

银对氧化锌压敏电阻器用铜导电浆料的影响

马洪春¹ 朱晓云^{1,2*} 龙晋明² 曹 梅³

(1.昆明理工大学材料科学与工程学院,昆明 650093;2.昆明贵信凯科技有限公司,昆明 650093;
3.昆明理工大学理学院,昆明 650093)

摘 要 用铜导电浆料替代传统的贵金属银浆料是电子浆料发展的重要方向之一。根据氧化锌压敏电阻器对导电浆料的工艺技术要求(烧结温度不能高于 600℃,否则会造成器件压敏电性能降低),在铜导电浆料中添加适量银粉,制备了新型铜导电浆料,并将其印在氧化锌压敏基片表面,通过烧结处理得到导电铜膜。采用扫描电子显微镜观察导电铜膜的显微组织,采用四探针法测定导电铜膜的电阻,考察了铜粉种类、银添加量、银粉添加方式和烧结温度对导电铜膜性能的影响。结果表明,在铜导电浆料中添加质量分数 4.5% 的银粉,有助于提高浆料中铜粉的烧结活性,在烧结温度为 600℃ 时可获得结合力和导电性良好的导电铜膜。银添加量一定时,与银粉相比,银包铜粉在浆料中的分布均匀性和连结性更好。

关键词 氧化锌压敏电阻,铜导电浆料,银包铜粉,掺杂

中图分类号 TN37

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0085-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.020

Influence of adding Ag on copper electrode paste for ZnO varistor

Ma Hongchun¹ Zhu Xiaoyun^{1,2} Long Jinming² Cao Mei³

(1.College of Materials Science and Engineering,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650093;2.Kunming Guixinkai Technology Co.,Ltd.,Kunming 650093;
3.College of Science,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650093)

Abstract Replacing traditional precious metal silver paste with copper conductive paste is one of the important directions for the development of electronic paste. The technical requirements of the zinc oxide(ZnO) varistor for the conductor paste (sintering temperature can not be higher than 600℃, otherwise the varistor electrical performance of the device will be reduced), a suitable amount of Ag was added to the copper paste. The copper electrode paste was printed on the surface of the ZnO pressure-sensitive substrate, and subjected to sintering treatment to obtain a conductive copper film. The microstructure of conductive copper film was observed by scanning electron microscope, and the resistivity was measured by four-probe method. The effects of the type of copper powder, the amount of silver added and the addition method on the sintering process and the properties of the copper film were investigated. The results shown that adding 4.5wt% of Ag in the copper slurry can improve the sintering activity of the copper powder in the slurry, and obtained copper electrode film with good bonding and conductivity at a lower sintering temperature (600℃). Compared with silver-powder, silver coated copper powder had better distribution uniformity and connection in slurry when silver was added.

Key words zinc oxide varistor, copper electrode paste, silver-coated copper powder, doping

氧化锌压敏电阻器因具有优良的非线性、通容量大、漏电性小及性价比高等优点,被广泛应用于电子设备及其他电力保护系统^[1-3]。目前,用于氧化锌压敏电阻的导体浆料基本为银浆。随着银粉价格及加工成本的逐年增加,不断攀升的生产成本给压敏电阻器生产厂家带来巨大压力,因此寻找一种可以

替代银粉的金属粉体来制备导体浆料显得尤为重要。铜具有优异的导电性,可用于制备导体浆料。本研究以铜粉、玻璃粉、氧化铋、松油醇、乙基纤维素为原料制备铜导电浆料,通过在铜粉中掺杂银包铜粉,提高了铜粉活性,改善了铜导电浆料的烧结性能,并将其应用于氧化锌压敏电阻器。

基金项目:云南省科技型中心企业技术创新项目(2017EH016)

作者简介:马洪春(1996-),男,研究生,研究方向为铜电子浆料。

联系人:朱晓云(1965-),女,教授,从事微电子工业用电子浆料研究工作。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

A 型铜粉(松装密度 $2.35\text{g}/\text{cm}^3$ 、振实密度 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、粒径 $0.5\sim 1\mu\text{m}$),B 型铜粉(松装密度 $2.40\text{g}/\text{cm}^3$ 、振实密度 $3.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$),C 型铜粉(松装密度 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 、振实密度 $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$),A 型和 B 型铜粉均采用机械喷雾法制备,C 型铜粉采用电解还原法制备。玻璃粉 GF-1、松油醇、乙基纤维素、氧化铍。

四探针测试仪(SD2002 型),上海乾峰电子仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,XL30ESEM-TMP 型),荷兰飞利浦公司;X 射线能谱分析仪(EDS,D8 Advance 型),德国 Bruker 公司。

1.2 铜导电浆料的制备

以 A 型、B 型、C 型铜粉作为导电相,分别与玻璃粉、氧化铍、松油醇、乙基纤维素混合,研磨后得到铜导电浆料,实验配方见表 1。

表 1 铜导电浆料的实验配方

样品编号	配方
1	90% A 型铜粉+8%玻璃粉+2%氧化铍+0%银包铜粉+0%银粉
2	90% B 型铜粉+8%玻璃粉+2%氧化铍+0%银包铜粉+0%银粉
3	90% C 型铜粉+8%玻璃粉+2%氧化铍+0%银包铜粉+0%银粉
4	60% A 型铜粉+8%玻璃粉+2%氧化铍+30%银包铜粉+0%银粉
5	60% B 型铜粉+8%玻璃粉+2%氧化铍+30%银包铜粉+0%银粉
6	60% C 型铜粉+8%玻璃粉+2%氧化铍+30%银包铜粉+0%银粉
7	85.5% C 型铜粉+8%玻璃粉+2%氧化铍+30%银包铜粉+4.5%银粉

注:表中数据均为质量分数。

1.3 导电铜膜的制备

将制备的铜导电浆料印在氧化锌压敏基片表面,烘干后在氮气气氛中于不同温度(500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C)条件下烧结 60min,得到导电铜膜。

1.4 分析与测试

采用四探针测试仪测定导电铜膜的电阻;采用扫描电子显微镜分析导电铜膜的微观形貌;采用 X 射线能谱分析仪测定导电铜膜中的元素组成。

2 结果与讨论

2.1 铜粉微观形貌分析

图 1 为不同类型铜粉的 SEM 图。由图可以看出:A 型铜粉为粒径 $1\mu\text{m}$ 左右的球形颗粒;B 型铜粉为粒径 $2\mu\text{m}$ 左右的球形颗粒;C 型铜粉为粒径 $2\mu\text{m}$ 左右的树枝状颗粒。

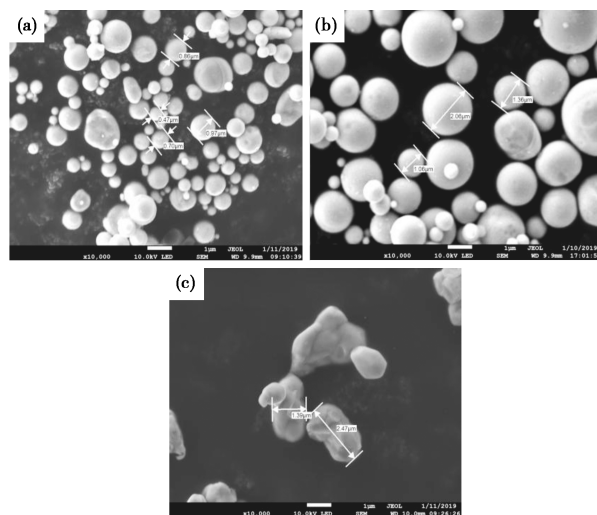


图 1 不同类型铜粉的 SEM 图

[(a)A 型;(b)B 型;(c)C 型]

2.2 铜导电浆料形貌分析

图 2 为掺杂银包铜粉和掺杂银粉的铜导电浆料样品的扫描电镜背散射图。从图可以看出,在相同的研磨条件下,银包铜粉质量分数为 30% 的铜导电浆料 6 号样品,银颗粒的分布均匀性要优于银粉质量分数为 4.5% 的铜导电浆料 7 号样品。原因是掺杂银包铜粉时,银包铜粉与铜粉的质量比为 1:2,而银粉与铜粉的比例远远小于 1:2,达到了 1:19,导致铜粉与银颗粒的接触面积缩小,因此在相同的研磨时间内,银包铜粉的连结性和均匀性都优于银粉。

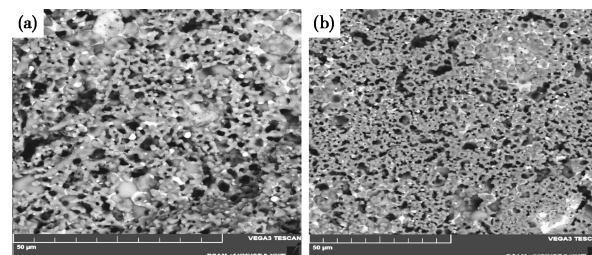


图 2 掺杂银包铜粉和掺杂银粉的铜导电浆料样品的扫描电镜背散射图

[(a)样品 6;(b)样品 7]

2.3 不同烧结温度条件下导电铜膜的微观形貌分析

不同烧结温度条件下用 A 型铜粉制备的导电铜膜 SEM 图见图 3。由图可以看出:随着烧结温度

的升高,铜粉的表面形貌呈现出从颗粒相互接触,烧结颈的长大到致密化的过程。烧结温度较低时,铜粉颗粒之间的分界依然很明显,烧结温度达到 700℃ 后,铜粉才能逐渐融化形成导电铜膜。烧结温度达到 800℃ 时孔洞进一步消失,导电铜膜的致密化程度进一步加强。

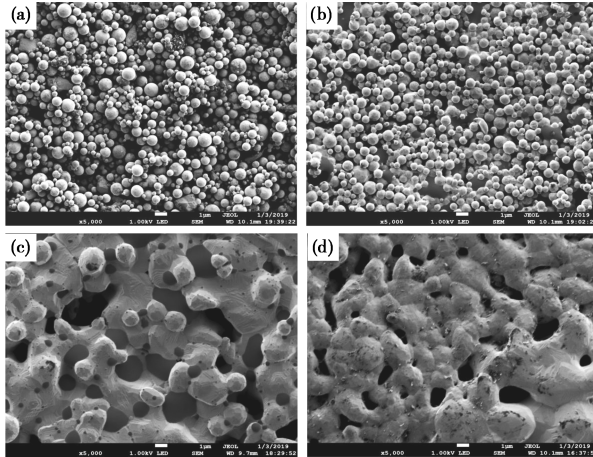


图 3 不同烧结温度条件下用 A 型铜粉制备的导电铜膜 SEM 图

[(a)500℃;(b)600℃;(c)700℃;(d)800℃]

不同烧结温度条件下用 B 型铜粉制备的导电铜膜 SEM 图见图 4。由图可以看出:B 型铜粉颗粒的粒径明显增大,因此在低温烧结时,相同温度下烧结效果不如小粒径铜粉;烧结温度达到 800℃ 时,铜粉融化形成的导电铜膜其致密化程度与使用 A 型铜粉形成的铜膜基本没有差别。

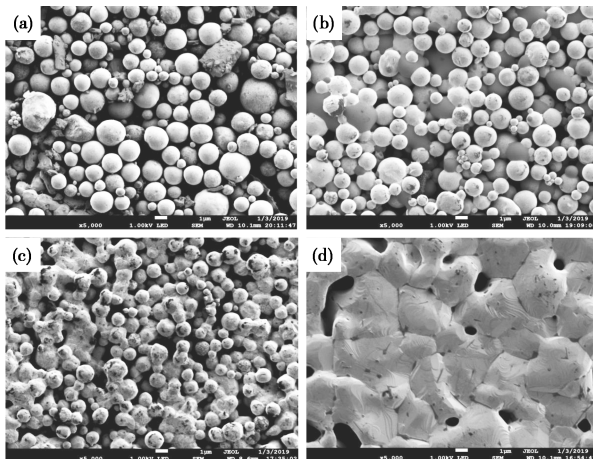


图 4 不同烧结温度条件下用 B 型铜粉制备的导电铜膜 SEM 图

[(a)500℃;(b)600℃;(c)700℃;(d)800℃]

图 5 为不同烧结温度条件下用 C 型铜粉制备的导电铜膜 SEM 图。由图可知,在烧结温度相同的条件下,采用电解还原法制备的树枝状 C 型铜粉的融化效果比机械喷雾法制备的铜粉融化效果好。

原因可能是树枝状铜粉形状的不规则性导致了铜粉形状较薄的部分融化效果较好。

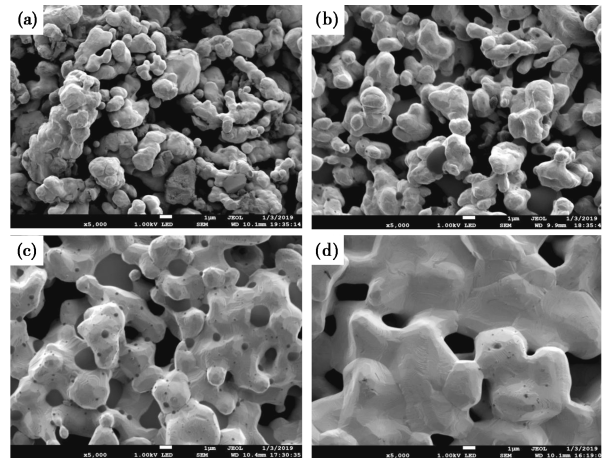


图 5 不同烧结温度条件下用 C 型铜粉制备的导电铜膜 SEM 图

[(a)500℃;(b)600℃;(c)700℃;(d)800℃]

对比图 3—图 5 可以看出:经过 500℃ 高温烧结后,用 A 型和 B 型铜粉制备的导电铜膜颗粒间呈现紧密堆积的形式,铜粉颗粒之间没有出现融化现象,甚至颗粒之间还存在间隙;C 型铜粉经过 500℃ 高温烧结后团聚较为严重,未出现明显的融化现象。因此经过 500℃ 高温烧结后,3 种铜粉制备的导电铜膜表面仍然存在很大的电阻,几乎没有任何附着力。经过 600℃ 高温烧结后,3 种铜粉的部分颗粒都出现了融化现象,球形铜粉部分颗粒之间出现了烧结颈,而树枝状铜粉中部分颗粒已经与其他颗粒融合,因此导电铜膜电阻大幅度减小,附着力明显上升。经过 700℃ 高温烧结后,大部分铜粉颗粒已完全融化,烧结温度为 800℃ 时,铜粉完全融化而且烧结体的空隙减少,致密度增加,导电铜膜的电阻继续降低。

氧化锌压敏电阻器导体浆料的最佳烧结温度为 600℃,烧结温度过高会影响压敏陶瓷的晶界势垒,从而降低压敏电压,导致漏电流增加。因此,用铜粉作为氧化锌压敏电阻的电极浆料时,烧结温度应控制在 600℃ 以内。

经过 600℃ 高温烧结后,用 A 型、B 型铜粉制备的导电铜膜的形貌基本保持不变,仍然以球形颗粒为主,颗粒之间接触面积较小,以点接触为主,而 C 型铜粉在烧结过程中融化现象较为明显。这是因为树枝状铜粉的比表面积相对较大,颗粒粒径有差异,因此粒径较小的颗粒先融化,使得整体颗粒融化效果较球形铜粉略有改善,但是树枝状铜粉容易聚集

成块,导致导电相的分布呈现不均匀性,而且颗粒间的孔隙率很高。

2.4 掺杂银包铜粉后导电铜膜的微观形貌分析

纯导电铜膜及掺杂银包铜粉后导电铜膜样品的 SEM 图见图 6。由图 6(a)和图 6(b)可以看出,用 A、B 型铜粉制备的纯导电铜膜的形貌仍然以球形颗粒为主,颗粒与颗粒之间的接触主要以点接触为主,颗粒之间接触面积较小,存在较大的空隙,导致导电通路较少,一方面影响了铜导电浆料的导电性,同时也使得在玻璃粉含量相同的前提下,铜导电浆料与氧化锌压敏电阻基片的接触面积缩小,影响了两者的表面结合力。烧结温度为 600℃ 时,用 C 型铜粉制备的导电铜膜出现了小部分融化现象,但从图 6(c)可以看出,铜导电浆料与氧化锌压敏电阻基片的表面结合性仍低于添加银包铜粉的浆料。从图 6(d)—6(f)可以看出,银包铜粉中的银颗粒分布在融化的铜粉颗粒中间,既起到了连接作用,同时又减少了颗粒之间的空隙,从而提高了导电铜膜的致密性和电导率。原因是在铜粉中掺杂银包铜粉,在烧结温度相同时,银包铜粉中的小粒径银颗粒首先达到融化条件,银颗粒逐渐融化,平铺在铜粉颗粒中间起到桥接作用。银包铜粉中的银颗粒是以点缀的形式附着在铜粉表面及分散在导电铜膜内,其电阻很小,导电性能较好。当银包铜粉中的银含量达到一

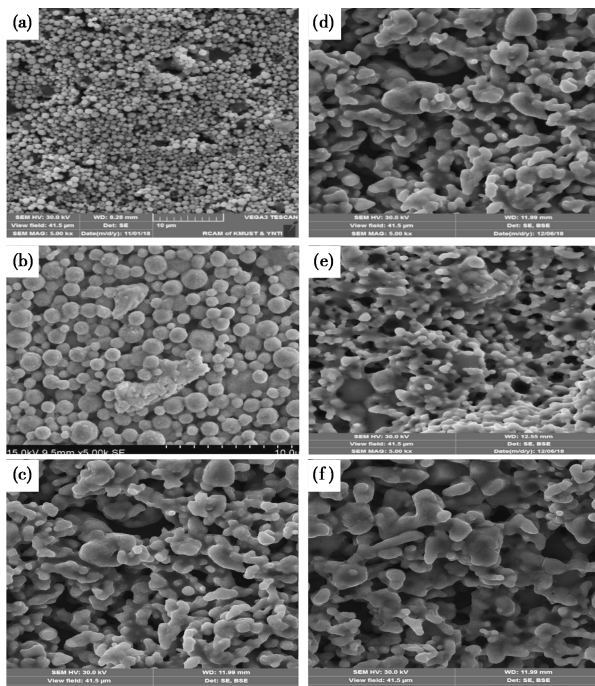


图 6 纯导电铜膜及掺杂银包铜粉后导电铜膜样品的 SEM 图

[(a)样品 1;(b)样品 2;(c)样品 3;(d)样品 4;
(e)样品 5;(f)样品 6]

定量时,银颗粒与铜粉表面连为一体,极有可能形成银铜的合金,虽然从银铜二元相图来看,烧结温度为 600℃ 时不足以形成铜银的合金,但导电铜膜中铜和银的粒径极小,能大幅度降低合金的生成温度,导电铜膜中的玻璃相也具有降低熔点的作用,因此在烧结过程中,提高了导电铜膜的致密性^[4]。

2.5 EDS 分析

图 7 为掺杂银包铜粉的导电铜膜 6 号样品的 EDS 谱图。由图可以看出,6 号样品含有 Ag、Cu、O、Bi 元素,且结合能为 3keV 左右的 Ag 元素的峰位较强,表明 Ag 含量较高。

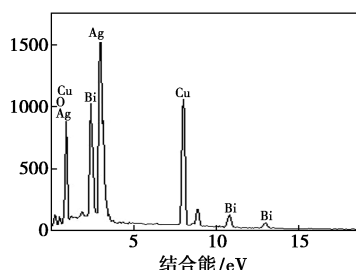


图 7 掺杂银包铜粉的导电铜膜 6 号样品的 EDS 谱图

2.6 导电铜膜电阻分析

2.6.1 纯导电铜膜电阻分析

表 1 为纯导电铜膜样品的电阻。由表可以看出,随着烧结温度的增加,纯导电铜膜样品电阻逐渐降低。烧结温度为 500℃ 时,纯导电铜膜样品电阻均超过 1Ω,导电铜膜表面几乎没有附着力,仅仅表现为铜粉颗粒的密集堆积。

表 1 纯导电铜膜样品的电阻

样品 编号	电阻/mΩ			
	500℃	600℃	700℃	800℃
1	>1 *	15.00	8.0	5
2	>1 *	10.33	8.7	5
3	>1 *	11.33	7.7	5

注: * 单位为 Ω。

2.6.2 掺杂银包铜粉的导电铜膜电阻分析

为了提高铜粉在烧结过程中的活性,在铜粉中加入部分银包铜粉,因为烧结温度为 600℃ 时银粉的活性高于铜粉。掺杂银包铜粉后导电铜膜样品的电阻见表 2。由表可以看出,与纯导电铜膜样品相比,掺杂银包铜粉后导电铜膜样品的电阻都有不同程度的下降,电阻变化率在 9.6%~21.3% 之间。

表 2 掺杂银包铜粉后导电铜膜的电阻

样品编号	1	2	3	4	5	6
烧结温度/℃	600	600	600	600	600	600
电阻/mΩ	15.00	10.33	11.33	11.80	9.33	9.34

(下转第 92 页)