

PZT 陶瓷表面金属化的研究^①

(IV) 后处理的实施及其作用^②

施宪法 李学静 刘艳生 郑企雨

(同济大学化学系, 上海 200092)

摘 要 利用化学镀方法在 PZT 陶瓷表面制得的镀镍层, 必须经过后处理才能最后完成 PZT 陶瓷表面金属化过程, 以制成合用的镍电极。后处理包括电镀镍及低温、高温热处理等步骤。本文报导了这种后处理的实施过程、控制条件及其结果, 并讨论了后处理对于 PZT 陶瓷表面金属化及对 PZT 陶瓷元器件的电学性能的影响。

关键词 PZT 陶瓷表面 电镀镍 热处理

PZT 陶瓷是一种重要的压电陶瓷, 用它制作的各种压电元器件被广泛地应用于生产、科研、国防及日常生活的各个方面。用 PZT 陶瓷制作压电元器件, 必须在其表面制作电极。作者采用化学镀方法, 使 PZT 陶瓷表面金属化, 在压电陶瓷基片上制作镍电极, 以取代目前普遍采用的烧银电极^[1-3]。实验表明: 得到的化学镀层还必须经过电镀精饰及低、高温热处理等后处理, 才能制成符合使用要求的镍电极。

本文报导了上述后处理的实施过程、工艺条件、结果及其对 PZT 压电元器件电学性能的影响。

1 实验部分

1.1 仪器及材料

实验用的主要仪器有: SK2-4-12 型管式电炉、EPM810Q 电子探针微区分析仪、UV/VIS-731 型紫外可见分光光度计等。

实验用的 PZT 陶瓷基片由苏州捷嘉电子有限公司提供, 其余药品均为市售工业品。

1.2 实验过程

(1) 前处理与化学镀

PZT 陶瓷片经过清洗除油、粗化、敏化、活化等前处理^[2], 然后用化学镀方法, 在陶瓷片表面制作一层镍磷合金层(含磷 8%~9%)。

(2) 电镀

完成了化学镀的陶瓷片, 先用稀酸、稀碱及超声清洗, 再实施电镀。所用的电镀液为: 300 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、15 g NaCl 、40 g H_3BO_3 及 0.5 L 镍光亮剂, 加蒸馏水稀释至 1 L 配制而成。电镀条件为: 温度 50 °C, 电流密度 0.1 A/ cm^2 , 时间 1 min。

(3) 热处理

经电镀后的陶瓷片用水洗净并烘干后, 于 200 °C 温度下加热 8 h(低温热处理)。然后在 N_2 气氛保护下升温, 于 400~460 °C 温度下热处理 35 min(高温热处理)。

至此已完成了陶瓷片的表面金属化过程。

(4) 测试

将完成了表面金属化的陶瓷片送往苏州捷嘉电子有限公司, 由该公司按通用工艺条件 and 生产要求进行极化、切片、测试。本文中有关的电学性能数据, 都是由捷嘉公司测定的。

① 国家教委重点科研课题 收稿日期: 1995-01-24; 修回日期: 1995-04-21

② 续完, (I)~(III)部分分别见本文参考文献所列[1-3]。

2 结果与讨论

2.1 电镀对 PZT 陶瓷元器件电学性能的影响

用化学镀方法,能在 PZT 陶瓷表面制得一层均匀的银灰色镀镍层。这种化学镀层的耐腐蚀性、机械强度、可焊性及与基体的粘着力都很好,但化学镀层与基体间的接触电阻较大,谐振电阻和介质损耗都偏高,因而制成压电元器件后机械品质因子 Q_m 偏低。对于滤波器、换能器等要求介质损耗较低、机械品质因子较高的应用目标而言,若不经适当的后处理,显然是不能满足使用要求的。

压电元器件的机械品质因子 Q_m 值是与该元器件的静电容 C 、谐振频率 f_r 及谐振电阻 R_0 成反比的,而谐振电阻又与电极材料的电阻率有很大关系。一般说来,电极材料电阻率越小,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小得多,所以采用镍电极的压电元器件的谐振电阻一般要比采用烧银电极的大,机械品质因子也就不如用烧银电极的好。

而且,作者在实施化学镀镍时,是用次亚磷酸钠作还原剂,使 Ni^{2+} 离子被还原为金属 Ni 而沉积在 PZT 陶瓷表面上。在此过程中,会有部分次亚磷酸根因自身歧化反应,或被溶液中产生的活泼的新生态原子氢所还原,形成磷原子与镍同时析出。所以化学镀得到的镀层,虽然被称为镍镀层,实际上却是以镍为主要成分的镍磷合金。

对这种镀层化学分析的结果表明,其中含 9% 的磷。实测结果显示,这种合金的电阻率比纯镍的电阻率大约高一个数量级。因此,作者考虑在化学镀镍层外面再电镀一层镍,以减小镀层的电阻率,希望能进而减小器件的谐振电阻,提高其机械品质因子。

此外,电镀还起着对化学镀层进行精饰的作用,可以修补化学镀层中可能存在的针孔等微细的表面缺陷,得到更为致密、均匀的金属表面,这也有助于降低电极的表面电阻和谐振

电阻。测量表明:在未电镀前,良好的化学镀层的表面电阻率一般在 $3\ \Omega/\text{cm}$ 左右;而经电镀后,镀层的表面电阻率即下降到 $10^{-1}\sim 10^{-2}\ \Omega/\text{cm}$ 的范围,大致与纯的金属镍块的表面电阻相当。对于分别采用经过电镀精饰和未经电镀精饰的化学镀层作为电极的压电陶瓷片的电学性能的测量(结果参见表 1),也得出了相同的结论。

表 1 中所列 1~5 组实验所用的 PZT 陶瓷片的尺寸、形状和化学组分是完全相同的,即是在同一条件下同批生产出来的,又在相同的条件下通过化学镀制作成镍电极、然后在同一条件下进行极化的。但是,它们在完成化学镀以后所经过的后处理过程却不尽相同。因此,它们所表现出来的整体电学性能上的差别,在很大程度上是由于不同的后处理而造成的。

同样地,6~10 组实验结果的差别,也清楚地反映了后处理对压电陶瓷元器件电学性能的影响。

比较 1~5 和 6~10 组数据可以明显看出:经过电镀处理,可使谐振电阻 R_0 明显降低,从而使机械品质因子 Q_m 有较大的提高和改善。这与本文前述分析的结论是一致的。

2.2 热处理对 PZT 陶瓷元器件的电学性能的影响

将表 1 中第 1 组与第 5 组实验结果相比较,或是把第 9 组与第 10 组实验结果相比较,都可以看出对化学镀层进行热处理可以提高相应的压电元器件的机械品质因子。但是与电镀精饰的作用相比,热处理对机械品质因子的影响不如电镀精饰对机械品质因子的影响大。而且热处理对陶瓷片的谐振电阻 R_0 的改善(减小)作用并不大(第 6 组实验结果 $R_0 = 7.22\ \Omega$,第 8 组实验结果 $R_0 = 6.73\ \Omega$),甚至还可出现 R_0 略有增大的情形(第 1 组实验结果 $R_0 = 7.44\ \Omega$,第 4 组实验结果 $R_0 = 7.66\ \Omega$)。由此可见,热处理对 Q_m 的改善作用,主要不是通过降低谐振电阻 R_0 使 Q_m 增加的。

作者认为热处理能促使化学镀层和电镀层中的镍原子,通过热扩散向陶瓷基体内迁移渗

表 1 后处理对 PZT 陶瓷片电学性能的影响									
实验 组编 号	陶瓷片 厚度 <i>d</i> /mm	电镀	低温 热处理	高温 热处理	损耗角 $\text{tg}\delta$ (极化前)	损耗角 $\text{tg}\delta$ (极化后)	带宽 $\Delta f/\text{kHz}$	谐振 电阻 R_r/Ω	机械 品质 因子 Q_m
1	1.20	×	×	×	0.005 ± 0.000	0.005 ± 0.000	4.63 ± 0.15	7.44 ± 0.36	$1\,340\pm31$
2	1.20	×	✓	×	0.005 ± 0.000	0.005 ± 0.000	4.63 ± 0.17	9.19 ± 1.56	$1\,092\pm183$
3	1.20	×	×	✓	0.005	0.005	4.53	7.00	1 424
4	1.20	×	✓	✓	0.005 ± 0.001	0.005 ± 0.001	4.46 ± 0.22	7.66 ± 1.23	$1\,369\pm151$
5	1.20	✓	✓	✓	0.005 ± 0.000	0.005 ± 0.000	4.50 ± 0.16	5.98 ± 0.32	$1\,720\pm82$
6	0.85	×	×	×	0.008 ± 0.002	0.005 ± 0.000	5.04 ± 0.01	7.22 ± 0.81	839 ± 121
7	0.85	×	✓	×	0.008 ± 0.005	0.005 ± 0.000	4.85 ± 0.12	7.66 ± 0.48	814 ± 31
8	0.85	×	×	✓	0.005	0.005	4.95	6.73	945
9	0.85	✓	×	×	0.008 ± 0.003	0.010 ± 0.005	4.89 ± 0.19	6.10 ± 1.90	$1\,089\pm290$
10	0.85	✓	✓	✓	0.006 ± 0.002	0.006 ± 0.002	4.61 ± 0.23	4.25 ± 0.24	$1\,575\pm87$

注：1) ✓ 表示实施了该项后处理，× 表示未实施该项后处理；
2) 表中列出的数据是在经过指定的后处理过程的同组实验中，多个样品的该项性质参数的平均值。

透，填充了基体表层由于粗化造成的空穴疏松层^[2]，从而在金属镀层与基体间形成欧姆接触，使接触电阻明显降低，因而提高了陶瓷片的机械品质因子 Q_m 。

作者用电子探针微区分析仪观察了镍镀层与陶瓷基体间的结合情况随热处理的变化(参见图 1~3)，其结果证实了上述观点。

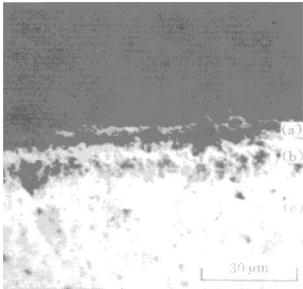


图 1 未经电镀和热处理的化学镀镍的 PZT 陶瓷片断面扫描
(a) 镍镀层；
(b) 保有大量粗蚀孔的陶瓷疏松层；
(c) PZT 陶瓷基体

图 1 是未经热处理的情形。由于在化学镀镍层与 PZT 陶瓷基体间有一层因粗化造成的多孔疏松层未被镍填满，还保有不少空隙，因

而使镀层与基体间结合力降低，并使接触电阻加大^[2]。当发生压电效应时，器件内部的能耗较大，所以未经热处理的陶瓷片机械品质因子 Q_m 较低。

图 2 是经低温热处理后的情形，其中疏松层保有的粗蚀孔已不象图 1 中那样明显。

而图 3 则表明，经高温热处理后，已看不出疏松层与镍镀层间的清晰界面了。这是由于热扩散，镍由镀层渗入 PZT 陶瓷表面疏松层，填塞在空隙中，合二为一，形成了合金层。因而热处理使接触电阻降低，机械品质因子得到

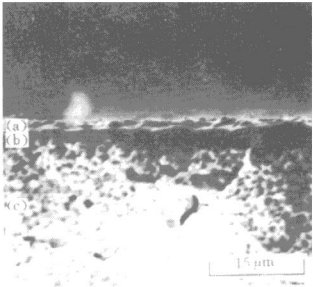


图 2 化学镀镍后经 200℃ 热处理的 PZT 陶瓷片断面扫描
(a) 镍镀层；(b) 疏松层；
(c) PZT 陶瓷基体

提高。

从表 1 结果还可以看出，在 200℃低温热处理对改善陶瓷片电学性能的作用不大；而在 200~500℃之间高温热处理，却可以使陶瓷片的电学性能有明显改善，这与文献^[4, 5]的报导是一致的。

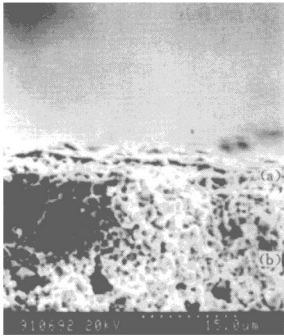


图 3 化学镀镍后经 460℃热处理的 PZT 陶瓷片断面扫描
(a)——镍层渗入到陶瓷表层，填授了粗性孔；
(b)——PZT 陶瓷基体

渡边澈认为，含磷量大于 7% 的镀镍层通常呈非晶态。在 200~500℃之间热处理时，这种非晶态合金会逐步向晶态合金(Ni+Ni₃P)转化。由于非晶态合金的无序性，使其电阻率比一般晶态合金要高。

所以，在 200~500℃热处理后，陶瓷片的电阻率会降低，并使机械品质因子有所提高。但热处理温度超过 500℃，对陶瓷片电学性能已无更多好处，而高温下镍极易被氧化，故不宜再提高热处理温度，我们选用 400~460℃温度范围进行热处理，得到满意的结果。

尽管如此，如果不经低温处理而直接高温处理，会因升温过快使镀层中可能夹有的微量水分来不及挥发就与镍反应，使镍氧化，不能再作电极。所以低温热处理仍是必不可少的。

2.3 与采用烧银电极的 PZT 陶瓷片电学性能

的比较

经过上述电镀和低温、高温热处理，可在 PZT 陶瓷表面制成合用的镍电极，其性能达到或超过了现在普遍采用烧银电极的 PZT 陶瓷元器件的同类性质参数，参见表 2。

表 2 镀镍电极与烧银电极的 PZT 陶瓷片电学性能的比较					
电极类型	陶瓷片厚度 <i>d</i> /mm	损耗角 $\tan\delta$ (镀化后)	带宽 Δf /kHz	谐振电阻 R_0/Ω	品质因子 Q_m
镀镍电极	1.20	0.005	4.50	5.98	1720
镀镍电极	0.85	0.005	4.58	4.48	1537
烧银电极*	1.00	0.008	4.83	4.71	1567

* 由苏州捷嘉电子有限公司生产的 9 片 PZT 陶瓷片
(合格片)测得的平均值

3 结论

- (1) 用化学镀方法在 PZT 陶瓷片上制得的镀镍层，还必须经过电镀精饰，及在 200℃温度加热 8h(低温热处理)，再在 N₂ 气氛保护下升温，于 400~460℃温度加热 35min(高温热处理)，才能制成符合使用要求的镍电极。采用这种镍电极的 PZT 陶瓷压电器件的机械、电学性能指标能达到甚至超过现在通用的采用烧银电极的同类器件的指标。
- (2) 化学镀后再电镀的作用是可以减小整个镍电极的谐振电阻和表面电阻，进而明显提高器件的机械品质因子。
- (3) 低温热处理的作用是把镀层内可能夹带或包藏着的微量水份缓缓排除，免其在高温热处理时使镍氧化。
- (4) 高温热处理的作用是促使镀镍层中镍原子的热扩散，使镀镍层与陶瓷基体间接触紧密，降低接触电阻和使用时的内部能耗，从而使机械品质因子得到改善。

参考文献

- 1 施克法，李学静，张旭等. 中国有色金属学报，1992，2 (5)，107—110.
- 2 Shi Xianfa, Zhang Xu, Li Xuejing *et al.* Transactions of

- Nonferrous Metals Society of China, 1993, 3(1): 72—76.
- 3 施宪法, 李学静, 张 旭等. 同济大学学报, 1994, 22(2): 242—246.
- 4 渡边澈等编著, 于维平等译. 非晶态电镀方法及应用. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1992.
- 5 石井英雄 等著, 黄键农译. 日本电镀指南. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1985.

METALLIZATION OF PZT CERAMIC SURFACE

(IV) POST-TREATMENTS AND THEIR EFFECTS ON METALLIZATION

Shi Xianfa, Li Xuejing, Liu Yansheng, Zheng Qiyu

Chemistry Department, Tongji University, Shanghai 200092

ABSTRACT The plated Ni layer on PZT ceramics by electroless plating must be carried out a post-treatment, which involved a Ni-electroplating process and double step heat-treatments at 200 °C in air and at 400~460 °C in N₂ atmosphere respectively. The experimental procedures of the post-treatment were investigated, and its effects on the metallization of PZT ceramic surface and the properties of the PZT ceramic components were discussed too.

Key words PZT ceramic surface electroplating heat-treatment

(编辑 李 军)