

[文章编号] 1004-0609(2002)S1-0168-05

PZT 高频陶瓷表面金属化薄膜及其结构^①

董树荣^{1, 2}, 王德苗², 任高潮², 王 华²

(1. 中国科学院 上海冶金研究所, 上海 200007; 2. 浙江大学 信息科学与电子工程系, 杭州 310027)

[摘 要] 采用磁控溅射与真空蒸发工艺相对比的方法, 分析了不同金属化薄膜及其结构对薄膜与 PZT 陶瓷的结合力和器件高频电学性能的影响。实验表明: Cu-Ni+Ag 薄膜可以改善陶瓷与金属的结合和减少反浸润发生, 显著提高结合力, 从而改善器件的电学性能。分析表明结合力是影响高频压电陶瓷电学性能的一个重要因素, 实验得到了优化的金属化薄膜成分和结构, 同时提出了相应的溅射工艺。

[关键词] PZT; 表面金属化; 溅射

[中图分类号] TN 304

[文献标识码] A

PZT 系列陶瓷是一种重要的压电陶瓷, 广泛应用于各种电子元器件中^[1, 2]。压电陶瓷表面的金属化直接影响电子元器件的使用寿命和性能, 但是金属化层与陶瓷的结合力问题一直没有得到很好的解决^[3, 4]。由于多数高频陶瓷要求在较低温度($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)进行金属化, 传统电镀或化学镀后烧渗的金属化工艺已经不能满足要求, 目前较先进的工艺是真空蒸发或磁控溅射工艺^[2~5]。作者采用溅射与蒸发工艺相对比, 研究了 Ni-Cu+Ag 体系的金属化薄膜结构及与陶瓷的宏观结合力, 分析了不同金属化薄膜结构对结合力和器件电学性能的影响。

1 实验

实验所用 PZT 高频陶瓷片由嘉兴康嘉电子公司提供。金属化薄膜在多靶磁控溅射台上采用常温溅射制备, 并在蒸发台上常温制备对比靶材, 靶材采用 Ni, Cu, Ti, Ag 以及 Ni-Cu 合金等, 其中所用 Ni-Cu 合金层靶材按多种配比采用真空熔炼制得。溅射与蒸发工艺对比进行, 氩气分压为 $5 \times 10^{-1}\text{ Pa}$, 功率密度控制在 20 W/cm^2 左右。金属化后对陶瓷进行极化处理及电极刻蚀, 然后用 Sn45-Pb(加少量 Ag 等)焊料焊接电极引线, 焊接时间 2 s, 焊接温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。最后进行老化处理。

薄膜与陶瓷的平均抗拉强度(结合力)由拉力计测量; 通过金相显微镜和扫描电镜(HITACHI-570)观察金属化电极/陶瓷界面形貌, 同时在 SEM

上进行 EDX 能谱和电子探针线成分分析; 采用 α 台阶仪测量薄膜厚度。完成电极花样的刻蚀、焊接后, 在 6 MHz 测试电路下连续工作 36 h, 测试其平均结合力。老化处理后的谐振器平均品质因子和谐振频率用网络分析仪(HP4284A)测得。

2 结果与讨论

2.1 不同金属材料的金属化层的结合力分析

实验通过磁控溅射制备了几种常用的金属化材料^[4~8]的单金属薄膜电极, 其结合力如表 1 所示。可见结合力按 Ni, Ti, Cu, Ag 顺序降低。具有钙钛矿结构的压电陶瓷中, 氧与晶胞结合不稳定, 很容易从晶胞中逸出^[4, 9]。从热力学角度^[7]分析, 氧化镍的自由能($-216.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)低于铜氧化物的自由能(-127.2 或 $-142.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)以及氧化银的自由能($-10.82\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 所以相对 Cu 和 Ag 来说, Ni 更容易与陶瓷表面的氧结合, 形成共价键^[9, 10]。从电极脱落的方式分析, 对于 Ni 和 Ti, 主要是引线与金属层的脱落(如虚焊)较多, 说明焊料与金属层结合力低于金属化薄膜与陶瓷的结合力, 也即 Ni, Ti 与焊料浸润性较差, 焊料不能与金属层充分融合, 导致引线脱落; Cu, Ag 金属化多是金属层被焊料吸回, 说明焊料与金属层的表面张力小于金属层与陶瓷的表面张力, 造成反浸润形成的脱落, 特别是压电陶瓷居里点较低, 其焊接温度要求低, 一般采用含 Sn 较多的焊料, 而 Sn 特别容易

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50172042)

[收稿日期] 2001-12-24; [修订日期] 2002-02-26

[作者简介] 董树荣(1973-), 男, 讲师, 博士。

发生反浸润^[12]。提高 PZT 陶瓷片金属化结合力, 就须同时考虑提高陶瓷、金属层和焊料三者的浸润性, 又要避免反浸润的发生。

表 1 不同金属电极与陶瓷的结合力

Table 1 Bonding force between ceramics and various metal electrodes				
Metal electrode	Ni	Ti	Cu	Ag
Bonding force/ MPa	3. 4	2. 7	2. 4	2. 1

2. 2 金属化电极层的设计及其组织结构分析

设计了先沉积 Ni 再沉积 Ag 的金属层结构, 这样 Ni 与陶瓷有较好的结合力, Ag 与焊料有较好的浸润性, 同时 Ni+Ag 是互溶的, 而 Ni 可阻挡焊料对金属层的反浸润^[4, 12, 13], 但纯 Ni 是顺磁体, 磁控溅射速率很难提高, 不适于生产, 所以考虑用 Ni+Cu 代替 Ni 作阻挡层。Ni+Cu 常温下是无限固溶的, 其顺磁性-铁磁性转变点在 Ni 含量为 68% 处。考虑到靶材是铸态, 存在成分偏析, 铁磁性的靶材会导致溅射速率不均匀, 同时市售普通白铜(Ni+Cu 合金)Ni 含量为 0~ 40%, 所以选取 Ni 含量为 0~ 40% 之间的 Ni+Cu+ Ag 金属层进行分析。

陶瓷表面金属化后, 焊接前的 Ni+Cu 层为等轴晶 α 固溶体组织, 晶粒细小。焊接后, 断面金相组织如图 1 所示(Ni 含量为 30%), 右边为陶瓷片, 中间是连续均匀的白亮层, 左边为焊料层。从 EDX 分析可知白亮层主要成分是 Ni 和 Cu, 所以白亮层为 α 固溶体组织, 不存在树枝状偏析的铸态组织, 说明 Ni+Cu 合金层在焊接时没有被焊料熔化, 表明合金层起到了阻挡作用。同时可以看出白亮层(即 Ni+Cu 合金层)与陶瓷基底呈锁扣状紧密地结合在一起, 无夹层、脱附、断裂等常见现象, Ag 层与焊料

无明显界线, 并呈明显树枝状偏析的铸态组织, 说明 Ag 层已经和焊料完全熔在一起, 线成分分析也表明已经形成了 Sn+Pb+Ag 三元固溶体组织的焊料层。

对于 Ni+Cu 层与焊料层的界面, 在焊接过程中的热扩散可按半无限长的扩散模型计算。在平均焊接时间 2 s, 焊接温度 230 ℃时, 扩散深度约十几纳米, 也就是扩散只发生在界面层。从断面元素线分布(如图 2 所示)也可看出, 在结合面处向焊接层方向, Cu 和 Ni 含量迅速降低, 无明显的互扩散。而相对 Ni 的线分布, Cu 的线分布稍微向 Ag 层有少量偏移, 这可能是 Cu 在 Ag 中的扩散系数较大以及界面缺陷的吸引, 少量 Cu 向 Ag 界面层扩散并偏聚于相界的结果。

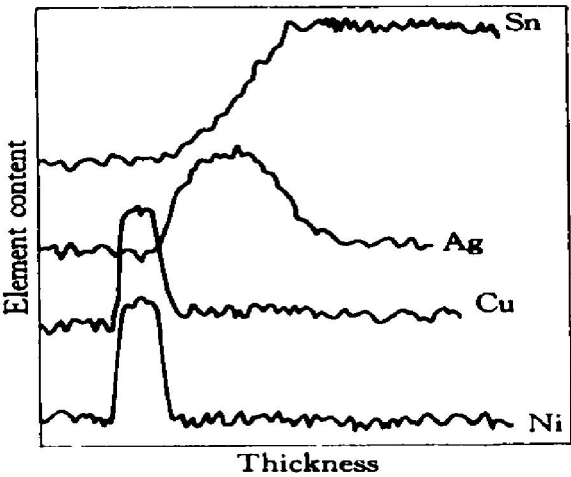


图 2 断面元素线分布

Fig. 2 Interface elements distribution

对于 Ni+Cu 层与陶瓷的结合界面, 从相结构来说, Cu, Ni 和 Ag 均为面心立方结构, 都属金属键, 利于相互间的结合; 而压电陶瓷为非金属键, 属四方晶系钙钛矿结构, 无论晶格常数还是热膨胀系数, 都与金属的差别较大, 所以容易出现电极脱落现象。从剥落情况看, 主要也是金属化层与陶瓷结合面的剥落, 没有出现合金层与焊料层结合面的剥落。所以说影响结合力的主要因素是金属化层与陶瓷的界面结合状态。

2. 3 不同金属化层薄膜结构对结合力的影响

实验结果表明(如图 3 所示): 无论是溅射还是蒸发工艺, 随 Ni 含量增加, 结合力都逐步提高, 在 Ni 含量达到 30% 以后, 结合力趋于平稳。说明 Ni 的加入确实会提高陶瓷片与金属化层的结合力。随着 Ni 含量的增加, 增加了合金层与陶瓷界面的共价键结合, 在 Ni 含量达到 30% 以后, 可能由于合

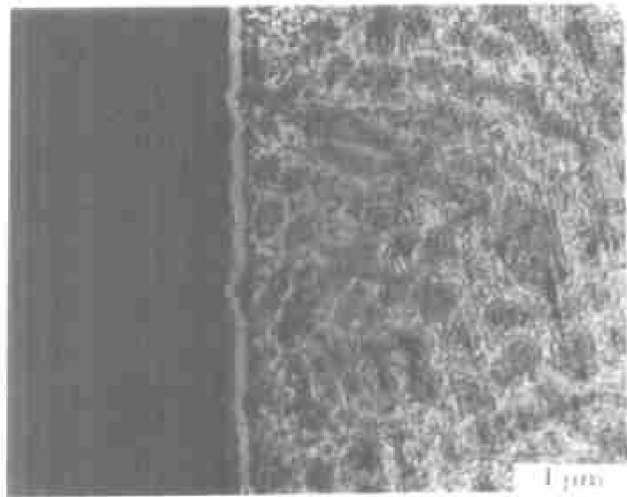


图 1 金属化断面的金相组织

Fig. 1 Fractograph of metallization thin film

金 Ni 含量的增加, 同时会降低合金塑性和热传导率, 导致残余热应力增加, 两方面效果抵消, 结合力趋于稳定。相比蒸发工艺, 随 Ni 含量增加, 溅射的金属化层结合力增加更为显著, 并且其最大可达 7 MPa, 而且剥落是陶瓷片的断裂, 而蒸发工艺的最大结合力在 3.5 MPa 左右, 有部分剥落是陶瓷片与金属化层的剥落。说明溅射金属化比蒸发工艺能获得更好的结合力。从成膜机理可以解释为, 溅射是原子态沉积, 并且溅射原子具有一定的动能, 可以较深进入基底表面, 并有助于清除表面吸附的气体。而蒸发是以分子团的形式沉积, 容易包覆基底表面杂质和气体, 膜层致密度差。

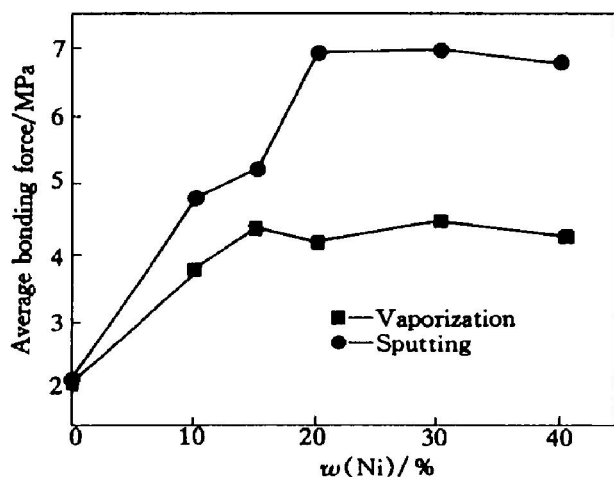


图 3 不同 Ni 含量的界面结合力

Fig. 3 Change of bonding force with various Ni content of Cu-Ni

保持银层厚度为 150 nm, 测得不同的 Cu-Ni 薄膜厚度对结合力的影响(如图 4 所示), 可以看出随着 Cu-Ni 合金层薄膜厚度的增加, 结合力显著增

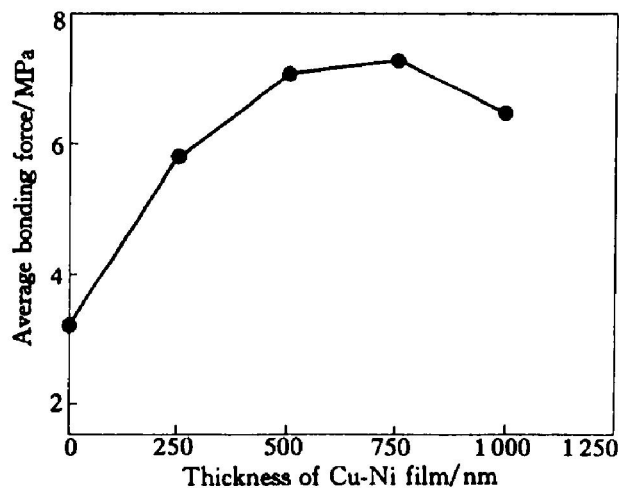


图 4 不同合金层(Cu-30Ni)厚度的界面结合力

Fig. 4 Change of bonding force with different thickness of Cu-Ni

加, 在 750 nm 时达到最大, 再增加薄膜厚度, 结合力开始下降。也就是合金层薄膜厚度在 500~750 nm 时结合力最佳, 低于 500 nm 合金层不足以提供合金层与陶瓷基片的结合力, 合金薄膜厚度超过 750 nm 后, 可能是过厚的合金层薄膜导致塑性及热传导降低, 焊接后残余热应力加大且不易释放, 所以结合力下降。

保持 Cu-Ni 合金层薄膜厚度为 750 nm, 测得不同 Ag 层薄膜厚度对结合力的影响, 当 Ag 层厚度大于 150 nm 后, 结合力变化不是很大, 说明 Ag 层为 150 nm 时, 其厚度已经能够满足金属化层与焊料间结合的要求, 与原来单金属 Ag 层(至少 1500 nm)相比, 极大节约了 Ag 的用量。

研究表明, 不同的 Cu-Ni 合金层晶粒大小对平均结合力的影响不大。可焊性测试表明, 对于含 30% Ni 的金属化层一般 1 s 上锡, 而超过 5 s 后完全铺展, 电极引线、金属化层和陶瓷基底三者间浸润良好, 并且焊接中没有发生反浸润现象。

2.4 不同金属化层薄膜结构对器件电性能的影响

高频器件与中低频器件相比, 由于所采用的振子振动模式不同, 电极的改变对器件电性能的影响很大。对于高频电子陶瓷器件来说, 品质因子 Q 是一个重要的电学性能指标^[11]。实验表明: 谐振器品质因子随着 Cu-Ni 合金层膜厚的增加先降后升, 并在 Cu-Ni 合金层膜厚为 750 nm 时, 达到最大(如图 5 所示); 谐振器的品质因子随 Ni 含量的变化情况也相似, 品质因子先降后升, 并在 Cu-Ni 合金层 Ni 含量达 30% 时达到最大(如图 6 所示); 其变化与结合力变化大致对应, 说明品质因子与结合力有一定

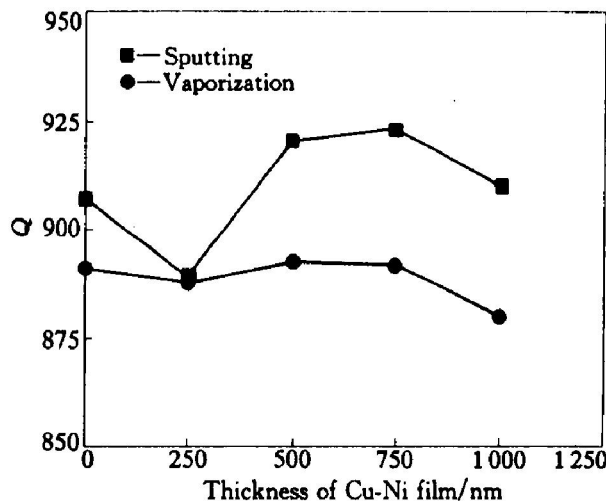


图 5 品质因子随 Cu-Ni 合金层膜厚的变化

Fig. 5 Change of Q with thickness of Cu-Ni thin film

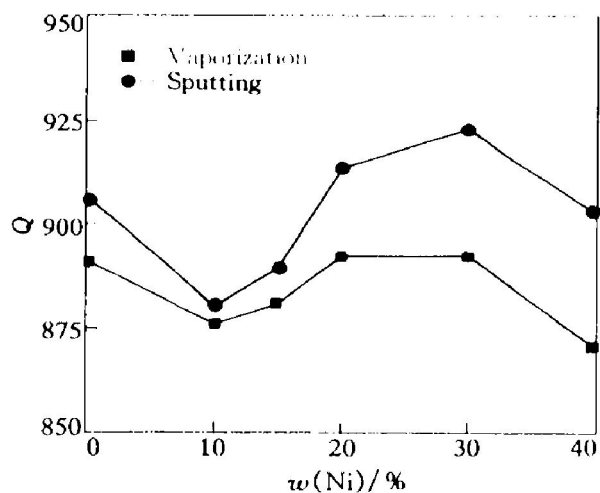


图 6 品质因子随 Cu-Ni 合金层 Ni 含量的变化

Fig. 6 Change of Q with Ni content of Cu-Ni thin film

关系。与蒸发工艺相比, 溅射法金属化的陶瓷器件品质因子明显提高, 采用蒸发金属化的品质因子最大为 895, 而溅射的品质因子最大为 930。这是因为磁控溅射可以减少陶瓷界面结合处的气孔、杂质等缺陷, 提高结合力。

对于陶瓷谐振器, 采用等效电路法, 可以推出其品质因子为

$$Q = \frac{1}{2\pi R_{c0}} \cdot \frac{f_s}{f_p^2 - f_s^2} \quad (1)$$

式中 R 为等效串联电阻^[11]。电极材料电阻越小, 其谐振电阻也越小, 相应的机械品质因子就会比较高。由于银的电阻率比镍的小得多, 所以采用 Cu-Ni+Ag 电极结构的器件谐振电阻要比采用银电极的大, 故对于 Cu-Ni+Ag 结构的电极, 单金属 Ag 膜的机械品质因子高于 Cu-Ni 膜厚为 250 nm 的。但随着 Cu-Ni 薄膜膜厚增加, 结合力提高了接触电阻, 同时可以有效避免由后续电极光刻、老化等引起的电极形状及电极均匀性变化等缺陷的出现, 而这些缺陷会导致谐振体内激发不同的振动模式, 产生模式干扰、寄生频率、频率掉点以及杂波响应等现象, 从而影响品质因子。所以从两方面考虑可以解释品质因子变化与结合力变化大致对应, 同理也可以解释 Ni 含量对品质因子影响, 同时也可以看出, 结合力会影响器件电性能。

3 结论

1) 不同的金属化层薄膜结构会显著影响陶瓷与金属的结合力, 从而影响器件品质因子, 采用

Cu-Ni+Ag 的金属化层薄膜结构可以显著提高结合力。

2) 优化的金属化层薄膜结构是 Cu-Ni 层厚度为 750 nm, Ni 含量为 30%, Ag 层厚度为 150 nm。

[REFERENCES]

- [1] 施宪法, 张旭, 李学静. PZT 陶瓷表面金属化预处理 [J]. 中国有色金属学报, 1993, 3(1): 72-76.
SHI Xian-fa, ZHANG Xu, LI Xue-jing. Metallization of PZT ceramic surface pretreatment [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1993, 3(1): 72-76.
- [2] 施宪法, 李学静, 刘艳生, 等. PZT 陶瓷表面金属化的研究(IV)后处理的实施及其作用 [J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(1): 44-48.
SHI Xian-fa, LI Xue-jing, LIU Yan-shen, et al. Metallization of PZT ceramic surface(IV): post treatment and their effects on metallization [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(1): 44-48.
- [3] 干福熹. 信息材料 [M]. 天津大学出版社, 2000. 185-192.
GAN Fu-xi. Information Materials [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000. 185-192.
- [4] 张旭, 谢锡善, 董建新, 等. Ni-Cr-Mo-Nb 合金的阴极溅射行为 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 179-182.
ZHANG Xu, XIE Xi-shan, DONG Jian-xin, et al. Cathode sputtering behavior of Ni-Cr-Mo-Nb alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 179-182.
- [5] Baumgartner C R. Adhesion of electrolessly deposited nickel on lead zirconate titanate ceramic [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(6): 890-895.
- [6] Swirbel T. Zero-defect sputter deposition metallization method for high volume manufacturing of grafted multi-layer thin film: modules, components, hybrids, and manufacturing technology [J]. IEEE Transactions on, 1993, 16(1): 1-5.
- [7] 鲁燕萍, 高陇桥. AlN 陶瓷的薄膜金属化及其与金属的焊接研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2000, 20(3): 190-193.
LU Yan-ping, GAO Long-qiao. Surface metallization and welding of AlN ceramic [J]. Vacuum Science and Technology, 2000, 20(3): 190-193.
- [8] 印水嘉. 物理化学简明手册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1982. 62-78.
YIN Shui-jia. Handbook of Physical Chemical [M]. Beijing: High Education Press, 1982. 62-78.
- [9] 康晋锋, 陈新, 王佑祥. 正常态金属与氧化物高温

- 超导薄膜界面扩散特性的研究 [J]. 物理学报, 1995, 44(11): 1831– 1838.
- KANG Jir-feng, CHEN Xin, WANG You-xiang. Different interdiffusion characteristic between Ag and Al/YBCO contact interface [J]. Acta Physica Sinica, 1995, 44(11): 1831– 1838.
- [10] 陈燕俊, 孟 亮, 周世平, 等. 不同温度下 Ag/Cu 复合界面的扩散处理 [J]. 材料科学与工程, 2001, 19(1): 56– 59.
- CHEN Yan-jun, MENG Liang, ZHOU Shi-ping, et al. A study on annealing treatment under various temperatures for the interfaces of Cu-Ag composite sheets [J]. Material Science and Engineering, 2001, 19(1): 56– 59.
- [11] 蔡远祥. 陶瓷滤波器 [M]. 北京: 人民邮电出版社, 1982. 3– 7.
- CAI Yuan-xiang. Ceramic Filter [M]. Beijing: People's Post and Telecommunications Press, 1982. 3– 7.
- [12] Harada M, Satoh R, Yamada O, et al. A new Ni-W thin film metallization for solder interconnections and design method of metallization thickness [A]. Electronic Components and Technology Conference, 1997. Proceedings, 47th [C]. 1997. 866– 874.

Thin films by surface metallization of high-frequency PZT ceramic and its structure

DONG Shu-rong^{1, 2}, WANG De-miao², REN Gao-chao², WANG Hua²

(1. Shanghai Metallurgy Institute, Chinese Academy of Science, Shanghai 200007, China;

2. Department of Information and Electronics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

[Abstract] By comparing sputtering method with vaporization, varied structure of metallization thin films was studied. The result shows that the structure of metallization thin films like as Cu-Ni+ Ag can greatly promote adhesion between PZT ceramic and metal, decrease anti-soakage between solder and metal, then improve device performance. The adhesion between Cu-Ni thin film and ceramic has main influence on total adhesion and performance of device. The optimized structure was obtained. At the same time according sputter technology was also got.

[Key words] PZT; surface metallization; sputtering

(编辑 杨 兵)