

压敏电阻器电极材料 Varistor Electrode Materials

孙丹峰¹ 季幼章^{1,2}

Sun Danfeng¹, Ji Youzhang^{1,2}

1. 苏州市电通电力电子有限公司 (苏州, 215011)

2. 中国科学院等离子体物理研究所 (合肥, 230031)

1. Suzhou Eleston Power Electronics Co., Ltd (Suzhou, 215011)

2. Institute of Plasma Physics Chinese Academy of Sciences (Hefei, 230031)

摘要: 从金属与半导体陶瓷接触机理出发, 选择功函数比半导体陶瓷功函数小的金属作为电极。本文综述了压敏电阻器常用的电极材料: 导电浆料、无机盐和金属材料。导电浆料有贵金属浆料和贱金属浆料; 无机盐有氧化物和硫酸盐; 金属材料有线材和粉末。压敏电阻器电极材料发展方向是贱金属化。

关键词: 压敏电阻器 电极材料 贱金属化

Abstract: According to the contact mechanism of metal and semiconductive ceramic, the work function of the selected metal should be smaller than that of semiconductive ceramic. This paper introduces the common electrode materials, including conductive pastes (noble metal paste and base metal paste), inorganic salts (oxide and sulphate) and metal materials (wire and powder). Besides, the development direction of varistor's electrode material is base metallization.

Key words: Varistor, Electrode material, Base metallization

[中图分类号] TN304.93 [文献标识码] A 文章编号: 1561-0349 (2015) 06-0042-04

1 引言

电极指电源或电器上用来接通电流的位置, 简称极。

压敏电阻对电极的要求是具有良好的导电性能、欧姆接触性能、易焊接性能、附着牢固性、耐环境性 (包括耐腐蚀、抗氧化等)、易操作性, 成本低。

压敏电阻常用的电极材料: 导电浆料、无机盐和金属材料。导电浆料有贵金属浆料和贱金属浆料; 无机盐有氧化物和硫酸盐; 金属材料有线材和粉末。

压敏电阻电极材料发展方向是贱金属化, 不仅有利于降低器件的生产成本, 而且能够促进压敏电阻器件的规模化生产。

2 金属与半导体陶瓷接触机理

n型半导体陶瓷与金属能否形成良好的欧姆接触, 有两个主要的影响因素:

- (1) 半导体陶瓷的功函数 W_s 与金属的功函数 W_m 的大小;
- (2) 半导体陶瓷的表面态^[1-3]。

2.1 半导体陶瓷的功函数与金属的功函数

(1) 当 $W_s < W_m$, 金属与半导体陶瓷接触时, 会形成表面势垒并表现出整流特性。

(2) 当 $W_s > W_m$, 金属与半导体陶瓷接触时, 半导体陶瓷表面仅形成对半导体陶瓷和金属的接触电阻影响很小的电子累积层, 且任何方向的偏压与通过的电流都呈线性关系, 这种半导体陶瓷与金属的接触称为欧姆接触。

(3) 当 $W_s = W_m$ 时, 不存在表面势垒, 且偏压与通过的电流都呈线性关系, 故此情况也称欧姆接触。

所以应选择功函数 W_m 比半导体陶瓷功函数 W_s 小的金属作为电极。

Seiter 系统研究了 BaTiO₃ 半导体陶瓷与多种金属电极接触电压的表面阻挡层特性, 他认为金属—陶瓷间的接触电阻 R_c 与瓷体电阻 R_b 之比 R_c/R_b 与电极金属的氧化反应有关, 如用还原性很强的 Fe、Zn、Ni、Sn、Cu 等金属作电极时, 可以形成低电阻欧姆接触。

2.2 半导体陶瓷的表面态

Sauer 等人提出的表面氧的化学吸附层模型, 来说明半导体陶瓷表面态的影响。该模型认为 PTCR 半导体陶瓷表面吸附氧分子后, 氧分子与半导体陶瓷表面中的电子产生极化作用, 由物理吸附转为化学吸附。此时由于电子被束缚, 表面载流子浓度减少, 在半导体陶瓷表面形成了正空间电荷区, 即形成了相当于电子势垒的高阻层。破坏半导体陶瓷表面的氧吸附层是形成欧姆接触的前提, 据此, 常采用强还原性金属作为 PTCR 半导体陶瓷电极材料。

3 电极材料应满足的性能

- (1) 应具有高的导电性能, 体积电阻率要小。
- (2) 具有良好的化学稳定性和抗腐蚀性, 不易氧化。
- (3) 应具有有良好的机械性能。如不易变形、压延性和柔韧性要好, 抗拉强度高, 与压敏电阻工艺匹配。
- (4) 密度小, 热导率大。
- (5) 易于焊接, 具有适当的熔点和沸点。
- (6) 材料来源广泛, 价格便宜^[4]。

4 导电浆料

在电子电路中, 导电浆料作用是固定分立无源元件, 作为元件之间的互连线与元件的上下电极及外引线的焊接区等。

导电浆料是压敏电阻器电极制作工艺使用的一种浆料。现在常用的浆料是含贵金属的导电浆料, 他们在空气中烧结, 所用的贵金属主要为金、银; 金以及银、钯、铂的二元或三元合金。这些导电浆料的导电性能很好, 并且铂-金导体具有非常好的抗焊料溶解性^[5,6]。

4.1 导电浆料的特性

导电浆料具有很低的电阻率, 容易进行焊接, 焊点有良好的机电完整性、与基片的粘附牢固等特点。

影响导电浆料性能的主要因素: 功能相(导体)和粘结性(玻璃)的优劣。基本的化学性质和表面平整度对电极层的粘附(常称为键合)影响也很大。导电浆料用的导电相材料, 要求有良好的导电性。

4.2 贵金属浆料

(1) 银浆

银是导电性能最好的金属材料, 价格又比其他贵金属低, 所以在生产中得到广泛的应用。但银导体作为电容器电极及电阻的端接材料时, 存在一个严重的缺点, 即银离子迁移的问题。

(2) 银—钯浆

在银中加入一定量的钯, 制备得银—钯导体浆料, 可以有效地抑制银离子迁移。

4.3 贱金属浆料

随着贵金属价格的猛增, 使得电极材料的成本不断提高; 而且某些贱金属材料在一些领域内具有比贵金属更为优异的性能。

在化学中, 贱金属是指比较容易被氧化或腐蚀的金属, 通常情况下用稀盐酸(或盐酸)与之反应就可形成氢气。比如铁、镍、铅和锌等。铜尽管不与盐酸反应, 也被认为是贱金属, 因为它比较容易氧化。

贱金属粉末表面常覆盖有氧化膜, 几乎不导电。尤其在大气条件下经高温烧结后, 氧化更为严重, 从而限制了贱金属在电子浆料领域内的应用。

(1) 铜浆

铜比金具有更为优良的高频特性和导电性, 也无离子迁移缺陷。目前, 已开发出多种铜电极浆料, 主要有含玻璃的铜电极浆料、掺杂氧化物的无玻璃铜电极浆料以及玻璃和氧化物共同掺杂的铜电极浆料。

铜浆主要的技术难点为高温下的易氧化性。目前报道的铜导电浆料的抗氧化技术主要有: 铜粉表面镀银、浆料中加还原剂保护、铜粉的有机磷化合物处理、聚合物稀溶液处理、偶联剂处理技术等。

(2) 铝浆

铝电极浆料的优点是价格便宜, 电性能稳定。铝浆电极的耐冲击电流较低, 在电极的接触处比较容易出现拉弧现象, 严重的还会烧损电极。因此, 可以在铝电极上再烧渗一层银电极作为二次保护的措施。

(3) 镍浆

镍浆是一种比较理想的贱金属导电浆料。其功能相金属镍纳米粉体具有良好的导电性、化学稳定性、可焊性和耐焊性, 无离子迁移, 价格便宜。用纳米镍粉制备出的镍导电浆线性、分辨性和丝网印刷性能良好。

由于镍电极在大气条件下烧成时, 易氧化而不能导电, 故需要在保护气氛下烧成, 但在保护气氛下烧成时, 烧结工艺复杂, 对设备要求高, 易引起瓷体氧化物的还原, 破坏瓷体的介电特性, 从而限制了镍导电浆料的应用。

(4) 锌浆

锌浆料被选作 PTC 热敏电阻的电极材料。在适当的烧渗温度、保温时间和降温速度下, 在 PTCR 的半导体瓷片上烧渗锌浆料能得到接触电阻小, 附着力强及可靠性好的欧姆接触电极。

4.4 浆料的导电机理

(1) 贵金属导电浆料的导电机理

贵金属导电浆料在烧结过程中, 玻璃体熔化, 贵金属粒子重新排列更趋紧密。在冷却过程中, 玻璃体收缩, 各个贵

金属微粒之间互相紧密接触，形成连续的导电网络，从而获得良好的导电性^[7]。

(2) 贱金属导电浆料的导电机理

在烧结过程中，以硅酸铅为主相的玻璃熔化成液体，溶蚀了贱金属粒子表面的氧化物，使得贱金属粒子裸露并互相直接接触，甚至熔结在一起。在冷却过程中，玻璃相体积收缩，使得贱金属粒子更加紧密接触，形成导电网络^[7]。

5 无机盐

化学镀是一种不需要通电，依据氧化还原反应原理，利用强还原剂在含有金属离子的溶液中，将金属离子还原成金属沉积在各种材料表面，而形成致密镀层的方法。化学镀溶液中的主盐为无机盐^[8]。

(1) 氯化镍或硫酸镍

化学镀镍溶液中的主盐就是镍盐，一般采用氯化镍或硫酸镍，有时也采用氨基磺酸镍、醋酸镍等无机盐。

(2) 硫酸铜

化学镀铜溶液的主盐大多采用硫酸铜，在镀液中的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度为14g/L。

6 金属材料

6.1 材料的分类和要求

(1) 材料的分类

① 根据喷涂材料的不同形状，分为丝材和粉末两类。

② 材料成分为纯金属。丝材为纯金属丝，粉末为金属粉^[9,10]。

(2) 对喷涂材料的要求

① 热稳定性好，在高温焰流中不升华。

② 有较宽的液相区，使熔滴在较长时间内保持液相。

③ 与基材有相近的热膨胀系数，以防止因膨胀系数相应过大产生较大的热应力。

④ 材料在熔融状态下应和基材有较好的浸润性，以保证涂层与基材之间有良好的结合性能。

6.2 线材

(1) 铜丝

铜是仅次于银的优良导电导热体，常温下铜的导电率为银的94%，导热率为银的73.2%。铜丝直径2mm。

(2) 铝丝

铝是仅次于铜的电导率的金属，近年来由于铜产量的不足而作为铜的代用品被广泛应用。

铝和氧有很强的亲和力，铝在室温下大气中就能形成致密而坚固的 Al_2O_3 氧化膜，能防止铝进一步氧化。铝丝纯度(质量分数)应大于99.7%。铝丝直径2~3mm。

(3) 锌丝

锌的纯度要求(质量分数)在99.95%以上的纯锌丝。锌丝直径1.5mm~3.0mm。锌膜的电阻率较大，为 $6.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，故金属化层的功率损耗较大。

(4) 锡丝

常温下，锡在空气中氧化。锡涂层具有很高的耐腐蚀性能。用作金属化电极的底层。

(5) 镍丝

镍—铜合金，耐还原性介质的腐蚀，耐氧化性介质的腐蚀。

6.3 粉末

(1) 纯金属粉

① 保证涂层具有所要求的使用性能。

② 粉末熔点要求低，具有较高的伸长率，以避免涂层开裂。

(2) 铝粉

500目纯度为99%的铝粉。

7 电极材料的选择

(1) 要把实用性、工艺性和经济性结合起来考虑，尽量选择合理的电极材料。

(2) 对于重要的器件，以获得最优电极涂(镀)层性能为准则；不十分重要的器件，则以获得最大的经济效益为准则。

(3) 根据器件的工艺环境，选择合适的电极涂(镀)层。

(4) 为满足涂(镀)覆工件的使用要求，可采用复合涂(镀)层和梯度涂(镀)层。

8 电极涂(镀)层的选择

对器件使用情况和器件表面应具备的性能有透彻的了解，应包括以下内容。

(1) 工艺方法的可能性。

(2) 工作环境、受力、温度、腐蚀介质。

(3) 要求的涂(镀)层特性、表面功能、化学性能。

(4) 基体材料的特征。

(5) 选择适当的涂(镀)层。

9 小结

压敏电阻常用的电极材料有导电浆料、无机盐和金属材料。导电浆料有贵金属浆料和贱金属浆料；无机盐有氧化物和硫酸盐；金属材料有线材和粉末。压敏电阻电极材料发展方向是贱金属化。

参考文献

[1] 朱俊. 金属和半导体的接触. <http://wenku.baidu.com/view/b17117ee856a561252d36f5b.html?re=view>

[2] 郝永德, 熊炫, 钟海波, 周东祥. PTCR 欧姆接触电极制备方法现状. 仪表技术与传感器. 2004年第12期, 8-10

(下转第24页)