

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.06.006

## 陶瓷表面金属化工工艺研究

刘永超<sup>1,2\*</sup>, 路亚娟<sup>2</sup>, 李润清<sup>1,2</sup>, 娄金刚<sup>1,2</sup>, 李梦娜<sup>1,2</sup>, 李晓征<sup>1,2</sup>, 王婷<sup>2</sup>

(1. 平高集团表面处理及金属防腐实验室, 河南 平顶山 467001; 2. 河南平高电气股份有限公司, 河南 平顶山 467001)

**摘要:** 采用磁控溅射方法在陶瓷上预镀一层金属使其具有导电性, 然后再使用氰化镀层体系方法电镀银, 制备出的镀层可焊性、附着力和耐腐蚀性能优异。开发出了一种操作简单方便、安全可靠的陶瓷表面镀银工艺, 生产成本低、效率高, 适用于规模化生产。

**关键词:** 陶瓷; 磁控溅射; 银层; 附着力; 可焊性; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TQ153.3      **文献标识码:** A

## Research on metallization process of ceramic surface

Liu Yongchao<sup>1,2\*</sup>, Lu Yajuan<sup>2</sup>, Li Runqing<sup>1,2</sup>, Lou Jingang<sup>1,2</sup>, Li Mengna<sup>1,2</sup>,Li Xiaozheng<sup>1,2</sup>, Wang Ting<sup>2</sup>

(1. Lab of Surface Treatment and Metal Anti-Corrosion of Pinggao Group, Pingdingshan 467001, China; 2. Henan Pinggao Electric Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China)

**Abstract:** A layer of metal was predeposited on the ceramic to make it conductive by magnetron sputtering, and then silver was electroplated by cyanide coating system. The prepared coating had excellent weldability, adhesion and corrosion resistance. A simple and convenient, safe and reliable silver plating process on ceramic surface has been developed, which has low production cost, high production efficiency and is suitable for large-scale production.

**Keywords:** ceramic; magnetron sputtering; silver layer; adhesion; weldability; corrosion resistance

随着5G网络基站的高度集成化和小型化发展, 对微波频段电路中的滤波器也有更高的要求。微波陶瓷因具备高介电常数、低损耗、低热膨胀系数、高导热系数、耐热震、耐腐蚀、体积小和成本较低等特点<sup>[1-2]</sup>, 成为了5G基站滤波器的主流。对滤波器来说, 陶瓷基体只是支撑结构, 传输和导电要靠金属镀层实现, 金属镀层的好坏直接影响滤波器的插损值、可靠性、可焊性等关键性指标。目前, 陶瓷滤波器普遍采用电导率高的银作为导体材料, 理论上银的纯度越好, 滤波器的电性能越好<sup>[3]</sup>。但银纯度高会使金属化层与陶瓷的附着力变差, 所以需要平衡纯度

与附着力。为了加强其在固体介质表面的附着力, 一般可通过改进金属化工工艺<sup>[4-6]</sup>或通过使用含有铜、钛、锌等元素的金属来打底, 提升银层附着力并满足可靠性<sup>[5,7-8]</sup>。

传统陶瓷表面金属化主要是通过将银粉浆料浸沾于基材后反复多次高温烧结制备<sup>[9-10]</sup>。但是表面银层与基材的附着力不强, 成品率低(60%)<sup>[11]</sup>。新兴陶瓷表面金属化技术磁控溅射法<sup>[12-14]</sup>利用高能离子技术在陶瓷表面制备致密的金属层, 所得涂层均匀性好, 但是实际应用存在一定技术难度, 成本较高。电镀法<sup>[15]</sup>通过还原电解液中的离子制备镀层,

收稿日期: 2022-08-09

修回日期: 2022-08-26

作者简介: 刘永超(1993—), 男, 研究生, 助理工程师, email: lyc931207@163.com

所得镀层具有较好的外观,但形成的金属层受电解液纯度的影响较大<sup>[2]</sup>。因此,研究操作简便且高质量的新型金属化工艺,具有非常重要的现实意义。

本文尝试采用磁控溅射预镀后使用电镀的方式,开发出一种操作简单方便、安全可靠的陶瓷表面镀银工艺和一种生产成本低、生产效率高,适用于规模化生产的工艺流程,对该制备方法下镀层的外观形貌、附着力、可焊性以及耐蚀性等进行了研究。

## 1 实验

根据前期实验研究<sup>[4-6]</sup>,选用纯银(99.999%)和铜合金(54.51% Cu、29.86% Ti、14.63% Zn)两种材料作为磁控溅射的靶材。

### 1.1 陶瓷表面金属化工艺流程

流程为超声波清洗(工业酒精、5~10 min)→烘干(真空、80℃、30 min)→等离子辉光清洗(氩气环境、30 Pa、入射功率90 W、1 min)→磁控溅射预镀银/铜合金(0.5 Pa、氩气环境、5~10 min)→活化(5 vol.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、30 s)→预镀银(2~6 g·L<sup>-1</sup> AgCN、120~150 g·L<sup>-1</sup> KCN、20~40℃、1.2~2.0 A·dm<sup>-2</sup>、5~15 s)→镀银(30~40 g·L<sup>-1</sup> AgCN、120~150 g·L<sup>-1</sup> KCN、20~30℃、0.8~1.5 A·dm<sup>-2</sup>、20~30 min)→干燥(压缩空气吹干)。

### 1.2 检测方法

采用台式X射线测厚仪和显微镜,对陶瓷金属化后镀层厚度和微观形貌进行观察。

采用加热法进行镀层附着力测试:在通风烘箱中以5℃·min<sup>-1</sup>的升温条件下加热至280℃,并保温20 min。最后,在空气中冷却至室温,观察银层是否起泡或脱落。

采用锡锅浸润法进行镀层可焊性测试:将样件放入230℃的锡锅中浸润3 s,观察锡面光滑平整性、浸润性和银层是否脱落。

采用辰华CHI660E电化学工作站,测试不同镀层在0.1 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的Tafel曲线,判断镀层的腐蚀特性。

## 2 结果及讨论

### 2.1 陶瓷金属化后镀层和表面状态

根据磁控溅射预镀层与电镀银层的厚度统计(如图1和表1所示)可知:磁控溅射预镀铜(PVD-Cu)、磁控溅射预镀银(PVD-Ag)以及两者电镀后

的镀层厚度相差较小,镀层均匀性较好。说明实验过程受人为影响的因素较少,工艺流程相对稳定。由磁控溅射预镀层与电镀银层的微观形貌图(如图2所示)可知:在相同陶瓷基体上,预镀银层相对预镀铜层要更加平整,镀层形貌更加细腻,致密性更好,预镀铜层表面存在很多坑洞;两者电镀后,银层的平整性与致密性与预镀层的结果一致。

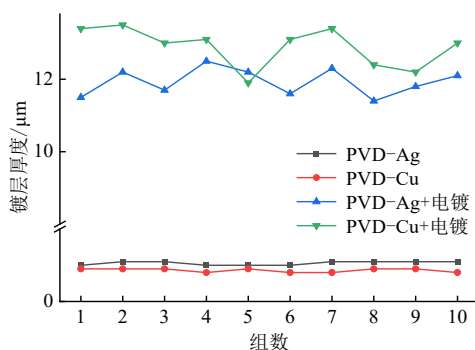


图1 磁控溅射预镀层与电镀银层的厚度统计图

Fig.1 Thickness statistics of magnetron sputtering precoatings and silver plating layers

表1 磁控溅射预镀层与电镀银层的厚度统计表

Tab.1 Thickness statistics of magnetron sputtering precoatings and silver plating layers

项目	组数	平均厚度/μm
PVD-Ag	10	1.1
PVD-Ag+电镀	10	12.1
PVD-Cu	10	0.9
PVD-Cu+电镀	10	13.1

### 2.2 附着力

根据加热法检测预镀层和电镀银层表面状态(图3)可以看出:预镀层表面均出现不同程度的氧化,但是未发生起泡、脱落现象,说明磁控溅射预镀层具有很好的附着力和高温稳定性。磁控溅射预镀银/铜合金后,电镀银层表面均出现不同程度的氧化。但磁控溅射预镀银后,电镀银层出现明显的起泡现象,将起泡银层挑开发现,磁控溅射预镀银层与电镀银层一同脱落。磁控溅射预镀铜后,电镀银层未出现明显的起泡、脱落现象。这是因为金属银的线性热膨胀系数相比于陶瓷基体的要大得多,在测试过程中,银镀层与陶瓷基体的收缩膨胀率相差较大,导致银层起皱与基体脱开<sup>[16]</sup>;而铜合金的线性热膨胀系数相对较小,结合力较好,达到测试标准。

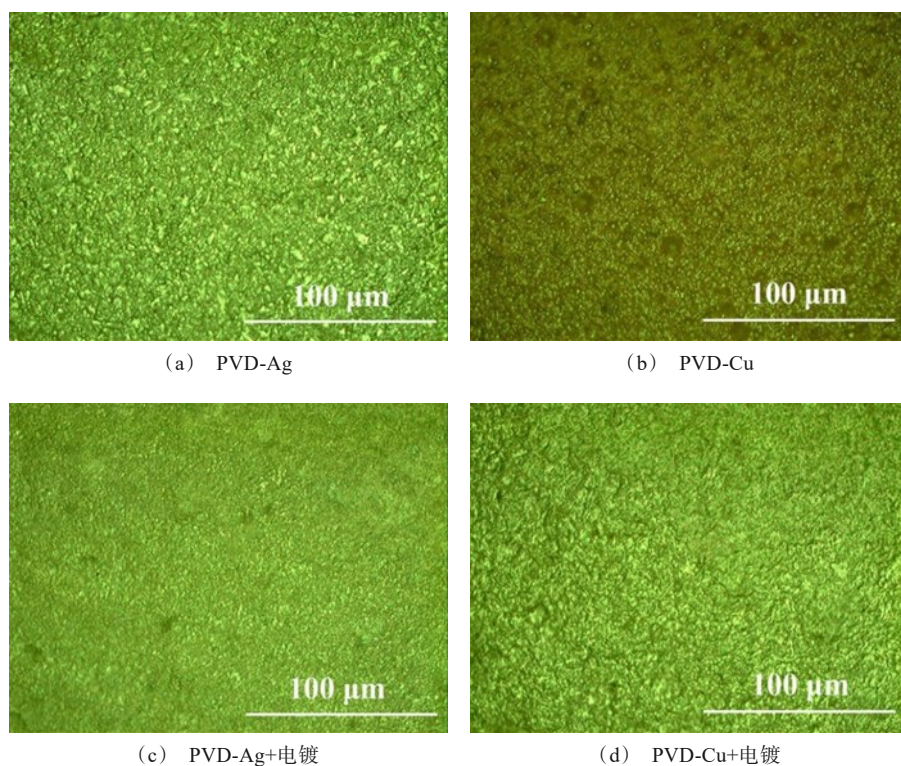


图2 不同磁控溅射预镀层与电镀银层的微观形貌图

Fig.2 Micro morphology of different magnetron sputtering preplatings and silver plating layers

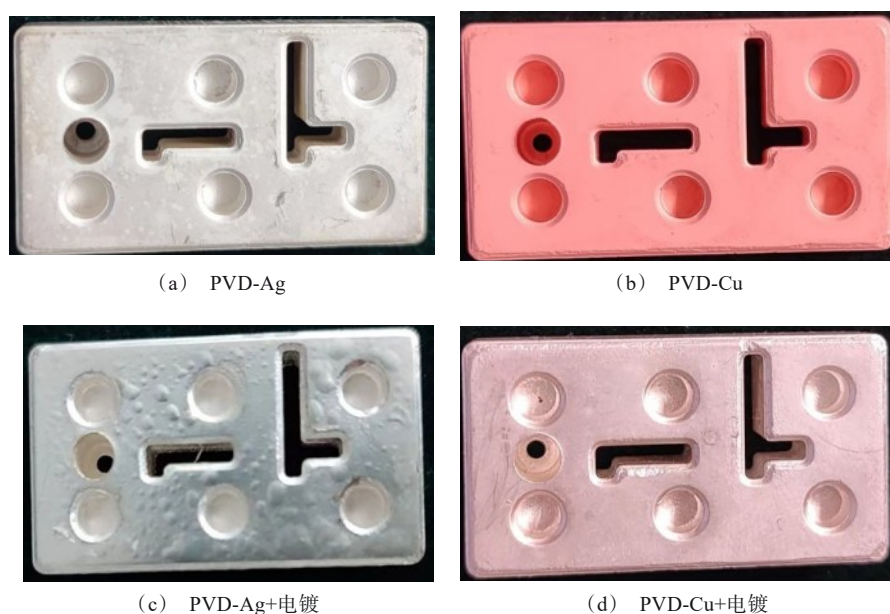


图3 加热实验后镀层表面状态图

Fig.3 Surface state of coatings after heating test

### 2.3 可焊性

采用锡锅浸润法,将两个样件分别放入 230 ℃

下的锡锅中浸润 3 s(如图 4 所示),观察到:磁控溅射预镀银后,电镀银层上锡面不平整、浸润性较差并



且镀层整体脱落,露出陶瓷基体;磁控溅射预镀铜后,电镀银层上锡面平整性较好、浸润性好并且银层

无脱落。说明了此工艺加工后陶瓷基体表面镀层的可焊性良好,也进一步说明了后者附着力良好。

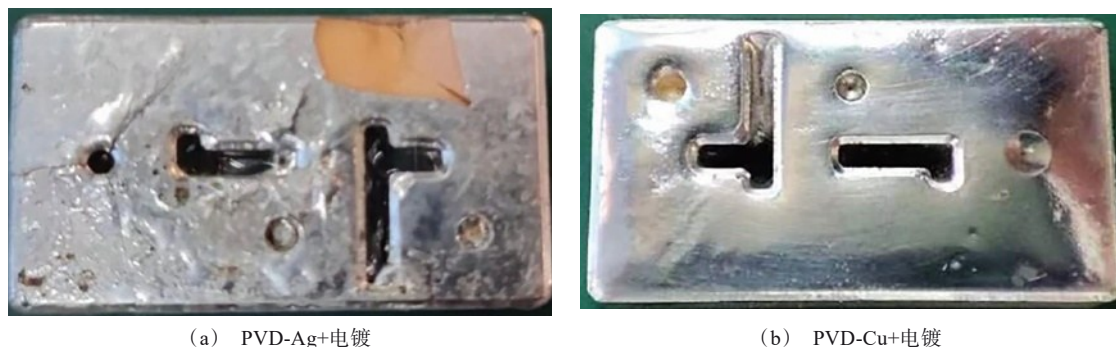


图 4 电镀银层的可焊性对比图

Fig.4 Comparison of solderability of silver plating layers

## 2.4 耐腐蚀性

图 5 所示为磁控溅射预镀银后电镀银层和磁控溅射预镀铜后电镀银层在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$  溶液中的动电位极化曲线。可以看出,在腐蚀电位  $E_{\text{corr}} \pm 120 \text{ mV}$  的电位区间内,阴极及阳极极化曲线均出现较明显的 Tafel 线性极化区,且 Tafel 区外推<sup>[17]</sup>的交点也大致落在  $E_{\text{corr}}$  处。由极化曲线外推法获得前者自腐蚀电位为  $-0.142 \text{ V}$ ,腐蚀电流密度为  $8.354 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;后者自腐蚀电位为  $-0.148 \text{ V}$ ,腐蚀电流密度为  $6.564 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。磁控溅射预镀银后电镀银层相比较于磁控溅射预镀铜后电镀银层的

自腐蚀电位稍微正一些,说明前者发生腐蚀的门槛更高<sup>[18]</sup>。从图 2 中磁控溅射预镀后电镀银的表面微观状态可以明显看出区别:磁控溅射预镀铜后电镀银层表面呈坑洼地貌,表面积增大,使得硫酸钾溶液与镀层接触更充分,增加了腐蚀的倾向性<sup>[19]</sup>。磁控溅射预镀银后电镀银层相比较于磁控溅射预镀铜后电镀银层的腐蚀电流密度稍微大一些,说明一旦发生腐蚀,前者腐蚀的速率更快<sup>[20]</sup>。这从两者电镀银层表面状态可知:前者相对于后者表面更加平整细腻,导致镀层表面接触电阻更小<sup>[21]</sup>,因此一旦发生腐蚀,其腐蚀速率更快。

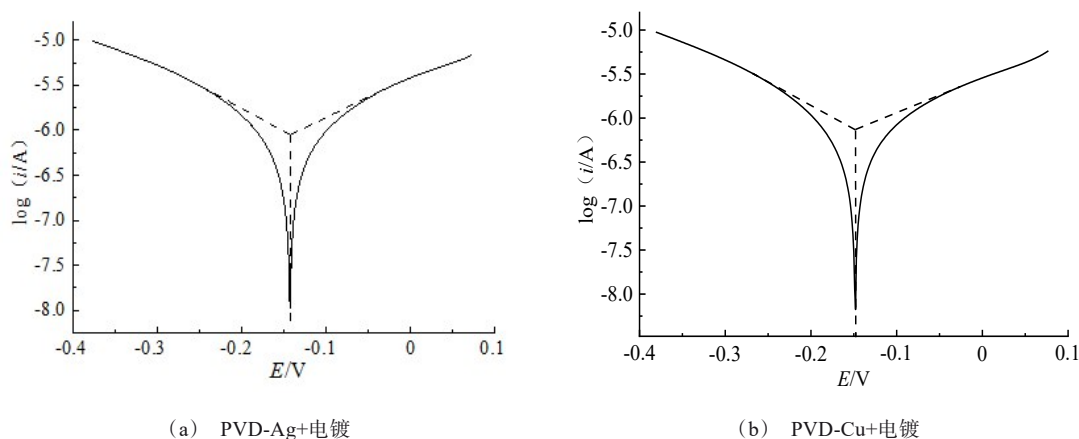


图 5 不同镀层在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$  体系中的塔菲尔曲线图

Fig.5 Tafel curves of different coatings in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$  system

### 3 结论

本工作探索了一种在陶瓷体上进行金属化的新工艺并且取得了良好的进展,与传统的在陶瓷基体上烧结金属化的工艺相比较,该工艺降低了因镀层结合力不良而造成的返工,提高了镀银合格率,降低了生产成本,提高了生产效率和经济效益,增强了产品的市场竞争力,是一种具有潜在的工业应用价值的新工艺。

### 参考文献

- [1] 艾桃桃. 钛酸盐功能陶瓷的研究进展[J]. 陶瓷, 2011 (2): 42-45.
- [2] 李艳江. 陶瓷基微波带通滤波器的设计与制作[D]. 成都: 电子科技大学, 2011.
- [3] 魏淑萍, 王德苗, 金浩. 微波介质陶瓷谐振器磁控溅射金属化[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(5): 689-693.
- [4] 马才兵, 黄振其, 冷浩博. 谐振器、滤波器与用于陶瓷的金属化方法[P]. 中国: CN111864330B, 2022-04-26.
- [5] 王玲, 康文涛, 高朋召, 等. 陶瓷金属化的方法、机理及影响因素的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(4): 411-417.
- [6] 秦典成, 李保忠, 肖永龙. 陶瓷金属化研究现状及发展趋势[J]. 中国陶瓷工业, 2017, 24(5): 30-36.
- [7] 侯俊. AIN陶瓷表面金属化的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- [8] Lang F, Yamaguchi H, Nakagawa H, et al. Cyclic Thermal stress-induced degradation of Cu metallization on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  substrate at 40 °C to 300 °C[J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44(1): 482-489.
- [9] 童品仪. 陶瓷件金属化工艺实践[J]. 电镀与精饰, 1992 (3): 38-39.
- [10] 石智凯, 朱晓云, 许磊, 等. 陶瓷电容器用导电银浆的微波烧结工艺及性能[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39 (5): 757-762.
- [11] 郭敏, 吴鑫然. 陶瓷介质滤波器的金属化工艺进展[EB/OL]. <http://www.huitouyan.com/doc-51b74392cc4aaf22896616468be7e705.html>, 2020-01-22/2022-08-09.
- [12] 谢小兵, 谢涛兵. 一种陶瓷介质滤波器的PVD纳米磁控溅射镀银金属化工艺[P]. 中国: CN112647050A, 2021-04-13.
- [13] 朱蓓蓓, 倪昌, 秦琳, 等. 基于磁控溅射的纳米金属薄膜沉积工艺研究[J]. 真空, 2021, 58(6): 21-26.
- [14] 岑嘉宝. 钛酸钡基PTC陶瓷溅射金属化的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [15] 李朋. 陶瓷、玻璃表面金属化及其性能研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2009.
- [16] 吴贤官, 沈志聪, 王塘. 涂层的热膨胀系数与附着力[J]. 上海涂料, 2006(1): 39-42.
- [17] 陈心欣, 关蕾, 李万江, 等. 表征Q235钢腐蚀速率的几种方法的比较研究[J]. 材料保护, 2021, 54(2): 34-39, 103.
- [18] 李达. 铝合金刷镀银前处理工艺对镀层性能的影响[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2017.
- [19] 徐扬, 邹勇, 栾涛. 化学镀镀层孔隙率对电化学行为的影响及其量化评价[J]. 功能材料, 2013, 44(6): 902-905, 910.
- [20] 陈阳. 镁合金化学转化膜的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2015.
- [21] 胡星福, 高华云, 毛江虹. 触头表面粗糙度对接触电阻影响的探讨[J]. 电工材料, 2004(1): 14-16.