

片式氧化锌压敏电阻的烧结工艺介绍

在电子保护领域，氧化锌压敏电阻以其卓越的电压敏感性和可靠性而广泛应用于各种电路中。烧结工艺，作为氧化锌压敏电阻制造过程中的关键步骤，对于确保其性能稳定性和可靠性起着决定性作用。烧结，或称为烧结过程，是指在高温下将压敏电阻材料固化成型，形成具有特定电气特性的压敏电阻器的工艺，在确定烧结工艺时，一般主要考虑四个方面：升温过程、降温方式、最高烧成温度和保温时间以及气氛的控制。

片式氧化锌压敏电阻在工艺上最大的特点是瓷料与内电极必须在较高的温度下共烧形成三明治结构，这会带来陶瓷体与金属内电极的高温共烧，会导致材料性能下降、晶粒生长不均匀、内部应力增加等问题。在工业生产中为确保多层结构的完整性，内电极一般采用熔点高且稳定性好的贵金属，如铂、钯等或银钯合金。显然能看出这些材料贵的很，而且银钯合金中 Pd 与 Ag 的比例必须高达 95：5 到 85：15 时，才能得到性能良好的压敏电阻；目前大多数公司在降低成本，已研究出低钯甚至纯银的内电极配方产品。

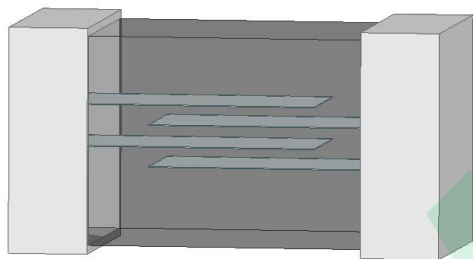


图 1 压敏电阻内部结构

解决方法有两个：一是寻找熔点较高、反应性较差且价格便宜的内电极材料；二是在较低的烧结温度下使氧化锌压敏陶瓷成瓷。比较符合条件一的金属是银，但它的熔点（961℃）与一般的烧结温度（1100℃以上）还是太低，所以大多选择方法二。在保持试样电气性能的基础上，将氧化锌压敏陶瓷的烧结温度降低到 1100℃ 甚至 1000℃ 以下，就可以逐步减少银钯内电极中钯（熔点 1552℃）的用量直至完全使银，能大幅降低成本。此外，更低的烧结温度还意味着生产过程更小的能量消耗以及对外部配合设施更低的耐高温要求等。

作为压敏电阻器用的氧化锌半导体瓷，大都是有氧化锌作为主要成分，并加入少量添加剂

组成。对于每一种添加剂所起的作用，总结归纳为：

(1) ZnO：构成主晶相。绝大多数 ZnO 压敏电阻中的 ZnO 的含量在 90mol%以上，其导电率及热容量的大小对 ZnO 压敏电阻的通流量有很大的影响。

(2) Bi₂O₃和 Pr₂O₃：偏析于晶界形成晶界层，俘获受主杂质，形成 Schottky 势垒，产生非欧姆特。

(3) Sb₂O₃：与 ZnO 形成尖晶石相，作为第二相能促进晶粒生长，提高单位厚度的压敏电压及回升电压，并能提高非线性系数，抑制漏流。

(4) TiO₂：是一种晶粒生长促进剂，TiO₂能促进晶粒生长，降低压敏电压。

(5) Mn₂O₃和 Ni₂O₃：能有效提高界面电荷密度，增加势垒高度，提高非线性系数。

(6) Co₂O₃：提高表面电荷密度，增加势垒高度，提高非线性系数，但 Co₂O₃的掺入，减少了施主浓度，降低了 ZnO 晶粒体的电导率，从而提高了回升电压。

(7) Cr₂O₃：提高材料的稳定性，同时也提高了单位厚度的压敏电压。

(8) Al₂O₃、Ga₂O₃、In₂O₃：作为施主杂质能提高晶粒体内的载流子浓度，降低回生电压，增加非线性系数。

(9) B₂O₃：是一总低熔点的氧化物，其熔点为 450℃，当 B₂O₃与 SiO₂、Bi₂O₃、Sb₂O₃、TiO₂等其他添加剂相互混合，并在高温下进行反应时，B₂O₃作为一种助熔剂，有降低整个系统共熔点的作用。

ZnO 压敏电阻的烧结机理

烧结过程是体系自由能降低的稳定化过程，体系自由能主要包括表面能、界面能以及化学势能。烧结过程可分为烧结初期、烧结中期和烧结后期三个阶段。在烧结初期，粉末较细小，比表面较大。主要靠蒸发-凝结的气相传质，体系自由能的降低主要为表面能的降低。气相传质过程，只能改变气孔的外形，不能使气孔消失，虽然能使烧结体有一定强度，但不会发生明显的收缩，故而各粉粒中心的距离不变。烧结中期，粉粒或烧结生成的颗粒略有长大，颗粒之间的气态孔隙外形圆化，并以连通的棱管状态存在于胚体之中，相互接触的颗粒主要通过固相传质使晶体生长。当体系中出现了少量能润湿晶粒的液体时，颗粒还将主要通过溶入-析出过程的液相传质生长。当体系中由于某种杂质的存在或其它原因而产生类似化学反应式的作用时，便会出现活化烧结，令反应速度大为加快。体系自由能的降低主要为界面能的降低。

液相活化烧结

液相活化烧结能加快晶粒生长速度，较大地降低烧结温度，其主要作用如下：

(1) 润滑效应。当液相出现时，液相对粉粒的润滑作用，使粉粒间的摩擦减小，成型时留下的内应力下降，改善粉粒堆集度。

(2) 毛细管压力与粉粒的初次重排。当粉粒间的大多数空隙被液相所填充时，形成了毛细管状液膜，使两相邻粉间产生了巨大的毛细管压力，粉粒在此压力作用下重新排布，达到更紧密的空间堆集。

(3) 溶入-析出过程。该液相传质过程加快了大粒长大、小粒逐渐变小甚至消失的速度。

(4) 固溶体的形成。在某些情况下少量液相的出现将非常有利于固溶体的形成，其反应速度或完整传递速度，可大大超过属于物理变化性质的溶入-析出过程。

(5) 粒界渗蚀、粉粒解裂于二次重排。在胚体成型过程中，粉粒间构成接触面，少数相粉粒存在于多数相粉粒的汇合处。处于粉粒表面、粒界、裂缝处的原子或离子具有较大活性，易于被液相溶解或液相易于向其中渗入，形成固-液相共存体系。随着液相的渗蚀，原先较粗大的粉粒将裂成许多更小的粉粒，小粉粒在液相作用下进行粉粒重排，使胚体更加致密。

(6) 定向生长。在烧结时，液相渗透到不同取向的粉体接触处，接触面自由能较高的一球，将向晶面自由能较低的另一球上扩展淀积。

(7) 常规粒长和粒型适应。当活化烧结进入后期时，烧结转为奥氏熟化与粒型适应过程。

低温烧结途径

一般说来，实现低温烧结可以有以下途径：

(1) 液相烧结。烧结过程中出现少量的液相，将会大大提高晶粒的生长速率较大程度地降低烧结温度。

(2) 活化烧结。烧结中出现地不同形式的化学反应，引起的体系自由能的降低将比表面能的降低大几个数量级，大大加快烧结进程。

(3) 使用超细粉粒。超细粉粒具有较大的比表面，活性更大，烧结时晶粒生长的速度更快。

(4) 适当的延长保温时间，随着烧结时间的延长，晶粒逐渐长大。

(5) 通过特殊的预处理烧结工艺，改善体系成份分布的均匀性，在较低的温度下能得到性能较好的瓷体。

可锐电子拥有二十年以上的敏感元件技术沉淀，是国内早期从事 NTC 热敏电阻和压敏电阻产品项目开发制造的元老级成员，有着较强的产品技术水平及质量保障优势。作为一家专注于敏感元器件及陶瓷材料研发、生产和销售为一体的高科技企业，GRACE 可锐同时为行业提供系统化的应用解决方案。请访问可锐官网 <https://www.gracevn.com> 进行了解更多。

无限可能
锐意进取

GRACE

电路保护产品及解决方案提供商

www.gracevn.com