics* 37 (Feb. 2001), S. 231. DOI: 10.1088/0034-4885/37/2/002.
- [102] P. Kurzweil und P. Scheipers. *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. Viewegs Fachbücher der Technik. Vieweg, 2005. ISBN: 9783528646097. URL: <https://books.google.de/books?id=AZbSxUgQhqcC>.
- [103] C. Wagner. „Formation of Composite Scales Consisting of Oxides of Different Metals“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 103.11 (1956), S. 627. DOI: 10.1149/1.2430176. URL: <https://doi.org/10.1149/1.2430176>.
- [104] C. M. Brandt. *Oxidation und epitaktische Oxidation von Nickel und Nickellegierungen*. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 2002. URL: <https://d-nb.info/966154002/34>.
- [105] H. Sato, T. Minami, S. Takata und T. Yamada. „Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering“. In: *Thin Solid Films* 236.1 (1993), S. 27–31. ISSN: 0040-6090. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90636-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90636-4). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609093906364>.

- [106] G. Samsonov. *The Oxide Handbook*. IFI Data Base Library. Springer US, 2013. ISBN: 9781475716153. URL: <https://books.google.at/books?id=nUK8oAEACAAJ>.
- [107] K. Hauffe. *Oxydation von Metallen und Metallegierungen*. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN: 9783642491436. URL: <https://books.google.at/books?id=zWnroAEACAAJ>.
- [108] R. Wiesinger, I. Martina, C. Kleber und M. Schreiner. „Influence of relative humidity and ozone on atmospheric silver corrosion“. In: *Corrosion Science* 77 (2013), S. 69–76. ISSN: 0010-938X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.028>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X13003387>.
- [109] D. Burge, J. Bennett, R. Peck und H. Bennett. „Growth of surface films on silver“. In: *Surface Science* 16 (1969), S. 303–320. ISSN: 0039-6028. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90026-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90026-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602869900260>.
- [110] S. Dreier, N. Luecke und S. Grossmann. „Long Term Behavior of Electrical Contacts with Crossed Rods under Various Environmental Conditions“. In: (2014), S. 1–6.
- [111] T. K. Roy, D. Sanyal, D. Bhowmick und A. Chakrabarti. „Temperature dependent resistivity study on zinc oxide and the role of defects“. In: *Materials Science in Semiconductor Processing* 16.2 (2013), S. 332–336. ISSN: 1369-8001. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.09.018>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800112002168>.
- [112] C. Jagadish und S. Pearton. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*. Elsevier Science, 2011. ISBN: 9780080464039. URL: <https://books.google.at/books?id=-MUOKEiZYQC>.
- [113] H. Okamoto. „OSn (Oxygen-Tin)“. In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion - J PHASE EQUILIB DIFFUS* 27 (Apr. 2006), S. 202–202. DOI: 10.1007/s11669-006-0063-6.
- [114] W. E. Boggs, P. S. Trozzo und G. E. Pellissier. „The Oxidation of Tin“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 108.1 (1961), S. 13. DOI: 10.1149/1.2428003. URL: <https://doi.org/10.1149/1.2428003>.
- [115] W. Guo, L. Fu, Y. Zhang, K. Zhang, L. Y. Liang, Z. M. Liu, H. T. Cao und X. Q. Pan. „Microstructure, optical, and electrical properties of p-type SnO thin films“. In: *Applied Physics Letters* 96.4 (2010), S. 042113. DOI: 10.1063/1.3277153.
- [116] „Kaltverschweißen von Silber“. In: (aufgerufen 2021-06-06). URL: [https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2020/10/27\\_imo\\_silber\\_10j2020/27\\_imo\\_silber\\_10j2020.php](https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2020/10/27_imo_silber_10j2020/27_imo_silber_10j2020.php).
- [117] H. Malissa, F. Hecht und M. Zacherl. *Elektronenstrahl-Mikroanalyse: Band 4: Elektronenstrahl-Mikroanalyse*. Handbuch der Mikrochemischen Methoden. Springer Vienna, 2013. ISBN: 9783709179376. URL: <https://books.google.at/books?id=h6unBgAAQBAJ>.
- [118] *Energy table for EDS analysis*. Jeol GmbH, aufgerufen 2021-06-06. URL: <https://jeol.com>.

- [119] P. Echlin, C. Fiori, J. Goldstein, D. Joy und D. Newbury. *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer US, 2013. ISBN: 9781475790276. URL: <https://books.google.at/books?id=BonSBwAAQBAJ>.
- [120] *Einführung in die Elektronenmikroskopie*. Center for Microscopy und Image Analysis - Universität Zürich, aufgerufen 2021-06-06. URL: <https://nanoscience.ch/wp-content/uploads/sites/8/2017/08/eminstrumentation.pdf>.
- [121] J. Bauch und R. Rosenkranz. *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*. Springer Berlin Heidelberg, 2017. ISBN: 9783662539521. URL: <https://books.google.at/books?id=LStIDgAAQBAJ>.
- [122] *Dual Beam Focused Ion Beam zur 3D Materialcharakterisierung*. USTEM TU Wien, aufgerufen 2021-06-06. URL: [https://www.ustem.tuwien.ac.at/geraeteausstattung/fei\\_quanta\\_200\\_3d\\_dbfib/](https://www.ustem.tuwien.ac.at/geraeteausstattung/fei_quanta_200_3d_dbfib/).
- [123] J. R. Michael. „Focused Ion Beam applications in the SEM Laboratory.“ In: (Feb. 2020). URL: <https://www.osti.gov/biblio/1618028>.
- [124] W. Nelson. *Accelerated Testing: Statistical Models, Test Plans, and Data Analysis*. Wiley Series in Probability and Statistics. Wiley, 2009. ISBN: 9780470317471. URL: <https://books.google.at/books?id=Dk85hUWrhp8C>.
- [125] A. Bukaluk, M. Rozwadowski und R. Siuda. „Preliminary results on Cu diffusion through grain boundaries of thin ion-plated AgSn films“. In: *Surface Science* 200.2 (1988), S. 381–385. ISSN: 0039-6028. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90541-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90541-9). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602888905419>.
- [126] R. Arnet, A.-K. Egetenmeyer, H. Kappl und H. Willing. „Silberdispersionsschichten mit selbstschmierenden Eigenschaften“. In: *Galvanotechnik* 139 (Jan. 2021), S. 1901–1911.
- [127] M. Oberst, T. Israel, C. Hildmann, S. Schlegel, A.-K. Egetenmeyer, H. Kappl und H. Willing. „Elektrische und tribologische Eigenschaften von Silber-Dispersionsschichten für die Anwendung in Steckverbindungen“. In: 8. Symposium Connectors - Elektrische und optische Verbindungstechnik 2021, VDE/VDI-Gesellschaft Mikroelektronik, Mikrosystem- und Feinwerktechnik (GMM), März 2021.
- [128] P. C. Borbe, F. Erdmann-Jesnitzer und W. Schoebel. „Untersuchungen zu Bildung und Zerfall von Nickelhydrid“. In: *International Journal of Materials Research* 71.4 (1980), S. 227–230. DOI: [doi:10.1515/ijmr-1980-710404](https://doi.org/10.1515/ijmr-1980-710404). URL: <https://doi.org/10.1515/ijmr-1980-710404>.
- [129] A. Steiger-Thirsfeld. „Universitären Serviceeinrichtung für Transmissionselektronenmikroskopie der Technischen Universität Wien, Österreich“. In: *TU Wien* (2021).
- [130] „Ausdehnungskoeffizient“. In: (aufgerufen 2021-06-06). URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Ausdehnungskoeffizient>.
- [131] R. Kaltofen und J. Ziemann. *Tabellenbuch Chemie*. Edition Harri Deutsch. Deutsch, 1998. ISBN: 9783808556627. URL: <https://books.google.at/books?id=ydwQngEACAAJ>.

- [132] R. Cahn und P. Haasen. *Physical Metallurgy*. Physical Metallurgy Bd. 1. Elsevier Science, 1996. ISBN: 9780080538945. URL: <https://books.google.at/books?id=IuEq0S4s00wC>.
- [133] T. Iwasaki und H. Miura. „Molecular dynamics analysis of adhesion strength of interfaces between thin films“. In: *Journal of Materials Research* 16 (2001), S. 1789–1794.
- [134] T. Iwasaki. „Molecular dynamics study of adhesion strength and diffusion at interfaces between interconnect materials and underlay materials“. In: *Computational Mechanics* 25 (Feb. 2000), S. 78–86. DOI: 10.1007/s004660050017.
- [135] C. Günther, J. Vrijmoeth, R. Q. Hwang und R. J. Behm. „Strain Relaxation in Hexagonally Close-Packed Metal-Metal Interfaces“. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (5 Jan. 1995), S. 754–757. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.754. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.754>.
- [136] T. Iwasaki. „Molecular Dynamics Study on the Effect of Lattice Mismatch on Adhesion Strength between Organic Materials and Metals“. In: *Journal of The Society of Materials Science, Japan* 58 (2009), S. 257–261.
- [137] B. Cappi. „Optimierte Zinnbeschichtung für erhöhte Anwendungstemperaturen“. In: 8. Symposium Connectors - Elektrische und optische Verbindungstechnik 2021, VDE/VDI-Gesellschaft Mikroelektronik, Mikrosystem- und Feinwerktechnik (GMM), März 2021.
- [138] L. Yin und P. Borgesen. „On the root cause of Kirkendall voiding in Cu<sub>3</sub>Sn“. In: *Journal of Materials Research* 26 (Feb. 2011), S. 455. DOI: 10.1557/jmr.2010.47.
- [139] S. Zheng, S. Shao, J. Zhang, Y. Wang, M. Demkowicz, I. Beyerlein und N. Mara. „Adhesion of voids to bimetal interfaces with non-uniform energies“. In: *Scientific Reports* 5 (Okt. 2015), S. 15428. DOI: 10.1038/srep15428.
- [140] H. Oettel und H. Schumann. *Metallografie: mit einer Einführung in die Keramografie*. Wiley-VCH-Verlag, 2011. ISBN: 9783527322572. URL: <https://books.google.at/books?id=FukdUcgDRUcC>.
- [141] Y. Fukai, M. Mizutani, S. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura und T. Watanabe. „Superabundant vacancy–hydrogen clusters in electrodeposited Ni and Cu“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 356 (Aug. 2003), S. 270–273. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01270-7.
- [142] H. Kaesche. *Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*. Klassiker der Technik. Springer Berlin Heidelberg, 2011. ISBN: 9783642184277. URL: <https://books.google.at/books?id=9B-SvwEACAAJ>.
- [143] E. Wendler-Kalsch. *Grundlagen und Mechanismen der Wasserstoffinduzierten Korrosion metallischer Werkstoffe in D. Kuron (Ed.): Wasserstoff und Korrosion, Band 2*. Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000.
- [144] E. Wendler-Kalsch und H. Gräfen. *Korrosionsschadenkunde*. Klassiker der Technik. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN: 9783642304316. URL: <https://books.google.at/books?id=4X0jBgAAQBAJ>.

- [145] A. Pfund-et-al. „Einfluss von Alterungs-, Herstellungs- und Nachbehandlungsprozessen auf die galvanische Beschichtbarkeit von Zinkdruckguss“. In: *Galvanotechnik* (Mai 2020), S. 860–871.
- [146] Homepage. *Reduktion von Metalloxid durch Wasserstoff*. Foundry Technologies Engineering GmbH, FTE, aufgerufen 2021-10-10. URL: <https://www.giessereilexikon.com/giesserei-lexikon/Encyclopedia/show/wasserstoffporositaet-539/?cHash=2fa7d689d2bb17adde19dedac3acce86>.
- [147] Artikel. *Removing Hydrogen*. Industrial Metallurgists, LLC, aufgerufen 2021-10-10. URL: <https://www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement-steel/>.
- [148] F. Greiner, S. Sachs, H. Schmidt, M. Myers, M. Leidner, W. Stabroth und F. Ostendorf. „Hochbeständige, physikalisch abgeschiedene Kontaktoberfläche auf Silberbasis für die Anwendung in Buchsenkontakten“. In: 8. Symposium Connectors - Elektrische und optische Verbindungstechnik 2021, VDE/VDI-Gesellschaft Mikroelektronik, Mikrosystem- und Feinwerktechnik (GMM), März 2021.