

# 如何提高印刷铜电极工艺， 压敏电阻良率研究报告

## How to improve the printing copper electrode process, varistor yield research report

颜非, 查泽军

福建省乔光电子科技有限公司 漳平 364400

**摘要:** 氧化锌压敏电阻从问世至今, 随着时间推移, 行业技术日渐成熟, 早已从高利润转到薄利多销的阶段了, 特别是近年来原材料价格的飞速上涨, 更是让所有的氧化锌压敏电阻生产厂家感受到了成本的压力。如何降低氧化锌压敏电阻的生产成本, 获得更大的利润, 每个厂家都迫切的希望获得解决方式。EPCOS 压敏电阻铜电极产品已经推出十余年了, 但行业内很多压敏电阻生产厂家受限于良率问题, 都没有批量推出市场, 笔者就这点根据实际经验, 提出一些经验分享与参考方向。

**关键词:** 氧化锌压敏电阻, 铜电极, 还原气氛, 气孔率

### 1 引言

ZnO 压敏电阻因具有高非线性特性, 高能量吸收能力, 功耗很低的优点, 而得以在电力系统中广泛应用。ZnO 压敏电阻自 1968 年由日本松下公司发明并商品化以来, 通过 40 多年的发展, 产品技术水平、质量都发生了翻天覆地的变化。氧化锌压敏电阻早已从高利润转到薄利多销的阶段了, 近年来, 随着原物料价格的不断上涨, 如何降低生产成本, 提高产品良率成了各生产厂家的首要考虑任务。

把压敏电阻的导电电极层从高成本的银电极改成低价格铜电极是当下行业的主要方向, 目前铜电极的主要生产工艺有三种: (1) 传统丝网印刷, (2) 真空溅射, (3) 喷涂铜。三种方式各有优缺点, 研究报告就丝网印刷铜电极工艺方式对压敏电阻的良率进行探讨。

丝网印刷铜电极的关键点是在铜电极烧铜还原的过程中, 如何防止电极层铜的氧化, 当下最合适的方式是在氮气的保护下进行还原, 但在这种还原气氛下, 对陶瓷体内特别是陶瓷体侧面的晶粒结构及可能存在的氧离子有一定的损失, 导致瓷体内部或侧面受到侵蚀, 从而会造成部分产品电性的不良。如何降低陶瓷体晶粒结构变化和氧离子的损失, 是提升良率的关键。笔者就这点对配方和工艺进行了不同的实验。

### 2 性能测试条件

用 TTK 电性能测试仪测试样品的压敏电压  $V_{1mA}$ 、非线性系数  $\alpha > 35$  和漏电流  $I_L < 20 \mu A$ , 三种样品各测

10k 统计良率。所有试验烧结后样品同时采用丝网印刷电极, 直径为  $\Phi 11.5 \text{ mm}$  的铜电极。

### 3 电极制备

所有试验烧结后样品同时采用丝网印刷电极, 直径为  $\Phi 11.5 \text{ mm}$  的铜电极。

### 4 实验过程

压敏电阻丝网印刷铜电极芯片, 经过氮气烧铜炉后常规电性变化:

图 1 示出  $\Phi 13 \text{ mm}$  黑片涂铅、涂铜、去掉黑边的外形图。

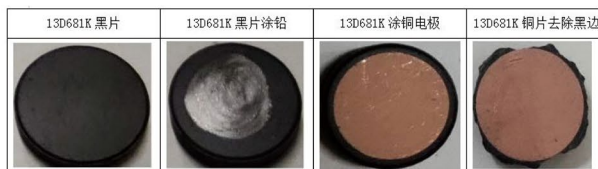


图 1  $\Phi 13 \text{ mm}$  黑片涂铅、涂铜、去掉黑边的外形图

将 13D681K 烧制好的黑片通过涂铅来测试其黑片基本电性三参数正常, 但经过刷铜后, 高温氮气保护烧铜后, 挑取部份三参数电性不良品进行解析, 用剪钳将不良品铜芯片的边缘去除后, 再重新测试其三参数电性, 电性回归到正常, 说明压敏电阻瓷体在氮气气氛还原过程中, 有对产品性能不利的成份侵蚀陶瓷体, 从而影响到产品的三参数电性, 可参考表 1 数据。

表 1 Φ13mm 黑片涂铅、涂铜、去掉黑边外形的电性能三参数

No	13D681K黑片涂铅电性						13D681K黑片涂铜后不良品电性						13D681K黑片涂铜后不良品去掉黑边后测试电性					
	VR1(V)	@1	IR1(μA)	VR1(V)	@1	IR1(μA)	VR1(V)	@1	IR1(μA)	VR1(V)	@1	IR1(μA)	VR1(V)	@1	IR1(μA)	VR1(V)	@1	IR1(μA)
1	758	81.69	1.970	762	74.85	1.340	415	2.82	99.990	418	2.84	99.990	679	59.1	1.74	682	56.49	1.35
2	764	75.13	1.950	768	75.24	1.360	675	7.14	99.990	679	7.20	99.990	690	47.77	2.1	693	45.2	1.91
3	771	72.56	1.790	777	67.24	1.230	611	4.88	99.990	616	4.22	99.990	693	50.05	1.65	697	48.03	1.36
4	802	69.44	1.790	808	67.47	1.350	669	19.01	28.130	673	19.24	27.890	707	54.25	1.54	711	54.55	1.52
5	758	74.57	1.190	764	68.72	1.120	666	21.47	23.170	670	22.34	23.120	682	58.75	2.34	686	56.21	1.87
6	756	77.70	1.860	761	71.53	1.520	690	16.68	34.640	694	17.35	34.780	682	56.81	2.55	685	54.54	2.09
7	763	66.26	2.060	768	66.71	1.490	691	17.88	31.740	695	18.01	32.870	693	58.37	1.63	696	56.54	1.45
8	748	76.68	1.200	753	73.74	1.160	667	6.56	99.990	671	5.85	99.990	676	53.33	5.23	680	51.58	3.78
9	768	66.71	2.040	773	66.80	1.520	630	18.01	32.530	637	18.93	34.540	695	55.64	2.39	700	49.8	1.74
10	763	68.72	1.860	768	66.71	1.280	612	3.29	99.990	617	3.79	99.990	693	47.55	3.81	697	46.92	2.36

### 5 配方微量的添加量调整

ZnO 压敏电阻器配方在微量的添加量上进行试验调整，挑选两种材料试验，分别是氧化镍和氧化钴。

#### 5.1 添加氧化镍

在原有配方的基础上，把氧化镍的重量从 0.45%wt 分别降低和提高含量，并把四种试验粉制成粉料后，做成黑片，原配方记为 T02，调整后的记为 T01、T03、T04，各投入一定数量的黑片丝网印刷铜电极，评估铜芯片良率与成品良率，可看出 T03 配方比例的氧化镍芯片良率最佳，结果参考表 2。图 2 示出 Φ14mm 黑片添加不同比例氧化镍成品产出电性良率。

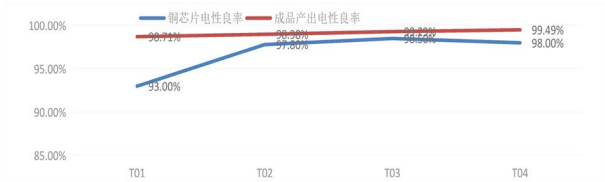


图 2 Φ14mm 黑片添加不同比例氧化镍成品产出电性良率

#### 5.2 添加氧化钴

在原有配方的基础上，把氧化钴的重量从 1.10%wt 分别降低和提高含量，并把四种试验粉制成粉料后，做成黑片，原配方记为 T06，调整后的记为 T05、T07、T08，各投入一定数量的黑片丝网印刷铜电极，评估铜芯片良率与成品良率，可看出 T05 ~ T08 的氧化钴比例变化对芯片良率影响不大，结果参考表 3，图 3 示出 Φ14mm 黑片添加不同比例氧化钴成品产出电性良率。

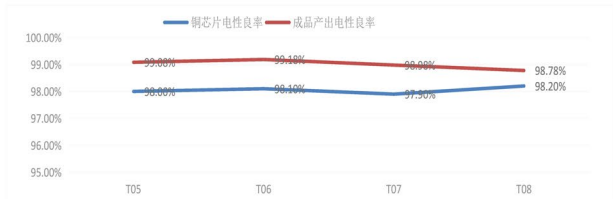


图 3 Φ14mm 黑片添加不同比例氧化钴成品产出电性良率

### 6 压敏电阻粉料工艺改善

用以上增加氧化镍 T03 的配方，投料 300kg 级，进行喷雾造粒，做成粉料，同时进行不同筛分目数颗粒度的收集，采用粗细粉搭配，增加粉末成型颗粒填充密度，增强黑片烧结后的致密性，抵抗氮气烧铜时对压敏电阻瓷体的侵蚀，比较烧铜后芯片的良率差异。

#### 6.1 不同粉体颗粒单向区间粉体特性

不同粉体颗粒单向区间粉体特性，试验结果如表 4。

#### 6.2 不同粉体颗粒区间粉体特性

不同粉体颗粒区间粉体特性，试验结果如表 5。

#### 6.3 不同粉体颗粒区间的粉末，按比例搭配均匀混合后粉体特性

不同粉体颗粒区间的粉末，按比例搭配均匀混合后粉体特性，试验结果如表 6。

图 4 示出三种不同比例的粗细粉混合后粉体流动性。

评估良率，从三种不同比例的粗细粉混合我们可以看出，B 类搭配分布的粉体流动率要好，填充密度要高，表示细粉能有效的在粗颗粒与粗颗粒的粉体之间填充，增加

表 2 Φ14mm 黑片添加不同比例氧化镍成品产出电性良率

原料	配方	比例 (wt%)	试验规格型号	黑片投入 (kpcs)	铜芯片产出 (kpcs)	铜芯片电性良率 (%)	成品产出 (kpcs)	成品产出电性良率 (%)
氧化镍	T01	0.30	C14D561K	10.00	9.30	93.00	9.18	98.71
	T02	0.45		10.00	9.78	97.80	9.68	98.98
	T03	0.60		10.00	9.85	98.50	9.78	99.29
	T04	0.85		10.00	9.80	98.00	9.75	99.49

表 3 Φ14mm 黑片添加不同比例氧化钴成品产出电性良率

原料	配方	比例 (wt%)	试验规格型号	黑片投入 (kpcs)	铜芯片产出 (kpcs)	铜芯片电性良率 (%)	成品产出 (kpcs)	成品产出电性良率 (%)
氧化钴 T03	T05	0.90	C14D561K	10.00	9.80	98.00	9.71	99.08
	T06	1.10		10.00	9.81	98.10	9.73	99.18
	T07	1.30		10.00	9.79	97.90	9.69	98.98
	T08	1.50		10.00	9.82	98.20	9.7	98.78

表 4 不同粉体颗粒单向区间粉体特性

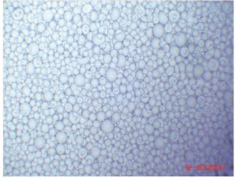
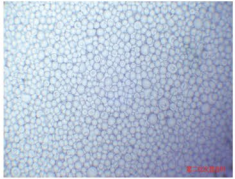
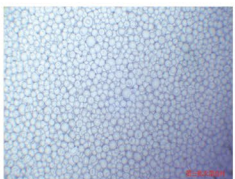
项目	粒径分布	流动性 (s/50g)	填充密度 (g/cm <sup>3</sup> )	备注
粉料粒径分布	≦ 300 目所有粉	66	1.112	不同颗粒单向区间粉体特性
	≦ 250 目所有粉	65	1.120	
	≦ 220 目所有粉	64	1.124	
	≦ 200 目所有粉	65	1.128	
	≦ 180 目所有粉	66	1.121	
	≦ 150 目所有粉	67	1.125	
	≦ 120 目所有粉	77	1.058	
	≦ 100 目所有粉	67	0.962	

表 5 不同粉体颗粒区间粉体特性

项目	粒径分布	流动性 (s/50g)	填充密度 (g/cm <sup>3</sup> )	备注
粉料粒径分布	250 目 ~ 300 目	103	1.049	不同颗粒区间粉体特性
	220 目 ~ 250 目	80	1.062	
	200 目 ~ 220 目	72	1.076	
	180 目 ~ 200 目	67	1.088	
	150 目 ~ 180 目	67	1.096	
	120 目 ~ 150 目	69	1.100	
	100 目 ~ 120 目	78	1.028	
	80 目 ~ 100 目	94	0.962	



表 6 不同粉体颗粒区间的粉末，按比例搭配均匀混合后粉体特性

项目	粒径分布	流动性 (s/50g)	填充密度 (g/cm <sup>3</sup> )	备注
粉料粒径分布 A	250 目~ 300 目 5%	67	1.110	
	220 目~ 250 目 5%			
	200 目~ 220 目 20%			
	180 目~ 200 目 40%			
	150 目~ 180 目 20%			
	120 目~ 150 目 5%			
	100 目~ 120 目 5%			
粉料粒径分布 B	250 目~ 300 目 5%	65	1.160	
	220 目~ 250 目 5%			
	200 目~ 220 目 15%			
	180 目~ 200 目 50%			
	150 目~ 180 目 15%			
	120 目~ 150 目 5%			
	100 目~ 120 目 5%			
粉料粒径分布 C	250 目~ 300 目 0%	67	1.150	
	220 目~ 250 目 10%			
	200 目~ 220 目 10%			
	180 目~ 200 目 60%			
	150 目~ 180 目 10%			
	120 目~ 150 目 10%			
	100 目~ 120 目 0%			

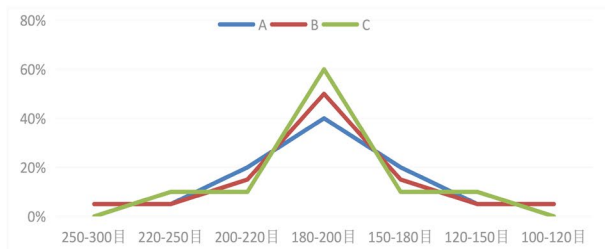


图 4 三种不同比例的粗细粉混合后粉体流动性

粉体的堆积密度，也即填充密度，减少粉末在成型填充过程中的拱桥空腔和气体空间，增加粉末成型的致密性和烧结致密性，从烧铜良率测试结果数据来看，B、C 类良率有一定的提升，试验结果如表 7。

## 7 讨论

(1) 因在还原性气氛下，如何减少氧分子的流失是关键点，只有减少氧分子的流失良率才能上来，氧化镍的增加不仅可以减少氧分子的流失，还可以增加还原的温度，可

以从原来的 580℃ 增加到 620℃ 还原，从而可以从原来 93% 的良率增加到 98.5%。

(2) 陶瓷气孔率的大小与陶瓷材料的制备工艺密切相关。在陶瓷制造过程中，造粒粉粗细颗粒的搭配会影响到粉末的流动性和填充密度，流动性较好的粉体填充密度较高，可以有效的减少粉末成型填充过程中产生的拱桥空腔和气体空间，增加粉末成型的致密性和烧结致密性，另外，延伸到电子陶瓷材料在烧结过程中，会存在晶粒的成长和晶界的形成，因此，控制原料中的液相物质含量也是控制气孔率的关键，和陶瓷材料的烧结温度高低和时间长短，也会影响晶粒的成长大小，从而也会影响电场的变化，气孔率的大小。故烧结温度也是压敏电阻陶瓷的关键工艺要求。

陶瓷气孔率的大小对陶瓷材料的性能有着重要的影响。气孔率越大，瓷体致密性越差，越容易受到外来气体的侵蚀，陶瓷材料的密度越小，强度和硬度也会相应降低。此外，气孔率还会影响陶瓷材料的耐磨性、耐腐蚀性和导热性等。因此，在陶瓷制造过程中，需要根据不同的应用需求来控制气孔率的大小。

下转53页