

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АРТЕФАКТЫ НА СТАДИИ ГЕРМЕТИЗАЦИИ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ КОНТАКТОВ

И. А. Зельцер, Р. А. Некрасов  
390027, ул. Новая, 51В, Рязань, Россия, ОАО «РЗМКП»

*Рассмотрены основные виды брака герконов. Методами оже-электронной спектроскопии и оптической микроскопии изучены микрочастицы и паразитные покрытия, образующиеся на поверхности контакт-деталей и внутренней поверхности баллонов в результате физико-химических процессов, происходящих при заварке, последующем отжиге и испытаниях герконов.*

*The basic types of defects of reed switches have been considered. The paper presents a study of microparticles and the parasitic coatings formed on the blade surface and on internal surface of envelopes as a result of physical and chemical processes occurring at sealing, annealing and tests of reed switches, using the Auger spectroscopy and optical microscopy.*

## Введение

Такие виды брака герконов, как «посторонние частицы», « $R_{пер}$ . больше нормы», являются предметом изучения многих исследователей уже на протяжении трех десятилетий. Однако вопросы взаимодействия поверхности контактов с окружающей газовой средой (например, рост кристаллов из газовой фазы, образование заварочных покрытий) остались за пределами рассмотрения.

В большинстве интересующих нас случаев концентрация атомов в поверхностных фазах всегда существенно меньше, чем в объеме используемых материалов, что требует резкого повышения чувствительности методов структурного и элементного анализа. Поэтому в данной работе к исследованию поверхности контактов привлечены электронная оже-спектроскопия и оптическая микроскопия.

Жидкие и газообразные технологические среды, используемые на различных стадиях производства герконов, содержат микрочастицы (посторонние частицы – ПЧ1), которые, попадая вовнутрь геркона при заварке, негативно сказываются на его работоспособности.

Наличие микрочастиц (ПЧ1) в электролитах золочения и рутенирования является одной из основных причин пористости контактных покрытий герконов. Поры, в свою очередь, не просто уменьшают (до десяти и более процентов) область контактирования, но и являются причиной коррозии, приводящей к образованию на поверхности контактов микрочастиц и паразитных покрытий (ПЧ2), повышающих переходное сопротивление.

Могут наблюдаться, одновременно или поочередно, на различных стадиях процесса изготовления геркона несколько типов коррозии: гальваническая, когда происходит анодное растворение металла с более отрицательным по величине электродным потенциалом в электролитической ячейке, образованной гальваническими парами; газовая коррозия в результате взаимодействия с  $CO_2$ ,  $O_2$  и другими газами; электролитическая, развивающаяся в условиях подачи электрического режима и сопровождаемая не только анодным растворением металла, но и переносом (электромиграцией) катионов металла от анода к катоду, осаждением их, например, в форме ветвистых образований (дендритов). Непременным условием возникновения электролитической коррозии является наличие пленки воды, которая может быть очень тонкой (несколько монослоев), но адсорбированной по всей площади поры.

Кроме этого, в объем геркона могут попадать микрочастицы стекла и металла, образующиеся при резке капилляров и штамповки контакт-деталей, а также в результате других технологических операций, связанных с механическими воздействиями на детали геркона (ПЧ3).

Особый интерес представляют микрочастицы и паразитные покрытия (ПЧ4), образующиеся на поверхности контакт-деталей и внутренней поверхности баллонов в результате физико-химических процессов, происходящих при заварке, последующем отжиге и испытаниях (токовых) герконов.

Целью настоящей работы является изучение процессов образования паразитных покрытий при заварке герконов.

## Результаты и их обсуждение

При заварке, в результате кратковременного воздействия сфокусированного инфракрасного излучения, происходит нагрев места спая (до температуры около  $1000^{\circ}C$ ) с последующими герметизацией и «выбросом» в объем геркона заварочного газа, состоящего из продуктов

термического разложения стекла, остатков электролита, а также газов и паров (адсорбированных и растворенных ранее в приповерхностных областях стеклобаллона и контакт-деталей геркона) [1, 2].

Заварка производится в атмосфере инертного газа – азота (в котором, в ряде случаев, можно обнаружить пары воды). Его смесь с заварочным газом является исходной газовой фазой, из которой в результате протекания химических реакций образуются паразитные покрытия, микрочастицы (ПЧ4). С точки зрения молекулярно-кинетической теории, рост и образование зародышей кристаллов происходит из газовой фазы в результате химических реакций и состоит из следующих процессов: переноса реагирующего вещества к поверхности, адсорбции реагирующих веществ, реакции или серии реакций на поверхности, присоединения атомов к растущему кристаллу, десорбции продуктов реакции от растущего кристалла в газовую фазу.

Скорость процесса в этом случае определяется самым медленным из перечисленных процессов. Химические реакции в процессе роста кристалла играют роль только поставщика строительного материала и происходят в первую очередь между наиболее химически активными и многочисленными компонентами адслоя. Механизм же роста кристалла заключается в том, что это вещество сначала образует двумерные зародыши на подложке, а затем уже покрывает ее моноатомным слоем [3, 4, 5].

Тепловое поле, возникающее в герконе во время заварки вследствие высокой теплопроводности материалов контактов и низкой теплопроводности стекла оболочки, будет иметь осевой (продольный) и радиальный градиенты температуры. Предельные значения этих температурных градиентов, их временные и пространственные характеристики определяются режимами заварки и конструктивными особенностями заварочного аппарата, самого геркона и со временем имеют тенденцию к уменьшению. При такой пространственно-временной конфигурации температурного поля в объеме геркона возникают области пересыщения или переохлаждения исходной газовой фазы, создаются условия для роста и образования зародышей новой кристаллической фазы, и в результате химических реакций в газовой среде происходит осаждение кристаллов на поверхности контактов и баллона геркона. При этом изучаемые покрытия состоят из твердых тел, имеющих характерную для кристаллов форму многогранников. В трубке геркона возникают отдельные пространственно разделенные зоны, в которых пересыщение или переохлаждение исходной газовой фазы имеют различные величины. Это приводит к тому, что условия роста и образования зародышей будут также отличаться при переходе из одной зоны в другую. В результате можно наблюдать области, отличающиеся друг от друга по размеру образованных кристаллов. Кроме этого, на поверхности стекла вокруг зоны перекрытия контактов и на поверхности самих контакт-деталей происходит ячеистый или дендритный рост кристаллов, характерный для явления концентрационного переохлаждения [4].

В щелочных силикатных стеклах основными продуктами термического разложения являются атомы, ионы калия и молекулы оксида калия [1]. Причем это характерно не только для стекла с высоким содержанием оксида калия (например, марки С-93), но и для стекла, где его содержание незначительно (например, марки 7740) и связано с высокой летучестью калия. При нагреве будут испаряться также натрий, барий и другие, менее летучие, чем калий, компоненты стекла; активно выделяются пары воды, компоненты воздуха, хлор и хлористый водород. Одновременно из контакт-деталей с нагревом удаляются водород, азот, угарный и углекислый газы, пары воды, хлора, серы, летучие компоненты остатков электролита [1, 2].

Химически активные пары щелочных и щелочноземельных металлов, с одной стороны, и газы – с другой, являются основными строительными материалами, из которых при заварке формируются на поверхности контакт-деталей и баллонов паразитные покрытия и микрочастицы (ПЧ4), негативно влияющие на работоспособность приборов.

Этот процесс может быть повторно активирован последующим отжигом и токовыми испытаниями герконов при наличии в адслое на поверхности контакт-деталей и баллонов свободных и химически активных атомов металлов. Вступая в реакцию с выделяемыми при нагреве газами, адатомы могут так же, как и при заварке, образовывать паразитные покрытия и микрочастицы.

Наблюдается корреляция между количественным элементным составом поверхности контакт-деталей и видами брака. По результатам оже-спектральных исследований герконов КЭМ-3, МКА-07101, 14103 на поверхности контакт-деталей кроме Ru можно обнаружить атомы K, Ba, Ca, Cl, S, O, Fe, Ni, C.

На рис. 1 представлена фотография геркона КЭМ-3. На внутренней поверхности оболочки отчетливо видно кольцообразное покрытие, имеющее белую окраску («белый налет»). Такую окраску, например, имеют кристаллы калия и его соединения. Границы покрытия четкие и яркие (особенно левая граница). По мере удаления по оси геркона от спаев к центру налета окраска бледнеет, а при изменении азимута интенсивность окраски практически остается неизменной. По

величине интенсивности окраски покрытие можно условно разделить на несколько областей: зона 1, зона 2, зона 3 (рис. 1).

На рис. 2-4 даны изображения границы ореола (зона 1) в оптическом микроскопе с различными увеличениями ( $\times 300$ ,  $\times 1000$ ). Участки покрытия, соответствующие зонам 2, 3, изображены на рис. 5 и рис. 6 соответственно. На всех рисунках (рис. 2-6) на поверхности оболочки видны твердые тела, имеющие форму многогранников, характерную для кристаллов [3].

Многие кристаллы изображенные на рис. 2-6, имеют форму квадрата, прямоугольника или «состоят из набора» этих фигур. Известно, что форма роста в виде квадрата характерна для грани (100). Такая форма роста наблюдается у гетерополярных кристаллов с решеткой типа KCl (простая кубическая решетка – ПК), а также у окислов металлов, подобных MgO (у маленьких кристаллов). Кроме того, у большинства веществ, имеющих решетку типа кальцита, у форм роста кристаллов наблюдаются преимущественно грани (100) [5]. Форма роста в виде прямоугольника характерна для грани (011). Например, у формы роста кристаллов калия (ОЦК-решетка, неполярная связь) наблюдаются преимущественно грани (011) [5].

Размеры кристаллов уменьшаются при переходе из зоны 1 в зону 3. На границе ореола в зоне 1 (рис. 3, 4) они имеют вид крупных вытянутых ячеек, что характерно для явления концентрационного переохлаждения [4]. Это явление наблюдается при выращивании кристаллов из расплава, может наблюдаться также и при выращивании кристаллов как из растворов, так и из газовой фазы при условии наличия перед фронтом роста диффузионного слоя. Совокупность таких ячеек образует ячеистый слой кристаллизации с ячеистой субструктурой распределения примеси.

В зоне 3 (рис. 6) наблюдаются мелкие кристаллы, процесс коалиценции здесь слабо выражен, фактически в этой зоне происходит образование зародышей новой кристаллической фазы.

Покрытие гигроскопично. Под воздействием воды кристаллы быстро растворяются, что характерно для солей калия. На рис. 7 дано изображение участка покрытия, расположенного на границе видимой части ореола. Этот же участок после воздействия воды и ее последующего высыхания изображен на рис. 8: покрытие практически растворилось, хотя осталось незначительное количество нерастворимых компонентов и осколков оболочки геркона (для микроскопического анализа требовалось разрушение оболочки геркона).

В ряде случаев на внутренней поверхности стеклобаллонов после заварки герконов наблюдается рост кристаллов пирамидальной формы с высотой порядка нескольких микрон (рис. 9).

На электронном оже-спектрометре 09 ИОС-10-005 изучался элементный состав поверхностей контакт-деталей герконов КЭМ-3 с «белым налетом» и без него.

Подготовка образцов для анализа (вскрытие баллонов герконов, их установка на держатель образцов) предусматривала комплекс мер, предотвращающих внесение загрязнений на исследуемую поверхность, и проводилась непосредственно перед установкой их в шлюзовую камеру спектрометра. На держатель образцов, выполненный из нержавеющей стали, с помощью пружинных фиксаторов устанавливалось одновременно четыре контакт-детали. Это обеспечивало возможность выполнения анализа поверхности различных контакт-деталей без перестройки спектрометра. Предварительно производилась очистка исследуемой поверхности методом ионного распыления.

Типичные спектры, снятые в области перекрытия контакт-деталей герконов КЭМ-3 с «белым налетом» и без него, представлены на рис. 10. Сопоставление с атласом оже-спектров показывает, что наряду с атомами рутения, на обоих образцах имеются примеси бария и кальция, и только на контакт-детали геркона с «белым налетом» обнаружены калий и хлор.

Изучалось также распределение значений концентрации этих элементов по оси геркона. Спектры, снятые в различных точках геркона (Т1-Т6, рис. 1), приведены на рис. 11. По величине амплитуд пиков видно, что величины концентрации атомов калия и хлора убывают при удалении от границ ореола, что хорошо коррелируется с изменением интенсивности его окраски.

Наличие атомов калия и хлора на поверхности контактов герконов с «белым налетом» свидетельствует об образовании на ней кристаллов хлорида калия.

Кроме этого, из рассмотрения оже-спектров, изображенных на рис. 10, 11 можно сделать вывод о наличии на исследуемой поверхности также гидрида калия. Из рис. 10, 11 видно, что по величине амплитуды пик хлора приблизительно в 3-4 раза меньше пика калия. Таким образом, очевидно, что атомов хлора на поверхности контактов явно недостаточно, чтобы связать весь имеющийся там в наличии калий. Других возможных окислителей калия, судя по оже-спектрам на рисунках, на исследуемой поверхности нет. Однако, таким элементом (окислителем)-«невидимкой» для оже- и рентгено-спектральных методов диагностики поверхности твердых тел является водород (эти методы анализа нечувствительны к наличию водорода).

Этот газ ( $H_2$ ), во-первых, всегда присутствует в материнской газовой фазе (заварочный газ плюс азот), а во-вторых, является активным окислителем калия и образует с ним при температуре

350°C солеобразный гидрид КН. Кристаллы КН имеют кубическую структуру, окрашены в белый цвет и хорошо растворяются в воде.

### Заключение

Таким образом, основные виды брака, связанные с образованием паразитных покрытий и микрочастиц при заварке, последующем отжиге и токовых испытаниях, обусловлены высокой концентрацией химически активных элементов в газовой фазе (образующейся в результате нагрева места спая при заварке геркона). Поэтому решение проблемы повышения выхода годных приборов связано с поиском эффективных путей понижения концентрации химически активных элементов в заварочном газе.

### Литература

1. Черепнин Н.В. Вакуумные свойства материалов для электронных приборов. – М.: Советское радио, 1967.
2. Черепнин Н.В. Основы очистки, обезгаживания и откачки в вакуумной технике. – М.: Советское радио, 1967.
3. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. – М.: Иностранная литература, 1961.
4. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – М.: Высшая школа, 1990.
5. Салли И.В., Фалькевич Э.С. Управление формой роста кристаллов. Киев, Наукова думка, 1989.

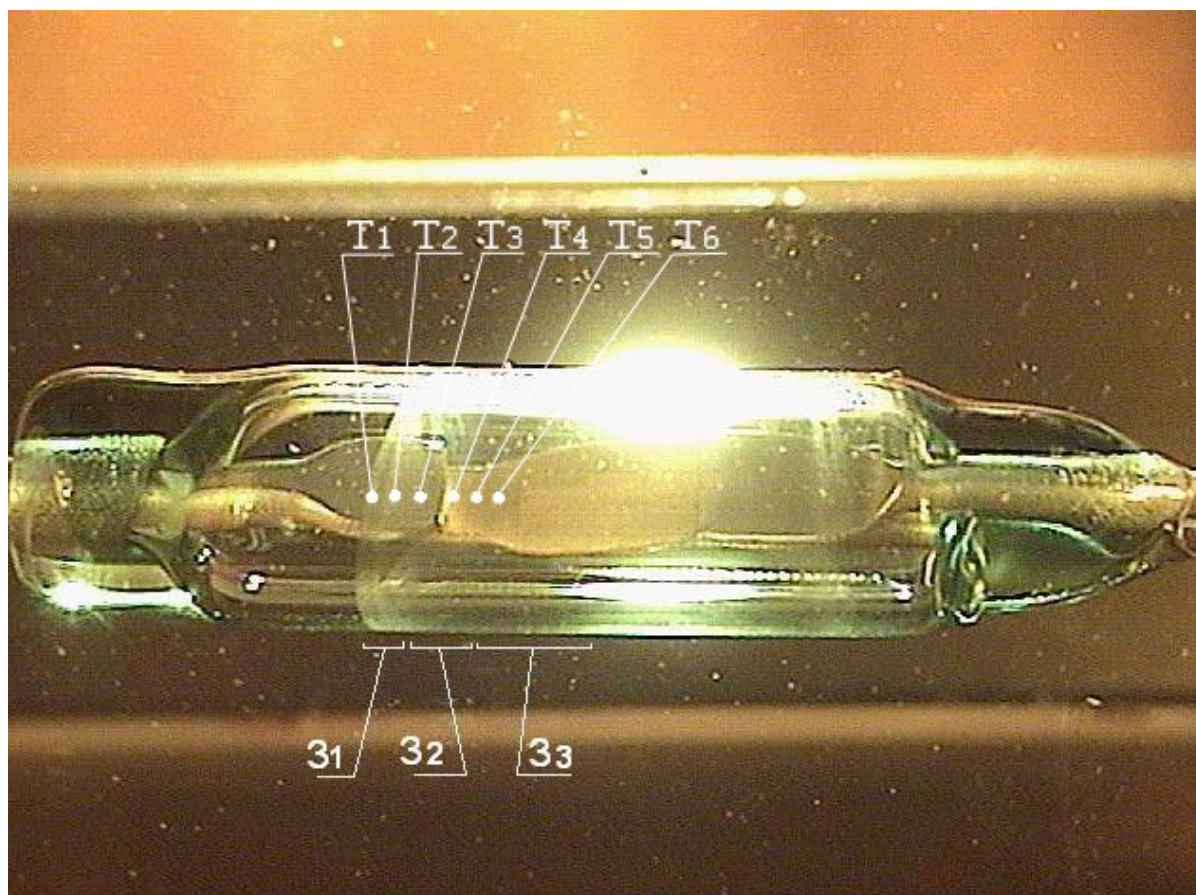


Рис. 1. Изображение геркона КЭМ-3 в оптическом микроскопе при 12-кратном увеличении (31-33 – обозначение зон заварочного покрытия на внутренней поверхности стеклобаллона, T1-T6 – области регистрации оже-спектров на контакт-детали).

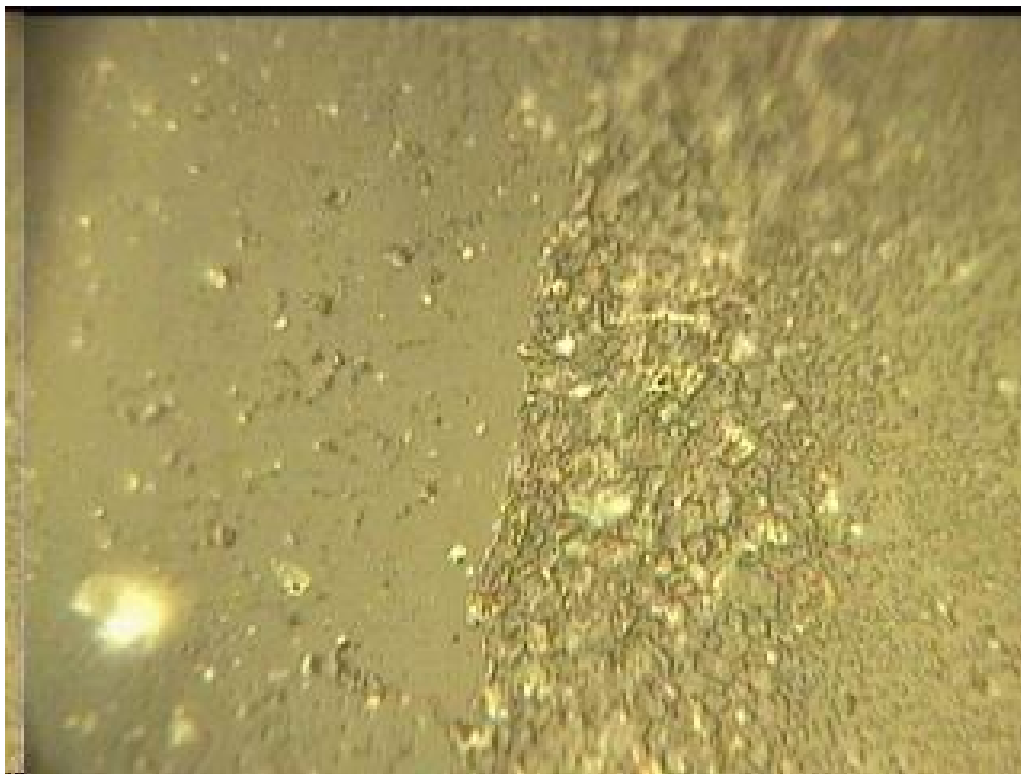


Рис. 2. Изображение границы «белого налета» в оптическом микроскопе ( $\times 300$ , зона 1).

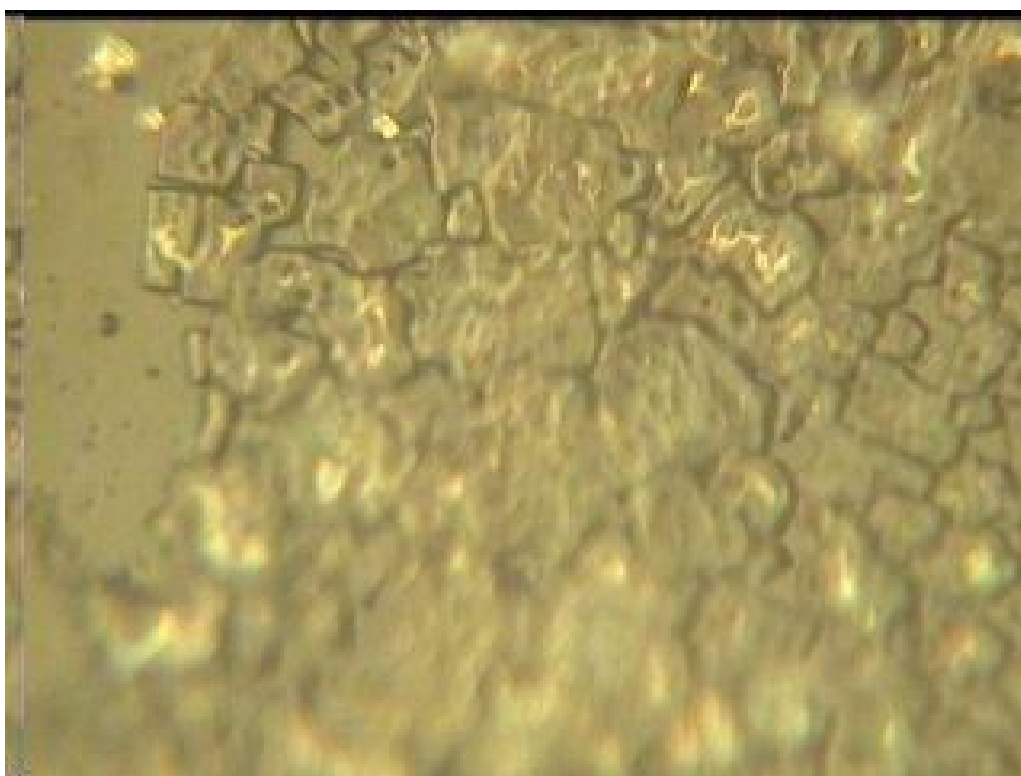


Рис. 3. Изображение границы «белого налета» в оптическом микроскопе ( $\times 1000$ , зона 1).



Рис. 4. Участок внутренней поверхности стеклобаллона геркона с «белым налетом» ( $\times 1000$ , зона 1).

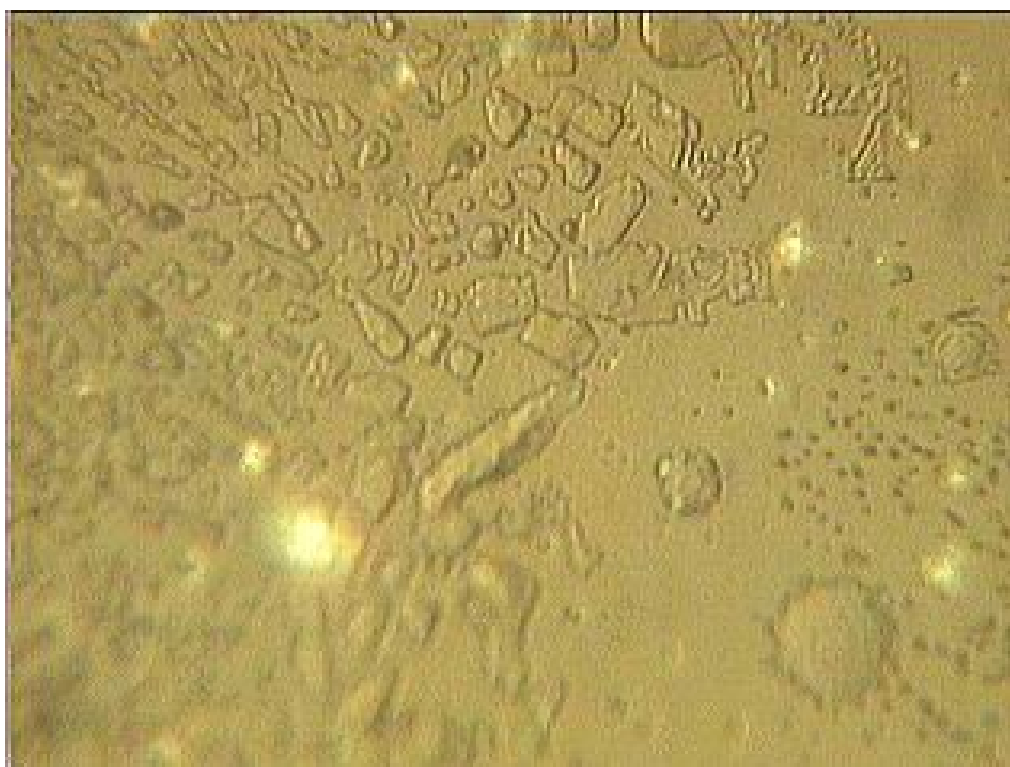


Рис. 5. Участок внутренней поверхности стеклобаллона геркона с «белым налетом» ( $\times 1000$ , зона 2).



Рис. 6. Участок внутренней поверхности стеклобаллона геркона с «белым налетом» ( $\times 1000$ , зона 3).

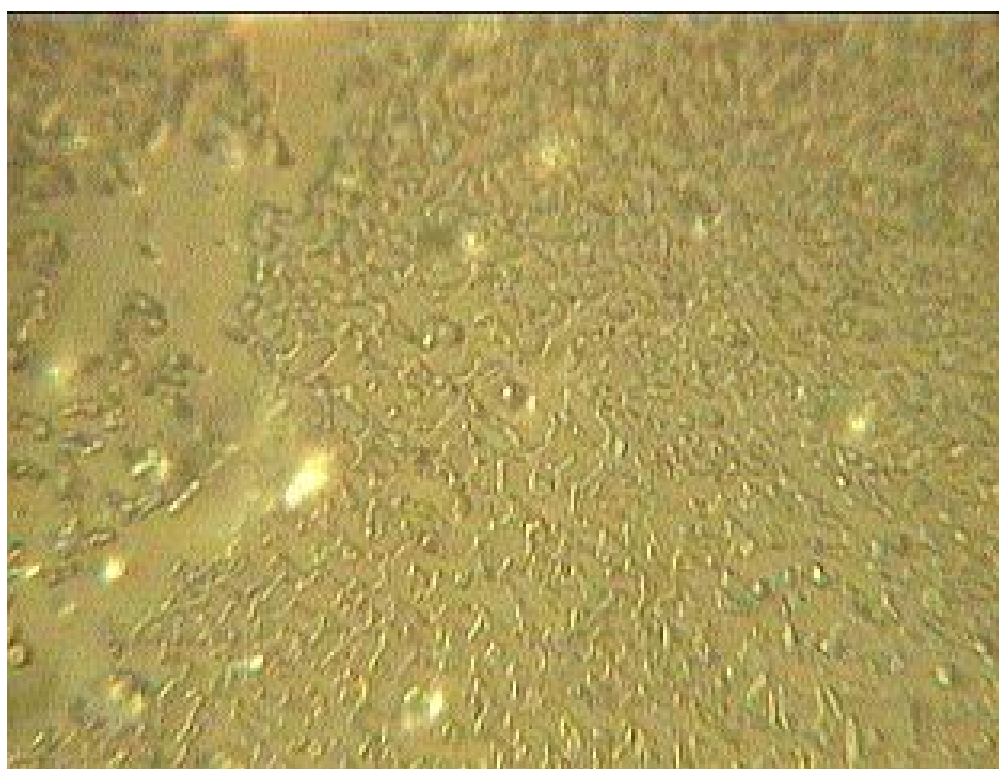


Рис. 7. Участок внутренней поверхности стеклобаллона геркона с «белым налетом» до воздействия воды ( $\times 1000$ , зона 3).

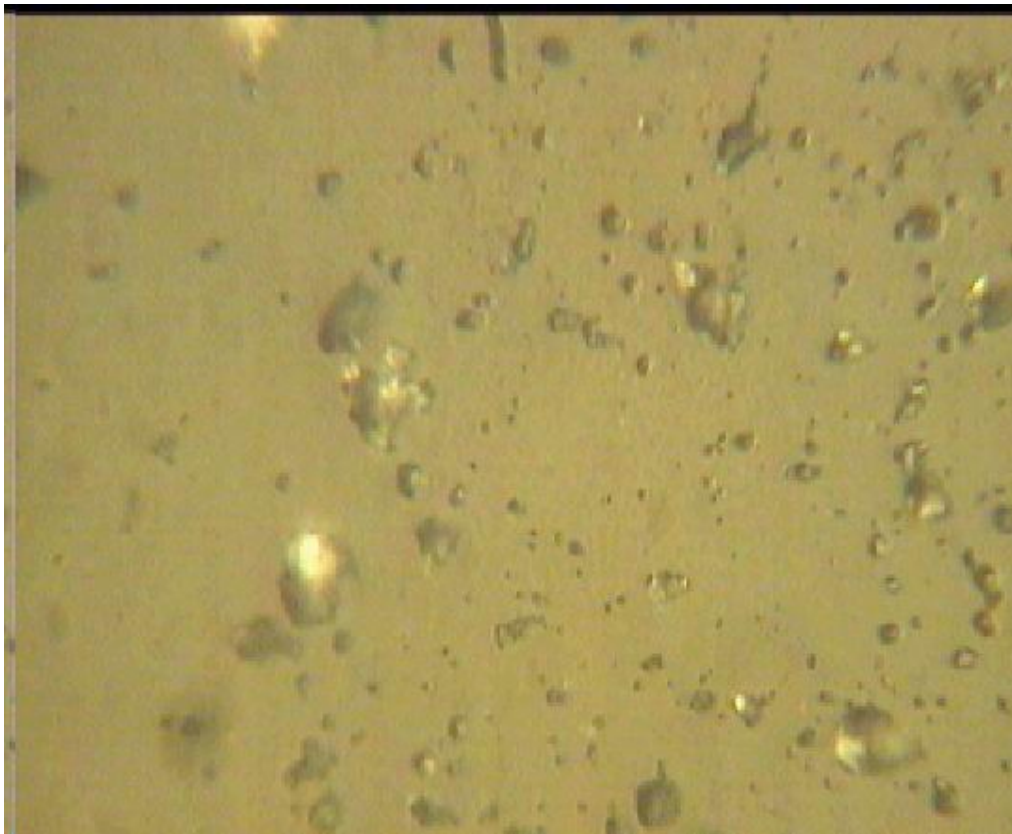


Рис. 8. Участок внутренней поверхности стеклобаллона геркона с «белым налетом» после воздействия воды ( $\times 1000$ , зона 3).

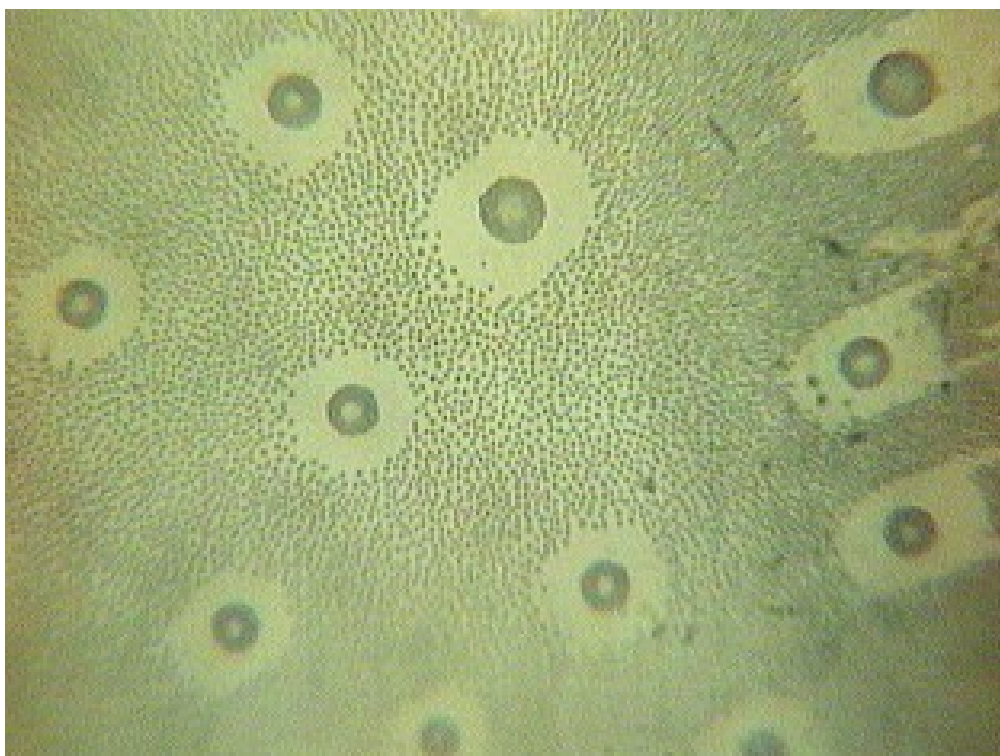


Рис. 9. Изображение кристаллов пирамидальной формы в оптическом микроскопе ( $\times 1000$ ).



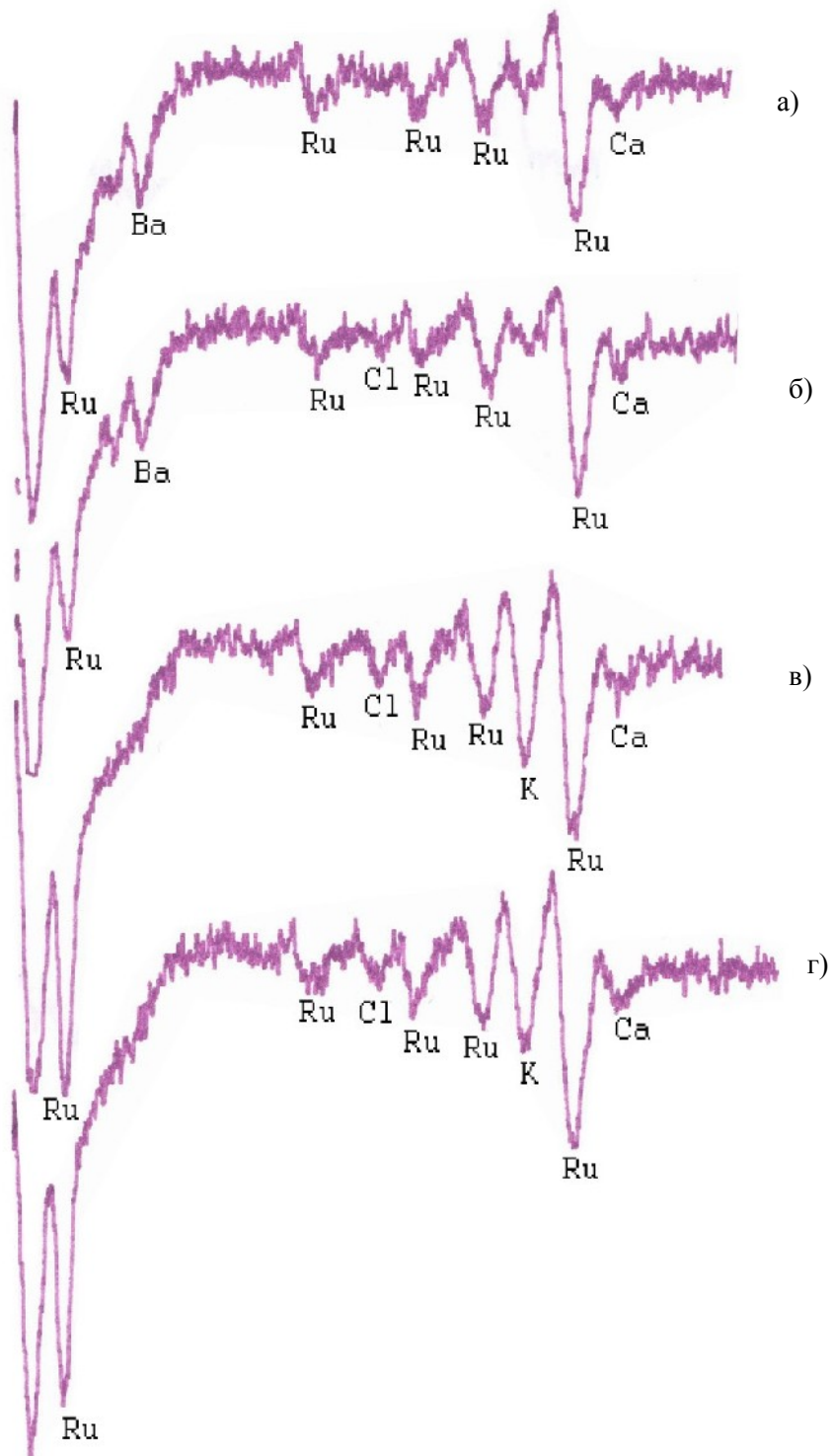


Рис. 10. Оже-спектры геркона КЭМ-3, полученные в различных точках области перекрытия контакт-деталей: а, б) геркон без «белого налета»; в, г) геркон с «белым налетом».

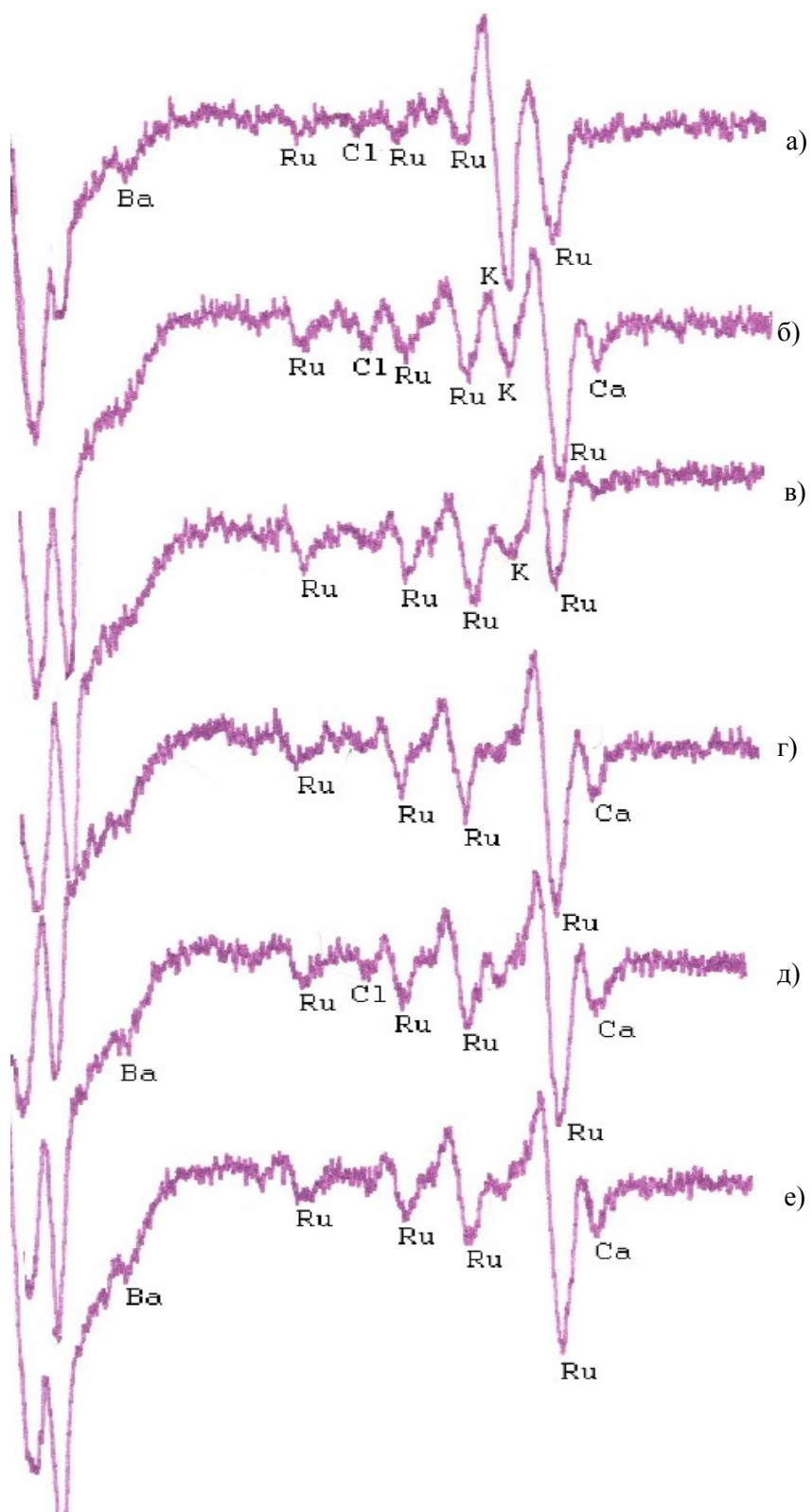


Рис. 11. Оже-спектры контакт-деталей геркона КЭМ-3 с «белым налетом»: а) область Т1; б) область Т2; в) область Т3; г) область Т4; д) область Т5; е) область Т6.

