

# Neuer Silber-Palladium-Elektrolyt für elektrische Kontakte

Von Friedrich Talgner<sup>1</sup>, Uwe Manz<sup>1</sup>, Sascha Berger<sup>1</sup>, Bernd Weyhmüller<sup>1</sup> und Alexander Pfund<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Umicore Galvanotechnik GmbH, Schwäbisch Gmünd

<sup>2</sup> Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie, Schwäbisch Gmünd

*Der Beitrag stellt einen neuen, cyanidfreien Silber-Palladium-Elektrolyten bevorzugt für Steckverbinder-Anwendungen in der Elektronikindustrie vor. Hochgeschwindigkeitsabscheidung, selektive Abscheidung auf Bandanlagen sowie die Eignung des Elektrolyten als Ersatz für Hartgold werden diskutiert.*

*Edelmetalle sind für viele Anwendungen in der elektrischen Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) wichtig. Edelmetallschichten garantieren eine sichere Kontaktierung bei sehr zuverlässiger Übertragung der elektrischen Signale und Daten. Sie sind daher nicht einfach zu ersetzen. Solche Steckverbinder- und AVT-Anwendungen werden in der Automobil-, Telekommunikations-, Medizin- und IT-Industrie genutzt. Bisher dient hauptsächlich Gold als Kontaktwerkstoff. Aufgrund des stark steigenden Goldpreises werden alternative, günstigere Werkstoffe wie Palladium und/oder Silber sowie deren Legierungen immer interessanter. Bisher waren Silber-Palladium-Legierungen bei der galvanischen Beschichtung nicht gebräuchlich, obwohl ihre Anwendung als elektrischer Kontaktwerkstoff bereits seit Jahrzehnten beschrieben wird. Zudem werden Silber und seine Legierungen meistens aus cyanidhaltigen Elektrolyten abgeschieden. Aus Umweltschutz- und Sicherheitsgründen wird seit einigen Jahren angestrebt, Cyanide zu reduzieren oder vollständig darauf zu verzichten.*

*The paper presents a new silver palladium electrolyte, preferably for connectors in the electronics industry. High-speed deposition, selective deposition on reel-to-reel lines and the suitability of the electrolyte as a replacement for hard gold are discussed.*

*Precious metals are for many applications in electronics packaging (EP) important. Precious metal layers ensure a safe contacting with highly reliable transmission of the electrical signals and data. They are therefore not easy to replace. Such connector and EP applications are used in the automotive, telecommunications, medical and IT industry.*

*Until now, mainly gold serves as contact material. Due to the sharp rise in gold price, alternatives, cheaper materials such as palladium and/or silver and its alloys are becoming more and more interesting.*

*Previously, silver-palladium alloys have not yet been common in electroplating, although its use as an electrical contact material has been described for decades. In addition, silver and its alloys are usually deposited from cyanide electrolytes. For environmental and safety reasons it is sought for several years to reduce cyanide or completely abstain from it.*

## 1 Einleitung

Elektrische Kontakte sind in vielen Anwendungen wichtig. Insbesondere in Schwachstrom-Applikationen werden Edelmetalle wie Gold, Palladium oder Palladium-Nickel als Kontaktoberfläche verwendet. Aufgrund des beträchtlichen Preisanstiegs bei diesen Metallen gibt es eine intensive Suche nach anderen Materialien. Silber und seine Legierungen gelten als mögliche Alternativen.

### 1.1 Überblick

Silber sowie seine physikalischen und chemischen Eigenschaften als Kontaktwerkstoff sind sehr gut beschrieben [1]. Silber ist in Hochleistungssteckverbindern und bei der Übertragung von Hochstrom weit verbreitet. Die Industrie setzt Reinsilberüberzüge als Endsicht auf Steckverbindern mit höherer Normalkraft für gering beanspruchte Schwachstrom- und Signalanwendungen ein [2]. Für diese

Anwendungen ist eine hohe Normalkontaktkraft von Bedeutung, damit Anlaufschichten auf der Silberoberfläche zerstört werden und ein sicherer Kontakt gewährleistet wird [3]. Weitere Nachteile von reinem Silber – außer dem Anlaufen – sind seine geringe Härte, die Neigung zum Kaltverschweißen und die Tendenz zur Materialwanderung. Dies hat zur Entwicklung von Silberlegierungswerkstoffen wie Silber-Kupfer und Silber-Nickel (feinkörniges Silber) mit erhöhter Härte geführt, wobei Legierungen mit Palladium, Zink oder Aluminium eine deutlich bessere Anlaufbeständigkeit zeigen [1]. Seitdem haben Silber-Palladium-Legierungen in der Industrie Akzeptanz gefunden.

### 1.2 Silber-Palladium als Kontaktwerkstoff

Die meisten Silber-Palladium-Kontaktwerkstoffe werden als Guss- oder Knetlegierungen hergestellt. Für Anwendungen auf Relaiskontakten ist ein Palladiumgehalt zwischen 30 % und 50 % Palladium üblich. Silber-Palladium (mit ca. 40 % Pd) weist eine gute Anlaufbeständigkeit in schwefelhaltiger Atmosphäre sowie eine ordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Materialwanderung auf. Es zeigt auch eine verbesserte Zuverlässigkeit gegen Materialabbrand [4]. Dennoch kann der Palladiumgehalt auch zu einem erhöhten Kontaktwiderstand führen. Um die Tendenz

zum Aufbau störender Schichtstoffschichten zu vermeiden, kann eine zusätzliche Goldschicht als Endoberfläche aufgebracht werden [5].

### 1.3 Elektrolytische Abscheidung von Silber-Palladium

Die Galvanotechnik ermöglicht es, Edelmetallkosten einzusparen, indem man auf unedlen Grundmaterialien eine dünne, galvanische Schicht oder ein Schichtsystem wie Hartgold oder Palladium-Nickel mit Goldflash aufbringt. Insbesondere deshalb werden galvanische Beschichtungen gerne verwendet. Das Zustandsdiagramm von Silber-Palladium zeigt eine lückenlose Mischkristallbildung. Sie deutet darauf hin, dass thermodynamisch jedes Silber-Palladium-Mischverhältnis in der abgeschiedenen Schicht erzielt werden kann (Abb. 1). Grundsätzlich sollten sich somit die geforderten Legierungszusammensetzungen auch galvanotechnisch herstellen lassen.

In der Literatur finden sich mehrere Veröffentlichungen zu galvanisch abgeschiedenem Silber-Palladium. Bisher konnte jedoch kein kommerziell verfügbares Elektrolytsystem etabliert werden. Im Vergleich zu Rein-Palladium mit Hartgoldflash bietet Silber-Palladium (50 % Pd) mit Hartgoldflash vergleichbare oder sogar bessere Ergebnisse im Hinblick auf Abrieb- und Korrosionsbeständigkeit [7].

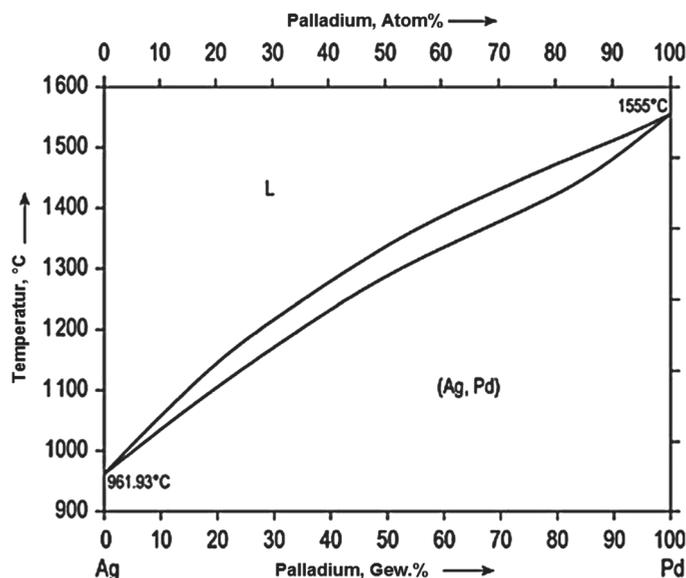


Abb. 1: Zustandsdiagramm Silber-Palladium [6]

Insbesondere die mechanischen Eigenschaften dieser galvanischen Schichten zeigen vielversprechende Ergebnisse analog den Guss- und Knetlegierungswerkstoffen.

## 2 Silber-Palladium-Elektrolyte

### 2.1 Spezifikationen

Für die Entwicklung des neuen Elektrolytsystems wurden vorab detaillierte Kundenanforderungen und -wünsche spezifiziert, um künftige Markterfordernisse zu erfüllen.

#### 2.1.1 Elektrolytspezifikation

Da die meisten Steckverbinder in Bandanlagen beschichtet werden, sollte der Elektrolyt folgende Anforderungen erfüllen:

- Kompatibel mit verschiedenen Strömungsbedingungen in der Anlage
- Bei erhöhten Temperaturen einsetzbar
- Tolerantes Langzeitverhalten
- Hohe Stromdichten und Abscheidungsgeschwindigkeiten sollen möglich sein
- Gleichbleibendes Legierungsverhältnis im gesamten Stromdichtearbeitsbereich

#### 2.1.2 Schichtspezifikation

Die Spezifikation der abgeschiedenen Schicht wurde im Wesentlichen durch die OEM-Empfehlungen und

Anforderungen bestimmt und in einer Wunschliste an eine verbesserte Silber-Endschicht zusammengefasst. Zu diesen Eigenschaften gehören:

- Höhere und langzeitstabile Härte
- Geringe Steckkraft
- Längere Lebensdauer
- Verbesserte Anlaufbeständigkeit

Dies gilt jeweils – gemäß dem Stand der Technik – im Vergleich zu galvanischen Silberüberzügen.

### 2.2 Elektrolytcharakteristik

#### 2.2.1 Legierungsverhältnis

Für Leistungsfähigkeit des Prozesses und Zuverlässigkeit der Überzüge ist das Legierungsverhältnis ein zentraler Parameter. In Vorversuchen lag die angestrebte Zusammensetzung zwischen 10 % und 20 % Palladium. Bei weiteren Versuchen stellte sich heraus, dass ein Silber-Palladium-Verhältnis von 90:10 die gewünschten Schichteigenschaften gut erfüllt.

Die Bedingungen der Hochgeschwindigkeitsabscheidung wurden in einer Durchflusszelle im Labormaßstab (Jetlab) simuliert. Das neue Elektrolytsystem hatte eine homogene Legierungszusammensetzung von ca. 90 % Silber im gesamten Stromdichtearbeitsbereich. Abscheidungsrate und -geschwindigkeit zeigen einen stabil linearen Zusammenhang (Abb. 2).

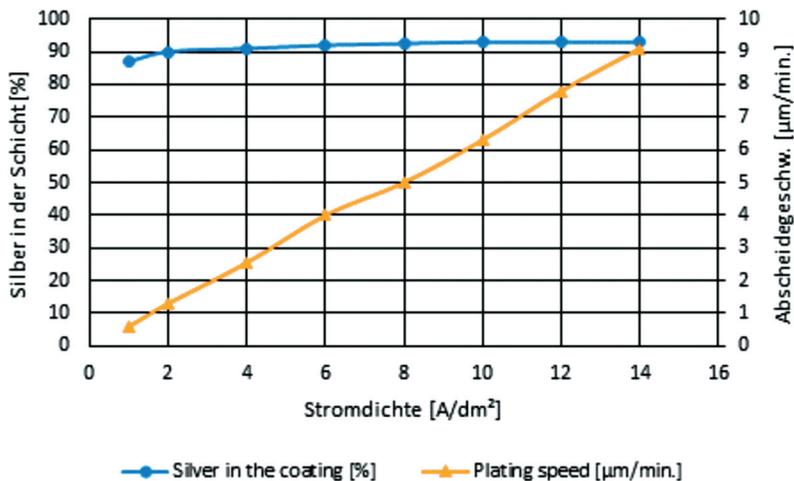


Abb. 2: Einfluss der Stromdichte auf den Silbergehalt in der Schicht und die Abscheidungs-geschwindigkeit

### 2.2.2 Design of Experiment

Design of Experiment (DoE) ist eine Methode, um Versuchspläne aufzustellen und Ergebnisse statistisch auszuwerten. Durch Variation wesentlicher Parameter (Faktoren) wie z. B. Metall- und Glanzzusatzkonzentration, Temperatur oder Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten, lässt sich deren Einfluss auf die Ergebnisse systematisch bestimmen. DoE ist ein ideales Hilfsmittel, um nicht nur die Haupteinflussfaktoren, sondern auch Wechselwirkungen herauszuarbeiten. Zur Analyse und Darstellung der Daten wurde die Software „Design Expert“ (Stat-Ease, Inc.) eingesetzt. Wie aus *Abbildung 3* ersichtlich ist, hängt der Palladiumanteil in der Legierung – insbesondere im Bereich niedriger Silberkonzentrationen – stark vom Glanzzusatzgehalt im Elektrolyten ab. Im Gegensatz dazu beeinflusst der Silbergehalt die Legierungszusammensetzung nur zu einem gewissen Grad, bevorzugt bei einer hohen Glanzzusatzkonzentration.

*Abbildung 4* zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Legierungszusammensetzung, insbesondere bei mittleren und hohen Glanzzusatzgehalten.

Mit DoE ließen sich für dieses Elektrolytsystem die optimalen Werte der Konzentrationen und Parameter für den industriellen Einsatz bestimmen. Die Daten erlauben es, den Elektrolyt schnell an die jeweiligen Kundenanforderungen anzupassen, wie z. B. eine

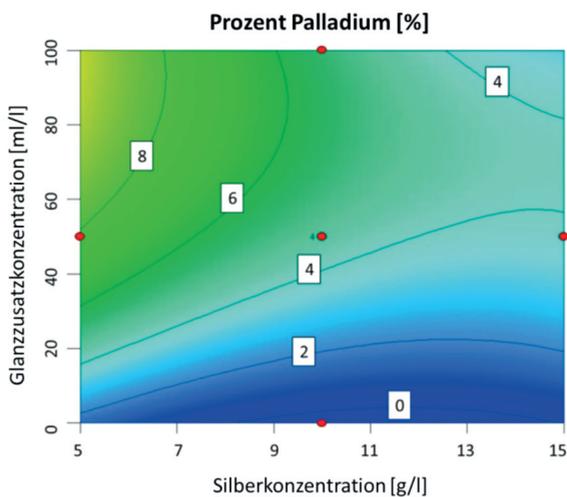


Abb. 3: Palladiumgehalt (%) in der Legierung in Abhängigkeit von Silber- und Glanzzusatzgehalt

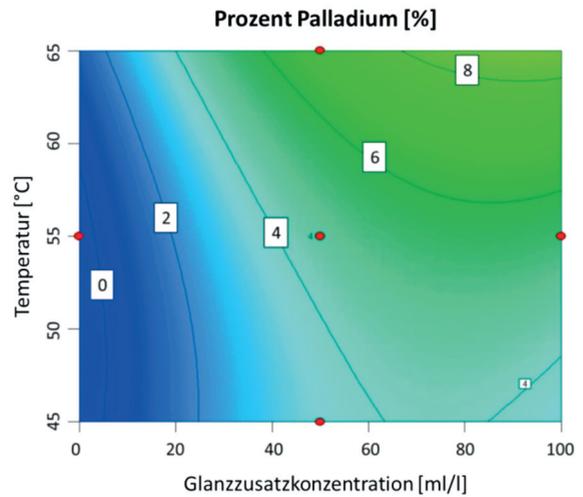


Abb. 4: Palladiumgehalt (%) der Legierung in Abhängigkeit von Glanzzusatzgehalt und Temperatur

gleichbleibende Legierungszusammensetzung, ein breiteres Stromdichtefenster oder eine optimierte Abscheidegeschwindigkeit.

### 2.3 Härte

Die Härtemessung erfolgte mit einem universellen, nanomechanischen Härtetester (UNAT, Asmec/Zwick). Die vorgestellten Ergebnisse entsprechen der Vickershärte in HV [GPa/mm<sup>2</sup>].

Die Werte der Überzüge schwanken zwischen 240 und 280 HV. *Tabelle 1* zeigt die Ergebnisse für die Silber-Palladium-Legierung im Vergleich zu Silber und Hartgold.

Tab. 1: Vickershärte verschiedener Überzüge (wie abgeschieden)

	Silber-Palladium	Silber	Hartgold (AuCo)
HV	240–280	80–125	140–190

Nach der Wärmebehandlung (150 °C/1000 h) zeigten die Silber-Palladium-Legierungsüberzüge leicht erhöhte Werte von etwa 320 HV (*Abb. 5*).

Mit steigendem Silbergehalt in der Schicht verringert sich die Härte leicht. Sie zeigt jedoch auch einen Anstieg nach Wärmeauslagerung.

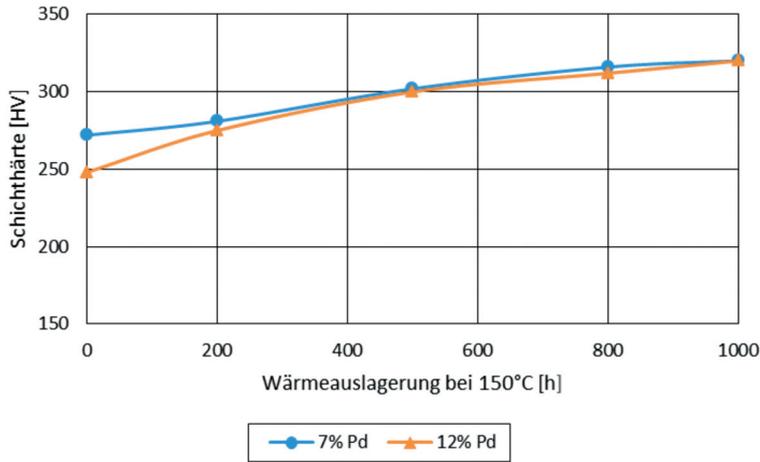


Abb. 5: Einfluss der Wärmeauslagerung bei 150 °C/1000 h auf die Vickershärtigkeit

#### 2.4 Abriebbeständigkeit

Abriebbeständigkeit und Reibungskoeffizient (COF) der Silber-Palladium-Legierung sind vergleichbar mit den Werten von Hartgoldüberzügen. Reines Silber hingegen hatte einen beträchtlichen Anstieg des Reibungskoeffizienten aufgrund des Zusammen-

bruchs der Schicht nach ca. 150 Zyklen im Abriebtest (Abb. 6).

Abbildung 7 bis Abbildung 9 geben die Reibspuren auf Silber-, Hartgold- und Silber-Palladium-Oberflächen wieder. Die schlechtere Abriebbeständigkeit von Silberoberflächen ist deutlich erkennbar, ebenso

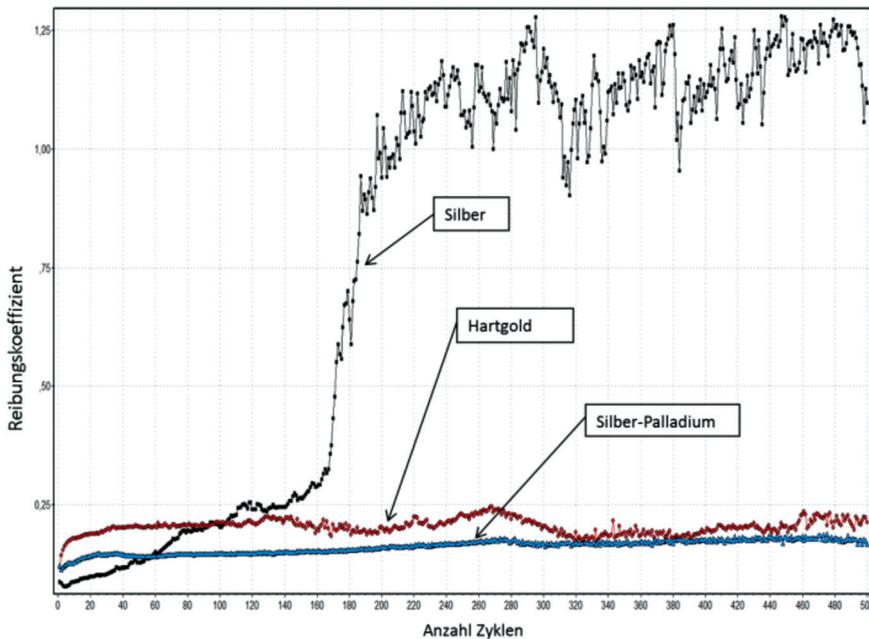


Abb. 6: Reibungskoeffizient für Silber, Hartgold und Silber-Palladium (500 Zyklen, Kontaktkraft 50 mN, Gegenstück Hartgoldkugel, Gerät: UNAT Asmec/Zwick)

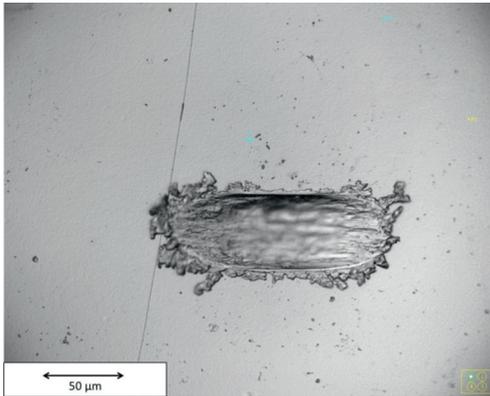


Abb. 7: Reibspur auf einer Silberoberfläche (500 Zyklen, 50 mN, Gegenstück Hartgoldkugel, Gerät: UNAT Asmec/Zwick)

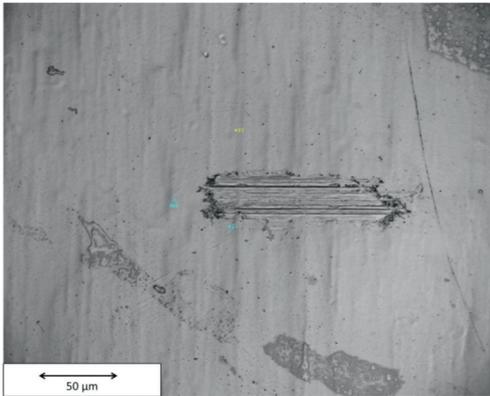


Abb. 8: Reibspur auf einer Hartgoldoberfläche (500 Zyklen, 50 mN, Gegenstück Hartgoldkugel, Gerät: UNAT Asmec/Zwick)

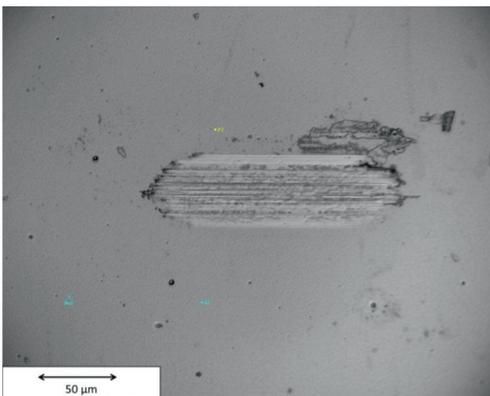


Abb. 9: Reibspur auf einer Silber-Palladium-Oberfläche (500 Zyklen, 50 mN, Gegenstück Hartgoldkugel, Gerät: UNAT Asmec/Zwick)

wie das deutlich bessere Verhalten von Silber-Palladium und Hartgold.

### 3 Zusammenfassung

Silber-Palladium-Legierungen sind als Kontaktwerkstoff bereits bekannt. Bisher ist jedoch kein ausge-reiftes Elektrolytsystem auf dem Markt erhältlich. Der neue Silber-Palladium-Elektrolyt bietet folgende Leistungsmerkmale:

- Der Elektrolyt ist für die Bandbeschichtung geeignet
- Durchsatzversuche zeigen eine stabile Arbeitsleistung
- Die Rezeptur ist cyanidfrei

Derzeit werden Muster in einer Produktionsanlage beschichtet. Sie durchlaufen bei einem weltweit tätigen Hersteller von Steckverbindern eine umfangreiche Qualifikationsmatrix.

Die Untersuchungen der Silber-Palladium-Überzüge zeigen folgende Eigenschaften:

- Mikrostruktur und Eigenschaften nach Wärmeauslagerung sind stabil (z. B. hohe Härte)
- Geringerer Reibungskoeffizient im Vergleich zu Standardsilber
- Akzeptable Kontaktwiderstandswerte
- Steckkraft und Kontaktwiderstand sind vergleichbar zu Hartgold oder Palladium-Nickel mit Flashgold

Das Ziel der weiterführenden Qualifikations- und Anwendungsarbeiten ist es, die Eignung dieses Silber-Palladium-Elektrolyten für die Volumenproduktion von elektrischen Kontakten zu bestätigen.

### 4 Danksagung

Wir möchten uns bei unseren Kollegen Stefan Müller, Alexander Peters und Florian Pieschl für ihren Beitrag zu dieser Arbeit bedanken.

#### Literatur

- [1] Vinaricky, E.: Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen, Springer, 2002, p. 201 ff
- [2] Myers, M.: Overview of the Use of Silver in Connector Applications, Tyco Electronics Harrisburg, PA, 2009
- [3] Knoblauch, G.: Steckverbinder, 2., neu bearbeitete Auflage, Expert Verlag, 2002, p. 346, 526
- [4] Jöhler, W.: Silberfreie Kontaktwerkstoffe für optimiertes Schaltverhalten von Telekomrelais in verschiedenen Schaltatmosphären, VDE-Fachbericht 51, VDE-Verlag, Berlin, 1997
- [5] Rau, G.: Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Technologie, G. Rau, Pforzheim, 1980
- [6] ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, 8th Edition, Release 2013
- [7] Gehlert, B.: Kontaktverhalten von Dünnen Galvanischen PdAg/AuCo-Schichten als Kontaktwerkstoffe für Steckverbinder im Vergleich zu AuCo-Schichten gleicher Dicke, 44. VDA-Fachber., VDE-Verlag, 1993