

ZnO 压敏陶瓷溅射金属化的研究

陶晔波¹, 徐 晓², 金 浩¹, 冯 斌^{1,3,4}, 王德苗^{1,3,4}

(1. 浙江大学 信息与电子工程学院, 浙江 杭州 310027; 2. 昆山万丰电子有限公司, 江苏 昆山 215313;

3. 浙江大学 昆山创新中心 先进电子专用设备研发中心, 江苏 昆山 251300; 4. 苏州求是真空电子有限公司, 江苏 昆山 215300)

摘 要:采用直流磁控溅射工艺实现氧化锌压敏陶瓷的金属化, 提出以三层电极膜系(镍铬/铜/银)的结构来获得更优的机械性能和电性能。与传统丝印烧结银浆金属化工艺相比, 磁控溅射工艺绿色环保, 溅射电极的厚度可控, 与基底的附着力更强, 且具有更优的电性能。研究表明, 采用磁控溅射工艺, 膜层附着力可以从 9.7 MPa 提高到 13.9 MPa; 器件的非线性系数和压敏电压分别增加了 45.5% 和 5.6%, 漏电流降低了 55%; 经过 125 °C、100 h 的高温负荷寿命试验后, 压敏电压变化率从 1.32% 降低到了 0.61%。对于氧化锌压敏电阻, 磁控溅射法制备的三层膜电极的电气性能、机械性能和可靠性均远优于烧银电极, 具有良好的应用前景。

关键词:氧化锌; 压敏陶瓷; 金属化; 磁控溅射; 电性能

中图分类号: TN384; TM281

文献标识码: A

Study on Metallization of ZnO-based Voltage-Sensitive Ceramics Using Magnetron Sputtering Technology

TAO Yebo¹, XU Xiao², JIN Hao¹, FENG Bin^{1,3,4}, WANG Demiao^{1,3,4}

(1. College of Information Science & Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Kunshan Wanfeng Electronics Co., Ltd., Kunshan 215313, China; 3. Zhejiang University Kunshan Innovation Center,

Advanced Electronic Special Equipment Research and Development Center, Kunshan 215300, China;

4. Suzhou Advanced Vacuum Electronic Equipment Co., Ltd., Kunshan 215300, China)

Abstract: A novel metallization process for voltage dependent resistor based on ZnO ceramics has been realized by using the direct-current magnetron sputtering method in this work. The three-layer electrode film (NiCr/Cu/Ag) structure was used to achieve better mechanical and electrical performance. Compared with the traditional silver baking technology, the magnetron sputtering has advantages of environment friendly process, thinner and controllable thickness of the electrodes, and better adhesion to the substrate. The results show that the film adhesion has been increased from 9.7 MPa to 13.9 MPa, the nonlinear coefficient and the breakdown voltage of the varistor has been increased by 45.5% and 5.6% respectively, and the leakage current is decreased about 55%. The sputtered electrodes also can improve the reliability of samples by reducing the change ratio of nonlinear voltages at an environment of 125 °C after 100 h from 1.32% to 0.61%. The electrical properties, mechanical properties and reliability of the three layer film electrode prepared by magnetron sputtering method are much better than that of the silver electrode created by silver sintering, and is promising in voltage dependent resistor application.

Key words: ZnO ceramics; voltage-sensitive ceramics; metallization; magnetron sputtering; electric properties

0 引言

氧化锌(ZnO)压敏电阻器是在 ZnO 粉末基料中, 按照不同配比掺杂 Bi₂O₃、Co₃O₄、Sb₂O₃、MnO₂、TiO₂、Cr₂O₃ 等金属氧化物经高温烧结而成^[1]。它具有电压非线性好, 通流容量大, 浪涌吸收

能量高及响应速度快等优点, 目前广泛应用在各类电路和电力系统中^[2]。随着需求量的不断增大, ZnO 压敏陶瓷的制备工艺和性能优化成为国内外热门研究课题^[3-4]。制备 ZnO 压敏电阻器的工艺流程中, 表面电极的制备会直接影响到陶瓷的电性能、

收稿日期: 2015-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61204124); 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(2014QNA5002)

作者简介: 陶晔波(1989-), 女, 江苏苏州人, 硕士生, 主要从事磁控溅射金属化和薄膜材料研究。金浩(1979-), 男, 浙江诸暨人, 副教授, 博士生导师, 主要从事薄膜电子与射频器件等领域研究。

可靠性和焊接性能,是最核心和关键的环节^[5]。目前,在国内、外的实际生产中,用于制备 ZnO 压敏电阻电极的方法主要有丝印烧结银浆法、化学沉积法和金属喷涂法^[6-9]。丝印法制备的电极与陶瓷表面的接触电阻大,化学镀镍/铜法过程中会产生有毒污染物,而金属喷涂法的生产成本高且金属粉末易发生爆炸。以上方法都无法避免产生有毒物质,且所有电极厚度需要超过 10 μm ,造成原料的极大浪费。美国 ABB 公司采用磁控溅射法溅射铝电极,厚度约 25~30 μm ^[10]。制备的铝电极结构致密,电极与陶瓷的接触界面缺陷更少,具有优良的电气和机械性能。但由于铝在大气中极易氧化,焊接性能较差。

本文采用磁控溅射法来制备 ZnO 压敏电阻表面电极,并提出以 3 层电极膜系(镍铬/铜/银)组合的结构来获得更好的电性能和可靠性。在这种结构中,镍铬是直接沉积在 ZnO 陶瓷表面作为过渡层,保证电极膜与陶瓷基体间具有良好的粘附性;Cu 作为导电层和中间阻挡层,在提供良好导电性的同时,还能阻挡高温焊锡在焊接时对电极层的溶蚀,并实现过渡层与焊接层材料的匹配;Ag 层作为焊接层和保护层,可以确保表面电极具有良好的可焊性,并保护铜层,避免其被氧化。

1 实验

1.1 样品制备

本文采用的 ZnO 压敏电阻型号为 20D681K,直径为 $\varnothing 19.3\sim 19.7\text{ mm}$,厚为 2.50~2.90 mm。实验前先将样品在去离子水中超声清洁约 20 min。烘干后放入 LP-1000B 型立式旋转靶连续自动磁控溅射系统中沉积多层膜电极。实验时,溅射本底真空 $3\times 10^{-3}\text{ Pa}$,工作气压 0.5 Pa,氩气(99.999%)为溅射气体。溅射靶材料分别为 NiCr(Ni, 80%),Cu(99.99%)和 Ag(99.99%),靶尺寸为 1 180 mm \times $\varnothing 72\text{ mm}\times\varnothing 54\text{ mm}$ 。各项制备参数如表 1 所示。采用金属掩模形成电极形状,电极直径为 $\varnothing 15.5\text{ mm}$ 的圆。NiCr 作为过渡层首先沉积在陶瓷基体表面,然后再沉积 Cu 和 Ag。另外,采用溅射法制备两层电极(Cu/Ag)与传统丝印法制备的电极作为对比样品。

表 1 溅射 3 层膜电极的工艺参数

靶材	溅射电压/V	溅射电流/A	沉积厚度/nm
NiCr	450	25	100
Cu	450	25	1 700
Ag	450	25	700

1.2 测试参数

取每种膜系的样品各 12 片,分别对他们进行测试和表征。采用压敏三参数测试仪(型号为 MOV TTK-168)测量 ZnO 压敏电阻的压敏电压、非线性系数和漏电流参数。施加峰值电流 3 kA 的 8 μs /20 μs 冲击波试验压敏电阻的耐受通流能力。拉力仪(K-50)测试电极膜与陶瓷基体间的附着力。高温负荷寿命试验是在 125 $^{\circ}\text{C}$ 环境下,对压敏电阻持续施加最大允许交流电压 100 h,测量计算试验前、后压敏电压的变化率。

2 结果与讨论

2.1 机械性能

为确保压敏陶瓷电性能的可靠性,要求金属膜层和陶瓷表面形成较牢固的连接,这也是器件最基本的技术指标。薄膜与基体的附着力可用单位面积上所承受的垂直拉力,即抗拉强度来表征。图 1 为采用不同工艺制备的膜层电极的平均抗拉强度,相比丝印电极和两层溅射电极,磁控溅射 3 层膜电极具有更优的附着力。由图可知,NiCr/Cu/Ag 膜层的平均抗拉强度为 13.9 MPa,明显大于 Ag 的 9.7 MPa 和 Cu/Ag 的 6 MPa。这是因为在溅射工艺下,离子轰击产生的高能金属原子 Cr 在沉积初期与瓷体表面发生了界面化学反应,生成了厚约 10 nm 的铬的氧化物^[11]。界面间形成的化学键力增强了 Cr 与 ZnO 压敏陶瓷表面的粘附力,Cr 层与瓷体表面达到了化学结合、机械咬合的综合状态,使电极膜层与基体的附着力远大于丝印烧结银电极。而根据金属的还原能力 $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr}$,Cr 更易捕捉界面处的空位氧而发生氧化反应,形成化学键,故膜层与基体附着力相对较大。但由于 NiCr 沉积的膜层残余应力较小,且更易做成柱形旋转靶,因此选择 NiCr 合金作为过渡层金属。

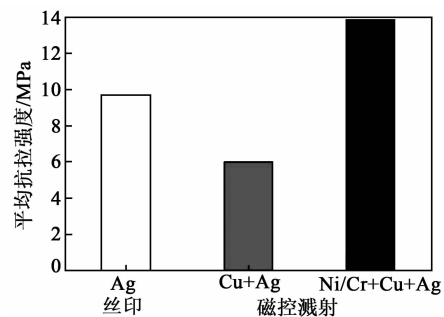


图 1 丝印烧结工艺和磁控溅射金属化膜层的平均抗拉强度比较

影响膜层附着力的因素还包括陶瓷与金属膜层

间热膨胀系数的匹配程度、膜层间的应力等。如表2所示,Cr在界面处发生化学反应形成的 Cr_2O_3 具有与ZnO陶瓷相近的热膨胀系数,从而降低膜层和基板间的内部应力。另外,NiCr、Cu和Ag也有着相匹配的热膨胀系数,电极膜层间内应力较小。而丝印电极是由于银浆会在陶瓷内部扩散从而导致电极与ZnO陶瓷的附着力提高。

表2 不同材料的热膨胀系数

热膨胀系数 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	ZnO	Ag	Ni/Cr	Cu	Cr_2O_3	Cu_2O
	6.51	29.5	14.3	16.5	6.5	3.5

2.2 电气性能

ZnO压敏陶瓷最常用的电性能参数有压敏电压、非线性系数 α 、漏电流、通流能力等,其中压敏电压、 α 、漏电流用来表征压敏陶瓷小电流特性。通流能力表征大电流特性。压敏电压是ZnO压敏陶瓷在线性区与非线性区转折点的电压值。非线性系数(α)是一个元件的电阻值随电压或电流变化是否敏感的标志,国际电工委员会(IEC)规定 $\alpha = \frac{1}{\lg(U_{1\text{ mA}}/U_{0.1\text{ mA}})}$,其中 $U_{1\text{ mA}}$ 和 $U_{0.1\text{ mA}}$ 分别为直流电流为1 mA、0.1 mA时电阻两端的电压值, α 越大,压敏电阻对电压变化敏感度越高。漏电流是在最大直流电压下流过压敏电阻的电流,漏电流越小,压敏电阻的功耗就越低,压敏电阻使用寿命越长。大电流冲击试验采用IEC本60060-2:1973标准规定的 $8\text{ }\mu\text{s}/20\text{ }\mu\text{s}$ 冲击脉冲在同方向冲击两次,冲击前、后压敏电压的下降率应小于10%。

磁控溅射电极和烧银电极的主要电性能参数如表3所示。溅射工艺制备的二、三层电极的压敏三参数相近,都明显优于烧银电极。由表可知,相比丝印电极,采用磁控溅射电极样品的 α 和压敏电压分别增加45.5%和5.6%,漏电流降低了53.8%。不同金属化工艺的样品均能通过 $8\text{ }\mu\text{s}/20\text{ }\mu\text{s}$ 大电流冲击试验。表中, ΔV_1 为 $8\text{ }\mu\text{s}/20\text{ }\mu\text{s}$ 冲击前后的压敏电压变化率, ΔV_2 为高温负载试验后压敏电压变化率。

表3 不同电极的ZnO压敏电阻的电性能参数

电极材料	电极厚度/ μm	压敏电压/V	α	漏电流/ μA	$\Delta V_1/\%$	$\Delta V_2/\%$
Ag(丝印)	10.0	719	66	1.95	5	1.32
Cu/Ag(溅射)	2.3	759	96	0.97	2	无
NiCr/Cu/Ag(溅射)	2.4	758	96	0.90	2	0.61

如图2、3所示,丝印电极的器件压敏电压和非线性系数分布相对较低,这是因为在丝印烧银过程中,银浆中的Ag和 Pb^{2+} 沿晶界向瓷体内部晶界层扩散,导致陶瓷表面一定厚度的区域内界面势垒高度比体内低,区域内晶粒平均压降比内部低。离子扩散使得在界面处形成缺陷,非线性变差。而在磁控溅射过程中,高能粒子轰击陶瓷表面,吸附界面处的空位氧,消除了表面缺陷,生成了致密的氧化层。氧化层的存在可以有效阻止Cu扩散进入ZnO陶瓷体中,从而导致压敏电压,特别是 α 的大幅增加。丝印工艺的高温退火过程虽然一方面有助于修复部分晶格损伤,但二次热处理过程增加了ZnO压敏电阻的静态漏电流。丝印电极和溅射三层膜电极的压敏电压变化率分别为1.32%,0.61%。溅射法制备的三层膜电极提高了压敏电阻的可靠性,这可能是由于采用低温溅射法制备的电极缺陷少,过渡层与基体间发生反应生成了阻挡层,能有效避免金属原子对陶瓷产生的不利影响,使陶瓷性能更稳定。

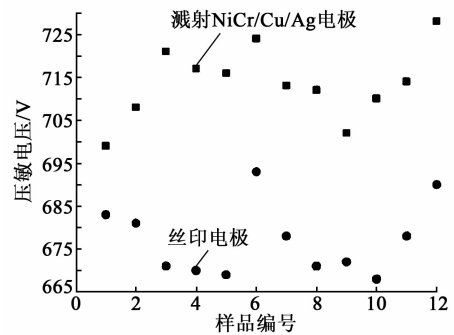


图2 两组样品的压敏电压值分布情况

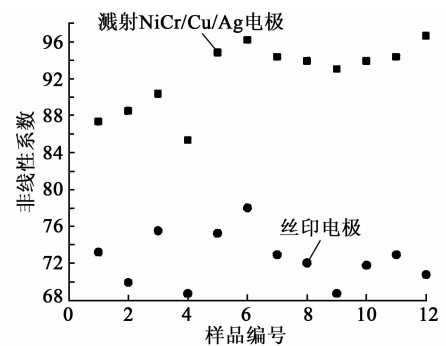
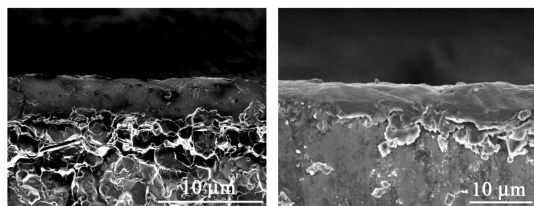


图3 两组样品的非线性系数分布情况

2.3 微观结构

对样品进行扫描电镜(SEM)断面结构分析,其中磁控溅射的样品选用NiCr/Cu/Ag膜系。图4为溅射工艺和丝印烧结工艺制备的膜层断面微结构图。由图可见,采用磁控溅射工艺制备的电极,膜层

更均匀、致密,且与陶瓷基底的界面更清晰。良好的微观结构使磁控溅射工艺表现出最佳的机械及电学特性。



(a) 溅射NiCr/Cu/Ag电极

(b) 丝印电极

图4 不同样品的膜层断面 SEM 图

3 结束语

本文采用 NiCr/Cu/Ag 三层膜系磁控溅射法实现氧化锌压敏陶瓷的金属化。与传统金属化工艺相比,溅射三层复合膜电极具有制备流程绿色环保,厚度更薄且可控,与基底的附着力更好,器件电学性能更佳等特性。结果表明,采用磁控溅射工艺,膜层附着力可以从 9.7 MPa 提高到 13.9 MPa;器件非线性系数和压敏电压分别增加 45.5% 和 5.6%,漏电流降低 55%;经过高温负荷寿命试验后,压敏电压变化率从 1.32% 降低到 0.61%。附着力与电性能更优是由于磁控溅射法制备的膜电极与陶瓷基体间有着良好的界面接触和匹配,且界面处形成的氧化层有效阻挡了金属元素向瓷体内部渗透。

综上所述,对于氧化锌基压敏电阻,磁控溅射法制备的氧化锌压敏陶瓷表面电极的机械性能和电气性能均远优于烧银电极。磁控溅射法作为一种新型的绿色环保且性能优越的金属化工艺,在 ZnO 压敏陶瓷领域具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] GUPTA K. Application of zinc oxide varistors[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(7): 1817-1840.
- [2] MATSUOKA M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1971, 10(6): 736-746.
- [3] 姚银华,曹全喜,邹青文. 四价添加剂掺杂 ZnO 压敏电阻器的性能[J]. 压电与声光, 2012, 34(6): 868-871.
YAO Yinhua, CAO Quanxi, ZOU Qingwen. Performance of ZnO varistor with tetravalent additive[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2012, 34(6): 868-871.
- [4] 王然龙,阮海波. 柔性 ZnO 基透明导电薄膜的研究进展[J]. 重庆理工大学学报(自然科学版), 2015(5): 33-40.
WANG Ranlong, RUAN Haibo. Progress of ZnO-based transparent conductive films deposited on flexible substrate[J]. Journal of Chongqing University of Technology(Natural Science), 2015(5): 33-40.
- [5] 查远华,杨传仁,陈宏伟,等. 脉冲冲击对 ZnO 功能陶瓷性能及微观结构影响[J]. 压电与声光, 2014, 36(2): 291-293.
ZHA Yuanhua, YANG Chuanren, CHEN Hongwei, et al. Effect of energy surge on property and microstructure of ZnO ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2014, 36(2): 291-293.
- [6] CHEN W P, LU S G, CHAN H L W. Influence of electroless nickel plating on I-V characteristics and its implications for reliability in ZnO-based ceramic varistors[J]. Materials Science & Engineering, 2003, 99(1): 70-73.
- [7] LAVROV R I, IVON A I, CHERNENKO I M. Comparative characteristics of silver and copper electrodes on ZnO varistor ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(9): 2591-2595.
- [8] 李盛涛,张炜. ZnO 线性电阻陶瓷体与烧银电极的电接触[J]. 功能材料, 1998(1): 85-88.
LI Shengtao, ZHANG Wei. Electrical contact between ZnO linear ceramics and fired-on Ag paste[J]. Journal of Functional Materials, 1998(1): 85-88.
- [9] 刘慧卿. 陶瓷-金属封接的化学镀镍工艺[J]. 真空电子技术, 2006(2): 55-56.
LIU Huiqing. A chemical nickel plating technique of ceramic-metal Seals[J]. Vacuum Electronics, 2006(2): 55-56.
- [10] OBERG A, STRIDH B, OSTERLUND R, et al. New contacting solutions for high voltage ZnO varistors [C]//Beijing: 26th International Conference on Electrical Contact(ICEC 2012), 2012.
- [11] 王文婷,王德苗,郑小婵. 溅射膜电极与氧化锌压敏陶瓷的界面机制研究[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(6): 585-589.
WANG Wenting, WANG Demiao, ZHENG Xiaochan. Formation and properties of interface of sputtered Cr/Cu electrode and ZnO varistor ceramics [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(6): 585-589.