

# MELHORAMENTO DA ADERÊNCIA EM FILME DE PRATA SOBRE CERÂMICA TIPO PZT USANDO IMPLANTAÇÃO POR PLASMA DE NITROGÊNIO \*

A. R. Silva<sup>‡</sup>, J. O. Rossi, M. Ueda, L. P. Silva Neto  
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, PO Box 515, 12245-970  
São José dos Campos, SP, Brasil

## Resumo

PZT tipo cerâmico (titanato zirconato de chumbo) usados como sensores piezoelétricos possuem eletrodos feitos por deposição de filmes metálicos sobre o substrato de cerâmica, tendo baixa adesão na superfície do substrato. Durante o processo de soldagem na fabricação de componentes eletrônicos, o filme metálico se desprende da superfície cerâmica devido à delaminação do eletrodo causada pela grande diferença de gradientes de expansão térmica entre o filme e cerâmica. Delaminação é um grave problema encontrado na fabricação de condensadores cerâmicos levando o eletrodo metálico ao desprendimento em várias camadas, o que conduz a uma falha do componente, já que o eletrodo não está mais em contacto com a superfície de cerâmica. Portanto, a fim de aumentar a aderência do filme à cerâmica, propõe-se neste trabalho tratar as amostras de PZT cobertas com filmes metálicos de prata por meio de implantação iônica por imersão em plasma (IIIP), usando-se um pulsador tipo Blumlein. Usando-se esta técnica, é mostrado que a aderência mecânica do filme (um eletrodo metálico de prata) foi aumentada, permitindo o processo de soldagem dos terminais para a fabricação do dispositivo piezoelétrico, sem falha por delaminação do filme. Tratamento de alívio de estresse térmico, também conhecido como processo de *annealing* também foi usado neste trabalho, como uma alternativa ao método PIII para aumentar a ancoragem do filme no substrato de cerâmica.

## I. INTRODUÇÃO

Junção Metal-cerâmica requer atenção especial porque envolve diferenças muito grande de afinidades química e mecânica entre ambas as superfícies, causando grande tensão de tração que pode levar a falhas de componentes [1]. Hoje em dia, os avanços tecnológicos têm permitido o uso de materiais metal-cerâmica em vários sistemas

híbridos, como em componentes eletrônicos, lâmpadas, isolamento para dispositivos elétricos de monitoramento de vácuo e outras aplicações na indústria de engenharia de precisão [2]. Em componentes eletrônicos com características não-lineares como cerâmica ferroelétricas, estas aplicações incluem condensadores cerâmicos não lineares utilizados na construção de linhas de transmissão não-lineares (LTNLs) para geração de ondas de RF de ondas tipo sólitons [3]. Como alternativa de material dielétrico não-linear devido às baixas perdas (fator de dissipação da ordem de 0,01), a cerâmica PZT pode ser uma boa escolha para utilização em LTNLs de alta potência. No entanto, para a construção da LTNL, o processo de soldagem dos eletrodos condensadores da amostra PZT na placa de circuito impresso (PCB) revelou ser um problema, porque a película metálica depositada pelo fabricante para formar os eletrodos na superfície da amostra (ver Fig. 1) tem baixa aderência ao substrato de cerâmica quando em contato com a alta temperatura do ferro de solda. Como resultado, a película metálica é desprendida da superfície do eletrodo, devido à delaminação causada pelo estresse térmico na junção metal/cerâmica. O estresse térmico pode ser explicado tendo em conta a diferença significativa entre a expansão térmica entre as superfícies na região da interface devido a diferentes gradientes de temperatura do filme metálico e da cerâmica.



Figura 1. Sensor piezoelétrico comercial (PZT).

Em termos de conteúdo, na próxima seção é mostrada uma discussão prévia sobre deposição de filmes, testes de riscamento e processo de soldagem. Na seção III, é mostrado o arranjo experimental utilizado para o processo IIIP e tratamentos térmicos. A seção IV mostra os resultados experimentais para amostras sem tratamento e

\* Trabalho financiado pelas agencias brasileiras, CAPES and FAPESP, e pela USAF (SOARD) sobre contrato FA9550-13-0132.

<sup>‡</sup> email: ataide@plasma.inpe.br

tratadas usando-se ambas as técnicas. Estes resultados incluem ensaios de riscamento e de choque térmico de soldagem, bem como diagnósticos de superfícies tais como a espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Finalmente, a seção V apresenta um breve sumário sobre os principais resultados obtidos no trabalho.

## II. FUNDAMENTOS

Para a deposição de eletrodos metálicos sobre os sensores de cerâmica PZT na indústria, uma pasta contendo uma camada espessa (25 – 50  $\mu\text{m}$ ) de partículas metálicas (normalmente, Ag ou Au, etc), e colagem por vedação vítrea é aplicada em ambos os lados do disco de cerâmica. Para completar o processo de sinterização, o disco cerâmico dielétrico é aquecido. Em seguida, o selo vítreo funde-se durante o tratamento pelo calor, melhorando a aderência do eletrodo metálico sobre a superfície cerâmica sob uma baixa temperatura de sinterização [4]. Neste trabalho, isto foi confirmado pelo teste de riscamento (*scratch test*) usando-se uma amostra não tratada (comercial). Este teste consiste em gerar um risco na superfície da amostra, movendo-se linearmente uma ponta afiada carregada com uma força cada vez maior sobre a área selecionada. Os resultados deste ensaio fornecem três importantes parâmetros: a força normal aplicada, o coeficiente de fricção e as cargas críticas determinadas por um sensor acústico ao longo da trilha. Quaisquer falhas da delaminação do filme ou detritos encontrados na trilha são detectados como picos visíveis através das formas de onda dos parâmetros de ensaio. Esta análise também é completada com um exame completo por imagem do riscamento por um microscópio óptico embutido.

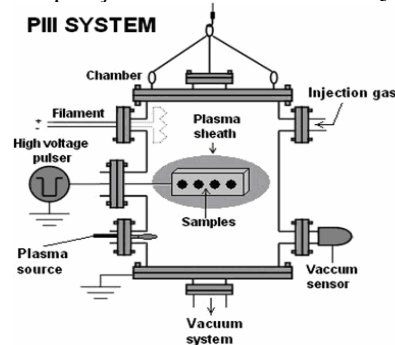
Por outro lado, o estresse térmico piora a adesão do filme durante o processo de soldagem. O ponto de fusão da solda utilizada na PCB é da ordem de 220 ° C. Quando a solda fundida está em contacto com a película de prata dos eletrodos do PZT, a troca de calor ocorre de uma forma rápida, uma vez que a prata é um excelente condutor térmico. Como resultado, a película de prata sofre expansão térmica, em pouco tempo. Ao contrário, a cerâmica é um material refratário com baixa dilatação a esta temperatura. A aderência entre a superfície de película de metal e cerâmica é fraca, basicamente mantido por forças de Van der Waals e de ancoramento mecânico entre as superfícies. Portanto, uma vez que a camada de prata se expande muito mais rápido do que a cerâmica, o processo de soldagem é comprometido, causando delaminação no eletrodo com subsequente rachadura do filme/junção cerâmica.

## III. METODOLOGIA

Amostras comerciais de PZT cobertos com eletrodos de filmes metálicos de prata apresentam falhas de adesão

em superfícies de cerâmica quando aquecidas. Para utilização como condensadores, linhas de transmissão não-lineares ou em aplicações gerais em eletrônica é necessário soldar os eletrodos da amostra PZT em placas de circuito impresso. Conforme comentado anteriormente, o calor aplicado pelo uso de uma ferramenta de solda produz delaminação na superfície resultando na inutilização do componente. Para resolver este problema, amostras de PZT circulares, como mostrado na figura 1, foram tratadas usando-se a técnica de implantação iônica por imersão plasma (IIIP), com gás de nitrogênio. Para este processo, uma elevada tensão de até 50 kV/1  $\mu\text{s}$  foi aplicada usando-se um pulsador Blumlein [5]. Tal como demonstrado na literatura [5], o processamento IIIP é bastante adequado para o tratamento de diferentes tipos de materiais para melhorar propriedades superficiais tribológicas, mecânicas, físicas e químicas, sem alterar a as dimensões e a matriz do substrato.

A Fig. 2 mostra um diagrama esquemático do sistema de alta tensão IIIP usado neste trabalho, o qual inclui uma câmara de vácuo com uma pressão de trabalho de  $7 \times 10^{-3}$  mTorr, onde o plasma de nitrogênio é formado previamente por uma descarga luminescente de plasma usando uma fonte de 600 V DC. As amostras a serem tratadas são colocadas sobre um suporte no interior da câmara e durante o processo IIIP ficam imersas no plasma, envolvidas por uma camada de íons conhecida como bainha de plasma em que os elétrons são repelidos pelo potencial negativo de alta tensão, aplicado a partir do pulsador sobre a superfície da amostra. Esta região se expande em direção às paredes da câmara durante a aplicação do pulso e os íons são acelerados e implantados na superfície das amostras tratadas. Maiores detalhes do princípio de operação IIIP são discutidos em [6] e [7].



**Figura 2.** Desenho esquemático mostrando o sistema IIIP utilizado.

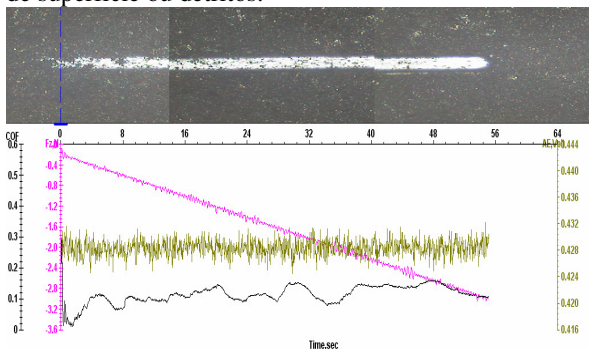
Antes da implantação da amostra, tanto o interior da câmara de vácuo como o suporte de apoio das amostras foi submetido à limpeza de descarga luminescente utilizando-se gás argônio com 99,999% de pureza. A implantação da amostra foi subsequentemente realizada utilizando-se gás nitrogênio com 99,996% de pureza. As caracterizações das amostras tratadas incluem diagnósticos de superfície, como espectroscopia por dispersão de raios-x (EDX) e testes de choque térmico

(processo de soldagem). Para análise de EDX, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo JSM-S310.

Como uma alternativa para o tratamento de IIP, também foi utilizado um tratamento térmico (*annealing*). Neste caso, as amostras de PZT comerciais sem tratamento foram aquecidas durante 80-90 min usando-se um forno modelo Marshall 1027, com uma temperatura constante controlada de cerca de 150 ° C para eliminar as tensões térmicas na interface metal-cerâmica.

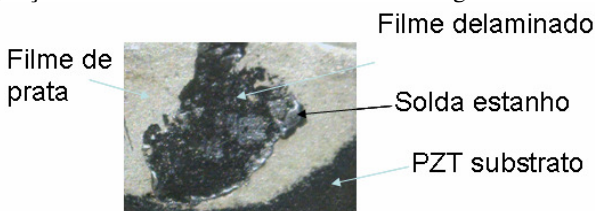
#### IV. RESULTADOS & DISCUSSÕES

Em primeiro lugar, os experimentos foram iniciados com os testes de riscamento de amostras sem tratamento para verificar a ancoragem entre o filme e o substrato. A Fig. 3 mostra o teste de riscamento de uma amostra de PZT não tratada usando um tribômetro UMT-CETR com sensor acústico. Como pode ser visto na Fig. 3, nenhuma falha ou detrito são observados na imagem da trilha de riscamento, bem como sem picos notáveis sobre as formas de onda de teste da força normal, coeficiente de atrito e correspondente sensor acústico. Estes resultados confirmam que o desgaste ocorre apenas na área da trilha, tendo-se boa adesão do filme ao substrato não tratado à temperatura ambiente, não se notando fissuras de superfície ou detritos.



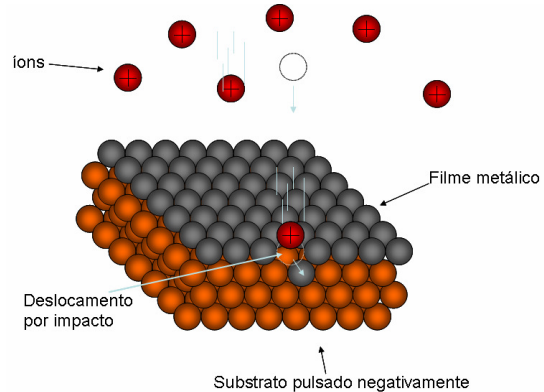
**Figura 3.** Acima, a imagem da trilha na superfície e abaixo os resultados dos testes de riscamento que mostram a força normal na posição N (rosa), o coeficiente de fricção não-dimensional  $\mu$  (preto) e a saída do sensor acústico em verde (marrom).

No entanto, quando a amostra não-tratada é submetida a choque térmico durante o processo de soldagem, ocorre delaminação do filme com subsequente rachadura da junção filme/cerâmica como mostrado na Fig. 4.

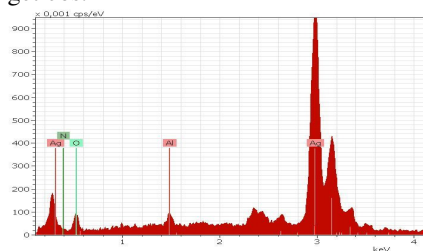


**Figura 4.** Delaminação do filme ocorrida durante o processo de soldagem.

Em seguida, para superar este problema, as amostras de PZT foram tratadas por um processo de IIP com amplitudes de pulso de 50 kV e uma duração de 1 $\mu$ s, a taxas de repetição de aproximadamente 100 Hz. Este tratamento com íons de alta energia, empurra os átomos do filme metálico para a estrutura cristalina do PZT por deslocamento (*recoil*), tal como descrito na Fig. 5, aumentando a aderência entre o filme e a superfície do substrato [8]. A implantação de íons na superfície do eletrodo de prata é confirmada pela análise do espectro de EDX, como mostrado na Fig. 6, pelo pico de nitrogênio (N). A composição química correspondente do espectro de EDX é mostrada na Tab. 1. Nesta tabela pode-se observar que o filme é composto basicamente pela prata (Ag) com uma camada de óxido de superfície, sendo Al um elemento contaminante originado das paredes da câmara de vácuo e N o elemento químico implantado. A implantação de íons na estrutura cristalina da prata gera uma tensão que impede a livre circulação entre átomos, modificando as propriedades da superfície do material. O efeito mais comum sobre a superfície do material é o aumento da dureza e resistência à tração, o que por sua vez, reduz o efeito do estresse térmico por dilatação da superfície e assim evita a delaminação do filme de prata durante o processo de soldagem. A eficácia do processo IIP foi verificada e a Fig. 7 mostra a imagem da superfície de uma amostra tratada por IIP com o eletrodo de prata metálica firmemente soldada a um terminal de cobre, sem a presença de fissuras ou delaminação do filme na interface metal/cerâmica.



**Figura 5.** Ilustração do fenômeno de deslocamento (*recoil phenomenon*) pelo processo de implantação de íons energéticos.



**Figura 6.** EDX do filme metálico tratado por IIP.

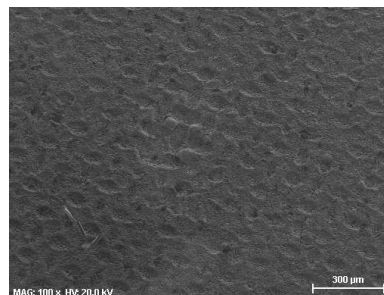
**Tabela 1.** Composição química por análise de EDX.

Elemento	A	Energia	wt. %
Ag	47	L	80,87
O	8	K	14,35
N	7	K	2,64
Al	13	K	4,13

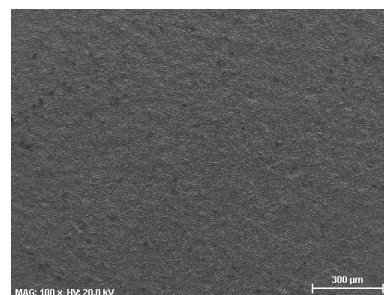


**Figura 7.** Terminal de cobre firmemente soldado ao eletrodo metálico PZT sem rachaduras ou delaminação do filme.

Além disso, a deposição em camadas de filmes metálicos também pode ser formada por evaporação térmica ou deposição catódica. Em qualquer caso, os filmes têm descontinuidades na interface filme/substrato, que contribui para o desprendimento do filme durante o processo de soldagem. Como alternativa à técnica de IIP, o processo recozimento (*annealing* [9]) pode ser usado para aliviar o estresse térmico entre duas diferentes estruturas cristalinas. Neste trabalho, amostras de cerâmica comercial PZT foram colocadas em um forno a uma temperatura constante de cerca de 150 °C durante 80-90 minutos. Este processo alivia o estresse térmico e dá conformação mecânica para as primeiras camadas de deposição, aumentando a adesão do filme sobre o substrato de cerâmica, de uma maneira semelhante ao processo de IIP. Os resultados para os testes de soldagem com amostras recozidas foram bons, podendo ser considerado como alternativa do tratamento anterior utilizando a técnica de IIP. Em princípio, não ocorreram alterações significativas entre as superfícies recozidas e as não tratadas, não a ponto de se notar visualmente na microestrutura de superfície filme. Isto porque a temperatura de recozimento utilizada é demasiadamente baixa para produzir quaisquer modificações químicas e morfológicas visíveis. No entanto, utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com 100 vezes de ampliação, é possível observar uma conformação mecânica do filme de prata por causa da presença dos pequenos poros e deformações na superfície cerâmica do PZT recozido, como mostrado na Fig. 8. Para efeito de comparação, veja na Fig. 9, a imagem MEV de uma amostra padrão, sem tratamento com a mesma ampliação, que mostra uma superfície mais homogênea e lisa, com menos deformações e poros menores.



**Figura 8.** Imagem MEV com 300 µm de resolução do filme de prata de uma amostra PZT tratada termicamente.



**Figura 9.** Imagem MEV com mesma resolução obtida para a superfície da amostra PZT padrão.

## V. SUMÁRIO

Neste trabalho, foi demonstrado que a adesão do filme de prata no substrato cerâmico durante o processo de soldagem pode ser significativamente melhorada tratando as amostras de PZT usando-se duas técnicas diferentes: implantação de íons de nitrogênio por plasma pulsado e processo de recozimento (*annealing*). Ambos os processos testados produziram bons resultados, tendo em conta a ausência de delaminação do filme de prata, ou fissuras na superfície do filme, quando esta é soldada ao terminal de um componente. Para a técnica de IIP, o deslocamento de átomos de prata (Ag) na estrutura do substrato causado pelo impacto de íons de nitrogênio foi um fator determinante para o aumento da ancoragem mecânica do filme no substrato de cerâmica, mesmo em altas temperaturas utilizadas na soldagem. Finalmente, o segundo método do processo de recozimento, produz uma conformação do filme com pequenas deformações e poros na estrutura da superfície, aliviando o estresse térmico e também aumentando a adesão do filme, o que impede que as rachaduras ou delaminação ocorram durante o choque térmico no processo de soldagem.

## VI. REFERÊNCIAS

- [1] J. G. Pepin, W. Borland, P. O. Callaghan, and R. J. S. Young, "Electrode-based causes of delaminations in

multilayer ceramic," *Journal of the American Society* 72 pp. 2287-2291, 1989.

[2] C. C. Lee, T. Y. Lee, and Y. J. Jen, "Ion-assisted deposition of silver thin films," *Thin Solid Films* 359, pp. 95-97, 2000.

[3] P. W. Smith, *Transient electronics: pulsed circuit technology*. West Sussex, UK: John Wiley & Sons, 2002, pp. 245-255.

[4] Ming-Jen Pan; Randall, and Clive A., "A brief introduction to ceramic capacitors," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 26, no. 3, pp. 44-50, 2010.

[5] J. O. Rossi, M. Ueda, and E. Schamiloglu, "Advances in high-voltage modulators for applications in pulsed power and plasma-based ion implantation," *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 39, pp. 3033-3044, 2011.

[6] M. Ueda, A. R. Silva, C. B. Mello, G. Silva, H. Reuther, and V. S. Oliveira, "Influence of the residual oxygen in the plasma immersion ion implantation (PI3) processing of materials," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B*, v. 269, p. 3246-3250, 2011.

[7] M. Ueda, L. A. Berni, G. F. Gomes, A. F. Beloto, E. Abramof, and H. Reuther, "Application of a dc glow discharge source with controlled plasma potential in plasma immersion ion implantation," *J. Appl. Phys.* 86, p. 4821, 1999.

[8] G.F. Gomes, M. Ueda, H. Reuther, E. Richter, and A.F. Beloto, "Nitrogen recoil chromium implantation into SAE 1020 steel by means of ion beam or plasma immersion ion implantation," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 196, pp. 275-278, 2005.

[9] J.C.N. Reis, A.F. Beloto, and M. Ueda, "Annealing effects in samples of silicon implanted with helium by plasma immersion ion implantation," *Nuclear Inst. Met. Phys. Research B*, vol. 240, pp. 219-223, 2005.