

压敏电阻银浆的研制

李宏杰¹, 张志旭², 曲海霞¹, 冀亮君¹, 席建全¹

(1. 西安创联宏晟电子有限公司, 西安 710065; 2. 西京电气总公司, 西安 710065)

摘要: 附着力低和大电流冲击时揭盖是压敏银浆经常出现的问题。研究了玻璃成分、添加剂及银粉对压敏电阻性能的影响。结果表明, 玻璃的化学成分及银浆的添加物对银层的附着力和大电流冲击有重要影响。优化配方使用混合银粉, 加入添加剂, 选用合适的玻璃粉, 所得银浆料的印刷性能、方阻、附着力、与焊料的润湿性及耐焊性等各项指标符合要求。

关键词: 金属材料; 银浆; 性能; 压敏电阻; 玻璃; 银粉; 添加剂

中图分类号: TM241, TG146.3⁺² **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0103-05

The Preparation of the Silver Electronic Paste for the Varistors

LI Hongjie¹, ZHANG Zhixu², QU Haixia¹, JI Liangjun¹, XI Jianquan¹

(1. Xi'an Chuanglian hongsheng Electronic Co. Ltd., Xi'an 710065, China; 2. Xijing Electronical General Co., Xi'an 710065, China)

Abstract: The common problems of the varistors silver paste is lower adhesion, uncover after the big current impact. The effects of the glass ingredient, the additives and the silver powders on the properties of the varistors was investigated. The glass ingredients and the additives were proved to be an important effect on the adhesion and the big current impact. The properties of the silver paste can be improved by using mixed silver powders, adding a additive and suitable glass powder. The silver paste printability, sheet resistivity, adhesion, wettability and soldering resistance can all meet the requirements.

Key words: metal materials; silver paste; performance; varistors; glass; silver powder; additive agent

压敏电阻器是一种电阻值随外加电压的增加而敏感变化的电子陶瓷器件, 它是基于压敏材料随着电压的增加、电流具有非线性变化的特性工作的, 已被广泛应用于过压保护和稳压。SiC 作为压敏材料的历史比较悠久^[1], 1908 即出现了 SiC 避雷器的研究。自从 1968 年日本松下公司首次研制成功了以 ZnO 为主体的压敏电阻以来, ZnO 压敏电阻的研究和应用得到了长足的发展^[2-4], 由于其优良的非线性特性使之迅速成为制造压敏电阻器的主导材料。

传统 ZnO 压敏电阻是以 ZnO 为主体, 添加若干其他氧化物改性的烧结体。添加成份为 Bi₂O₃、Sb₂O₃、Co₂O₃ 和 Cr₂O₃ 等^[5]。单纯的 ZnO 不具有非线性性质, 但加入离子半径大于 Zn²⁺ 的其它金属离子, 能在 ZnO 晶粒之间形成晶界, 使 ZnO 具有非

线性特性。ZnO 压敏陶瓷非线性性质取决于其微观结构。

压敏电阻银浆对压敏电阻的性能有重要影响, 占据了压敏电阻的主要制造成本。传统的压敏电阻银浆是含铅玻璃粉银浆。压敏银浆的发展趋势^[6]是玻璃不含 ROHS 限制的铅、镉及六价铬元素, 烧结范围宽(500~600℃), 所得银层致密无空洞、方阻小、易焊接、附着力高, 大电流冲击时不揭盖。

李代颖等^[7]研究了 4 种形貌和粒度不同的银粉对压敏电阻通流能力的影响, 玻璃采用铋硼硅铝玻璃, 在 540℃ 烧结, 发现银粉的比表面积大小对银电极的烧结致密程度有较大影响。采用高比表面积(8.61 m²/g)的超细银粉制成的银浆在 540℃ 条件下烧结后银膜致密平整, 银电极机械性能良好, 在进

行通流测试时电流达 6300 A 以上时电极仍未受损。但玻璃粉的配比,银浆的附着力及方阻、与焊料的润湿性及耐焊性均没有表述。

陈群星^[6]采用 2 种软化点不同的玻璃粉,通过比例调整,制备了附着力大于 1.5 kg,烧结范围在 480~580℃的压敏电阻银浆,但玻璃粉的成分、大电流冲击、与焊料润湿性及耐焊性未提供。

压敏电阻银浆重点考核指标是附着力和大电流冲击。本文在研制烧结峰值为 530~580℃,保温时间为 10~20 min 的中温银浆的过程中,分析了影响附着力和大电流冲击的因素,通过调整银粉的配比、玻璃粉的成分及配比、添加剂等,制备出性能符合要求的压敏电阻银浆。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

实验所用乙基纤维素、银粉、添加剂均为购自不同厂家的市售原料,玻璃粉为自制。

三辊研磨机(上海第一化工机械厂 S150 型)用于银浆制备;烧结炉(洛阳新奇电炉厂 KSJ-1400 型)用于银浆烧结;数显粘度计(上海天平仪器厂 NDJ-8SN 型)用于测定粘度;刮板细度计(天津金孚伦厂 QXD-50 型)测定浆料细度(0~50 μm);低阻计(常州同惠仪器厂 TH2512 型)测定银层电阻;拉力机(苏州凯特尔仪器设备有限公司 K-LS200 型)测定焊点拉力;显微镜(上海光学仪器六厂 XSP-36XL 型)用于银层表面观察。

1.2 银浆制备

1.2.1 条件试验

1) 银粉:对不同厂家生产的银粉,进行配比,制备银浆,烧结,用 40 倍显微镜观察银层致密度。

2) 玻璃粉:选择不同玻化温度、不同化学成分的玻璃粉,制备银浆,烧结,测试附着力、与焊料润湿性及耐焊性。

3) 选择不同的添加剂,制备银浆,烧结,测试附着力、与焊料润湿性及耐焊性。

1.2.2 浆料制备和烧结

1) 制备:在上述试验基础上,选择最佳银粉配比、玻璃及添加剂,用三辊研磨机研磨 1 h,制备银浆,测试浆料性能。

2) 烧结:将上述制备的银浆样品,用 200 目不锈钢丝网印刷在 ZnO 压敏电阻片上,在 170℃干燥

1~3 min 后,进炉子烧结。烧结峰值温度 580℃,高温保温时间 20 min,烧结周期 90 min。

1.3 测试

1.3.1 银浆性能测试

1) 粘度:用数显粘度计测定粘度,使用 4 号转子,转速 12 r/min。

2) 印刷性能:用 200 目不锈钢丝网。

3) 细度:用 0~50 μm 刮板细度计测浆料细度。

1.3.2 银层性能测定

1) 方阻:制备条形图案的不锈钢丝网,在 70×15 mm 的 96 瓷片上印制银浆,在 580℃烧结温度,烧结周期为 90 min,冷却到室温,用低阻计测定阻值,测量出线条的长度,阻值除以长度,即得方阻。

2) 附着力:在压敏电阻瓷片上印刷银浆图案,烧结后用锡铅焊料焊接 Φ1 mm 的镀锡铜引线,用拉力机测定焊点拉力。

3) 银层与焊料润湿性能:焊接时,肉眼观察银层是否易焊接。

4) 银层致密性:用 40 倍显微镜观察银层表面,观察是否有空隙。

5) 耐焊性:将印刷烧结后的压敏电阻片浸在 230~240℃锡锅内 4~5 s,取出,肉眼观察银层的完整性。

6) 大电流冲击:采用 4.5 kA, 8/20 μs 波形对焊接封装好的压敏电阻进行大电流冲击,观察有无开裂、引线脱落,计算大电流冲击前后压敏电压的变化值。该项测试由银浆使用单位完成。

2 结果与讨论

2.1 银粉的型号规格对银层致密度的影响

压敏电阻性能检测需要大电流冲击,它需要银层颗粒堆积致密,不能有空洞、气泡等缺陷,否则,大电流冲击时,银层电流密度不均匀,导致在缺陷处温升过高,引起揭盖,烧毁电阻器。这就要求,银粉颗粒要有良好的颗粒级配。文献 7 的研究指出:颗粒细小,比表面积大的银粉制备的银浆致密平整,耐大电流冲击能力良好。

本文选用的 2 种银粉,一种为球形(S-Ag),另一种为不定形(A-Ag)。其形貌分别如图 1 所示。保持乙基纤维素含量为 4%,将 2 种银粉按不同比例混合,制备的银浆性能如表 1 所示。

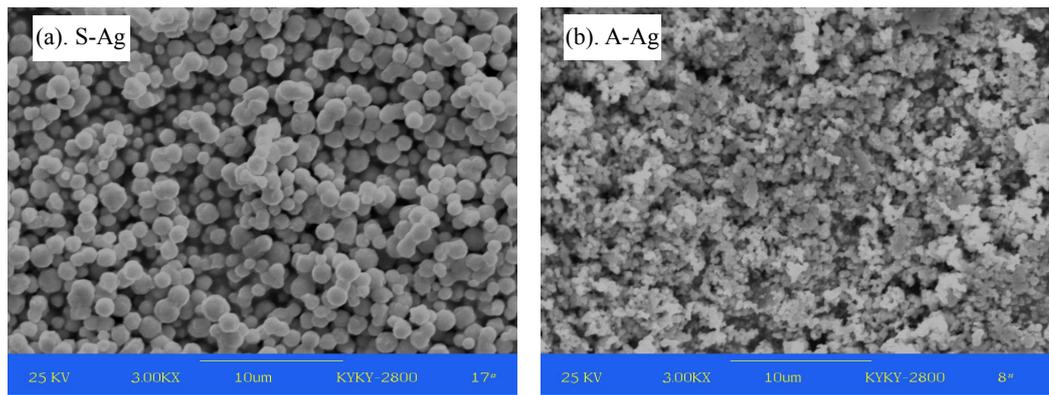


图 1 球状银粉(a)和无定形银粉(b)的扫描电镜图像

Fig.1 SEM images of spherical (a) and amorphous (b) silver powder

表 1 不同质量配比的银粉制备的银浆性能

Tab.1 The properties of silver paste prepared by different ratios of silver powder

银浆性能	银粉配比(S-Ag : A-Ag)			
	100:0	70:30	30:70	0:100
印刷性能	不适	适合	适合	不适
银层致密度	空洞较多	空洞较少	最佳	佳

由表 1 可看出，随着无定形银粉比例越大，银层致密度越高，这是因为无定形银粉颗粒细小，堆积后的空隙更小。当球状银粉与无定形的重量比在

3:7 时，银层的致密度最佳，这可能是银粉颗粒搭配，相互填充空隙导致的结果。银粉的粒度、形貌、比表面积及堆实密度对银浆的流变性能、烧结后银层的性能有重要影响^[7-10]。综合考虑，确定使用 30% 球形银粉+70%无定形银粉，这还可以降低乙基纤维素用量，达到快速烧结的目的。

2.2 玻璃化学成分对附着力的影响

不同化学成分的玻璃粉，制备成银浆后，印刷，在 550 度，保温 20 分钟，随炉降温，焊接，测试附着力。具体情况如表 2 所示。

表 2 不同化学成分(质量分数)的玻璃粉对附着力的影响

Tab.2 The chemical composition (mass fraction) of glass effects on the silver layer adhesion

配方	玻璃组成	附着力/N
1#	Bi ₂ O ₃ 80%-B ₂ O ₃ 10%-SiO ₂ 3%-CuO5%-MnCO ₃ 2%	≤5
2#	Bi ₂ O ₃ 50%-B ₂ O ₃ 15%-SiO ₂ 1%-TiO ₂ 2%-Fe ₂ O ₃ 1%-ZnO25%	10
3#	Bi ₂ O ₃ 70%-B ₂ O ₃ 14%-SiO ₂ 1.3%-Al ₂ O ₃ 0.7%-ZnO14%	≤5
4#	Bi ₂ O ₃ 50%-B ₂ O ₃ 15%-SiO ₂ 4%-V ₂ O ₅ 6%-ZnO25%	≤5
5#	Bi ₂ O ₃ 50%-B ₂ O ₃ 15%-SiO ₂ 4%-V ₂ O ₅ 6%-ZnO25%	≤5
6#	Bi ₂ O ₃ 68%-B ₂ O ₃ 12%-SiO ₂ 1.3%-Al ₂ O ₃ 0.7%-ZnO12%-MnO ₂ 1.3%-Cr ₂ O ₃ 3%-Co ₂ O ₃ 1%	≤5
7#	Bi ₂ O ₃ 68%-B ₂ O ₃ 10%-SiO ₂ 4%-Al ₂ O ₃ 1%-ZnO10%-Li ₂ O1.3%-Sb ₂ O ₃ 3%	≤5
8#	Bi ₂ O ₃ 30%-B ₂ O ₃ 24%-SiO ₂ 1%-TiO ₂ 2%-Fe ₂ O ₃ 1%-ZnO35%-V ₂ O ₅ 5%	15~25

由表 2 可以看出，1#、3#、4#、5#、6#、7#配方的玻璃粉制备的银浆，焊接后基本没有附着力，轻轻一碰焊点就脱落了；只有 2#、8#玻璃粉制备的银浆具有附着力。笔者认为，玻璃粉与基体的粘接是机械附着，与基体的粗糙度、润湿性密切相关。玻璃成分中含有与基体成分相同的物质，如 ZnO、Bi₂O₃、MnO₂、SiO₂、Sb₂O₃、Cr₂O₃，并不能提高

附着力。玻璃成分中加入 TiO₂，与基体具有一定的附着力，说明该氧化物的加入，可以有效降低玻璃的软化温度，获得与基体更好的润湿性。说明玻璃成分的选择，对银浆的附着力至关重要。

2.3 复合玻璃粉对银浆烧结范围的影响

为了拉宽烧结温度范围，通常采用玻化温度不同的 2 种玻璃粉搭配使用。在烧结温度下限烧结时，

较低玻化温度的玻璃粉熔化, 形成与基体的粘接, 此时高玻化温度玻璃粉作为骨架; 在烧结温度上限烧结时, 较高玻化温度的玻璃粉开始玻化, 形成与基体的粘接力。

为此, 本研究以表 2 中的 8[#]配方为基础, 调制出玻化温度分别为 500℃、550℃的玻璃粉, 编号为 9[#]和 10[#]。取少量的玻璃粉, 用铲刀压平在 96%氧化铝基片上, 放入马弗炉里, 30 min 升到预定温度, 保温 10 min, 取出观察玻璃表面。如玻璃表面在低于该温度下不光亮, 在该温度下光亮, 则该温度即为这个玻璃的玻化温度。编号 9[#]的玻璃粉占玻璃粉总量的 40%, 编号 10[#]的玻璃粉占玻璃粉总重量的 60%。制成银浆, 分别在 530、550 和 580℃烧结, 保温均为 20 min。附着力测试结果见表 3。

表 3 不同烧结温度对银层附着力的影响

Tab.3 The sintering temperature effects on the silver layer adhesion

烧结温度	530℃	550℃	580℃
附着力/N	1.8~35	2.2~38	2.5~42

2.4 氧化物添加剂对银层附着力的影响

电子元件的电极银浆要求其附着力高, 在电子元件的使用过程中, 如加速、磕碰、冲击等过程中, 银层附着力牢固, 不能出现脱落、开裂等质量问题。

银层与基体的附着力主要取决于 2 个因素: 玻璃和氧化物。玻璃与基体的附着是机械结合, 附着力的与基体表面的粗糙度直接相关。如基体表面光滑, 则附着力较小^[11]。要求玻璃与银粉及基体的润湿性好, 在烧结过程中, 能够填充银粉之间的空隙, 获得致密的、导电性良好的银层。在浆料中添加氧化物, 可以与基体反应结合, 进一步提高附着力, 使银层致密、方阻减小^[12]。银浆中常见的氧化物添加剂是 Bi₂O₃、CuO 和 Cu₂O 等, 这是针对氧化铝陶瓷基板有效的添加剂。笔者多次实践证明, 在以氧化锌为基底的银浆中, 这些氧化物对附着力基本不起作用, 原因在于, 在烧结条件下, 这些化合物不能与氧化锌形成有效的化合键。本文采用 MnO₂、Al₂O₃、NiO 混合添加的方式, 考察了不同氧化物和玻璃含量对附着力的影响, 结果见表 4。

表 4 结果证实了前述结论: 单独的玻璃或氧化物均不能获得理想的附着力, 二者共同作用, 是获得良好附着力的必要手段。本工艺中氧化物的熔点均高于 550℃, 单独使用, 在烧结温度下, 较难与

表 4 不同氧化物和玻璃比对银层附着力的影响

Tab.4 The oxide and glass matching effects on the silver layer adhesion

氧化物/%	玻璃/%	附着力/N	润湿性	耐焊性/S
0.5	3.5	18~40	佳	5
1	3.5	23~42	次之	2
1.5	3.5	25~45	再次之	1

基体元素发生固相反应。当玻璃与氧化物混合使用后, 在烧结温度下, 玻璃可使氧化物部分熔融, 熔融的氧化物与基体易于发生化学反应, 形成较为牢固的化学键, 导致附着力明显提高。同时, 氧化物的加入, 导致与焊料的润湿性降低, 耐焊性降低。这可能是氧化物添加剂的加入, 降低了银的有效面积, 导致与焊料的润湿性降低。同时, 氧化物的加入, 导致了玻璃熔点的上升, 玻璃的致密度下降, 由于银层的耐焊性主要取决于玻璃, 故银层的耐焊性随之降低。

2.5 优化配方制备的银浆性能

根据前述试验, 最终确定的优化配方为: 用 4% 的 EC200 溶液作粘合剂, 折合加入 EC200 溶液占总组成的 26%; 30%球状银粉+70%无定形银粉占总量的 70%; 复合玻璃粉($T_g=500^\circ\text{C}$, 540°C)作为粘接剂, 占总量的 3.5%; 0.5%的复合添加剂。制得银含量为 70%的银浆及烧结所得银层性能列于表 5。

表 5 优化配方所制备银浆的性能

Tab.5 The properties of the silver paste prepared by optimized ingredient

指标名称	合格值	测定值
粘度(25℃, 1.5 r/min)/cps	200000±2000	215000
印刷性能	良好	良好
附着力($\Phi 14$, 浸焊)/N	≥15	16~48
方阻/(mΩ/□)	≤10	4.98
银层厚度/ μm	12~20	15~20
银层颜色	致密光亮	致密光亮
压敏电压变化值[大电流(4.5 kA, 8/20 μs)冲击 2 次/%]	≤10	1~8.7

由表 5 可见, 优化工艺制备所得银浆性能符合要求。产品经峰值温度为 580℃的链式炉烧结后所得银层致密, 颜色为白色光亮。产品性能符合客户要求并已批量供货。

3 结论

1) 将不同形貌和颗粒分布的银粉混合使用, 可制得银层致密的银浆。

2) 玻璃的化学成分与配比对银层的附着力、与焊料的润湿性及耐焊性有重要影响。

3) 少量添加剂与玻璃粉共同作用, 可以提高银层的附着力, 添加剂的用量对银层的润湿性及耐焊性有重要影响。

基于上述研究获得了优化的制备配方, 所得产品性能符合指标要求, 按批量生产工艺烧结得到致密的白色银层, 满足供货要求。

参考文献:

- [1] FROSCHE C J. Improved carbide varistors[R]. Bell Lab rec, 1954, 32: 326-340.
- [2] MATSUOKA M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics[J]. Japanese journal of applied physics, 2014, 10(6): 736-746.
- [3] LEVISON L M, PHILIP H R. Zinc Oxide Varistor-A Review. [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1986, 65(4): 639-646.
- [4] EINZINGER R. Metal oxide varistors[J]. Annual review of materials research, 1987, 17(17): 299-321.
- [5] MUKAE K, TSUDA K, AND NAGASAWA L. Non-ohmic properties of ZnO-Rare earth metal oxide-Co₃O₄ ceramics[J]. Japanese journal of applied physics, 2014, 16(8): 1361-1368.
- [6] 陈群星. 复合玻璃粉在 ZnO 压敏电阻用银浆料中的作用[J]. 电子元件与材料, 2006, 26(3): 46-47.
CHEN Q X. Action of composite glass powder in silver pastes for ZnO varistor[J]. Electronic components and materials, 2006, 26(3): 46-47.
- [7] 李代颖, 张宏亮, 程耿, 等. 银粉的表面形态对 ZnO 压敏电阻片通流能力的影响[J]. 船电技术, 2015, 35(4): 35-41.
- [8] 郑建华, 张亚萍, 花巍, 等. 银浆流变性能对硅太阳能电池电性能的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版). 2009, 35(3): 396-399.
ZHENG J H, ZHANG Y P, HUA W, et al. Effect of rheological property of silver conductive paste on electrical property of Si solar cells[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural science edition), 2009, 35(3): 396-399.
- [9] 刘发, 刘卓峰, 张为军, 等. 银粉含量及几何特征对银浆流变性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2015, 32(8): 65-68.
LIU F, LIU Z F, ZHANG W J, et al. Influence of Ag content and geometrical characteristic on rheological properties of silver paste[J]. Electronic components and materials, 2015, 32(8): 65-68.
- [10] 堵永国, 余翠娟, 王震. 导电银浆的丝网印刷适性与流变学[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 82-90.
DU Y G, YU C J, WANG Z. Screen printing suitability and rheology of conductive silver paste[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 82-90.
- [11] 虎轩东. 厚膜微电子技术[M]. 成都: 电子元件与材料编辑部, 1989.
HU X D. Thick film microelectronics technology[M]. Chengdu: Electronic components and materials edition, 1989.
- [12] 李耀霖. 厚膜电子元件[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1991.
LI Y L. Thick film electronic components[M]. Guangzhou: Huanan science and engineering college press, 1991.