

# 玻璃粘结剂对陶瓷电容器镍电极性能的影响

## Glass Binder Effects on the Properties of Ni Electrodes in Ceramic Capacitors

王旭东, 樊自拴, 孙冬柏, 孟惠民, 俞宏英  
(北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

WANG Xu-dong, FAN Zi-shuan, SUN Dong-bai, MENG Hu-i-min, YU Hong-ying  
(Beijing Center for Corrosion & Protection, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 研究了玻璃粘结剂组成和含量对陶瓷电容器镍电极附着力、方阻和可焊性的影响, 并使用 SEM 和 EDS 分析了其中的影响机制。结果表明, ZnO 和 PbO 能够提高玻璃对陶瓷基板的润湿性能, 进而增强镍电极的附着强度; 增大玻璃含量有助于增强镍电极的附着强度, 但在晶界和镍晶粒内部析出的多余玻璃相会导致电极电性能和可焊性下降。镍导电浆料中玻璃与镍粉质量比为 0.08 是比较合适的。

关键词: 镍电极; 陶瓷电容器; 玻璃粘结剂

中图分类号: TM 534      文献标识码: A      文章编号: 1001-4381(2005)11-0003-03

**Abstract:** An experimental investigation was undertaken to study the glass composition and content effects on the adhesion, square resistance and weldability of Ni electrodes in ceramic capacitors. The mechanisms by which the above actions were also analyzed using SEM and EDS. The results show that ZnO and PbO can enhance the wetting properties of the glass on the ceramic substrate, and therefore produce higher adhesion of Ni electrodes. An increase in glass content is able to enhance the adhesion of Ni electrodes, but the excess glass phase precipitating out on the grain boundaries and inside the Ni grains causes the degradation of electrical properties and weldabilities. An acceptable mass ratio of glass to Ni in the Nickel conductive paste is 0.08.

**Key words:** Ni electrode; ceramic capacitor; glass binder

陶瓷电容器具有体积小、比电容高、漏电流小、介质损耗低等优点, 并且特别适合于片式化表面组装, 已成为世界上用量最大、发展最快的一种片式元件。传统的陶瓷电容器多选用钽、银为电极材料, 但这种贵金属电极已越来越无法满足陶瓷电容器巨大的市场需求和激烈的竞争要求。因此, 实现电极材料贱金属化, 替代钽、银电极<sup>[1,2]</sup>, 已成为制造新一代陶瓷电容器的关键技术, 是陶瓷电容器技术的总体发展趋势<sup>[3,4]</sup>。

金属镍具有价格低、原子电迁移速率小以及对焊料耐热性好等特点, 是陶瓷电容器贱金属电极的重要候选材料<sup>[4,5]</sup>。日本已成功开发出以镍为电极的陶瓷电容器, 确立了在全球市场竞争中的优势地位<sup>[6]</sup>。在国内, 能够生产高容量贱金属电极陶瓷电容器的公司极少, 且不具有自主知识产权的核心技术。因此, 研究、开发陶瓷电容器贱金属电极技术, 与世界先进电子信息科技接轨, 实现核心技术本土化, 具有重要的战略和经济意义。

实验表明, 玻璃粘结剂是影响镍电极性能的重要因素。本工作将研究镍电极性能与玻璃组成、含量间

的关系, 确定最佳的玻璃组成及含量, 并分析玻璃组成和含量对镍电极性能的影响机制。

### 1 实验

镍导电浆料由镍粉、玻璃和有机载体构成, 镍粉与玻璃为 75% (质量分数, 下同), 有机载体为 25%。镍粉平均粒径 < 0.1 μm。玻璃经加热、水淬和球磨后制成, 平均粒径 < 1 μm; 研究玻璃组成对镍电极性能的影响时, 选用硼硅酸盐、锌硼硅酸盐、铅硼硅酸盐和硼酸铅四种玻璃, 玻璃与镍粉质量比为 0.20; 研究玻璃含量对镍电极性能的影响时, 选用玻璃与镍粉质量比分别为 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20, 0.24 和 0.28 七种玻璃含量, 玻璃为确定的最佳玻璃组成。有机载体为乙基纤维素 松油醇 卵磷脂系。

将镍导电浆料经 200 目不锈钢丝网在钛酸钡陶瓷基板上印刷成一定图案, 经红外烘干后, 在 φ5mm × 1000mm 管式炉中烧结。烧结过程在 99.999% 的氮气保护下进行, 并采用 CKW-2100 型控温仪进行温

控, 烧结温度为 950℃, 烧结曲线如图 1 所示。镍电极附着强度、方阻和可焊性测试分别按照 GB/T 17473.4-1998, GB/T 17473.3-1998 和 GB/T 17473.7-1998 方法进行, 使用 LEQ-1450 型扫描电子显微镜对镍电极进行形貌表征和成分分析。

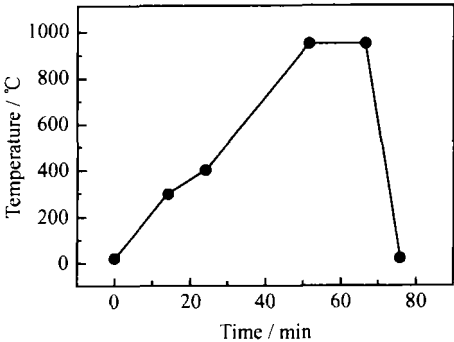


图 1 镍电极的烧结曲线  
Fig. 1 Sintering curve of the Ni electrodes

2 结果和讨论

2.1 玻璃组成对镍电极性能的影响

表 1 给出了不同玻璃组成时镍电极的附着力。显然, 锌硼硅酸盐和铅硼硅酸盐玻璃要优于硼硅酸盐和硼酸铅玻璃。玻璃与钛酸钡陶瓷同为非晶态物质, 物理性能相近, 在烧结过程中液态玻璃能够将陶瓷基板润湿。液态玻璃对陶瓷基板的润湿过程达到平衡时, 润湿角与表面张力满足公式(1)。

表 1 不同玻璃组成时镍电极的附着力

Table 1 Adhesion of the Ni electrodes with the various glass compositions

Glass types	Main compositions	Adhesion/N
Boron silicate	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28
Zinc and boron silicate	ZnO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36
Lead and boron silicate	PbO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34
Lead borate	PbO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26

$$\cos \varphi = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \tag{1}$$

式中,  $\varphi$  为润湿角;  $\gamma_{sg}$  为陶瓷基板与烧结气氛间的表面张力;  $\gamma_{sl}$  为陶瓷基板与液态玻璃间的表面张力;  $\gamma_{lg}$  为液态玻璃与烧结气氛间的表面张力。

镍电极的附着力与液态玻璃在陶瓷基板上的附着能  $W$  直接相关, 附着能越大, 附着力就越大。附着能与表面张力间的关系见公式(2)。

$$W = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} \tag{2}$$

由式(1)和(2)得,

$$W = \gamma_{lg}(1 + \cos \varphi) \tag{3}$$

可见, 增强镍电极附着强度的有效途径在于提高

液态玻璃对陶瓷基板的润湿性能, 而  $\gamma_{sl}$  是影响液态玻璃对陶瓷基板润湿性能的主要因素,  $\gamma_{sl}$  越小, 润湿性能越好。选用锌硼硅酸盐和铅硼硅酸盐玻璃为粘结剂时, 镍电极的附着力大, 原因就在于 ZnO 和 PbO 能够有效地降低陶瓷基板与液态玻璃间的表面张力<sup>[7]</sup>, 提高了玻璃对陶瓷基板的润湿性能。鉴于铅的污染性和毒性, 认为锌硼硅酸盐玻璃作为粘结剂最佳。研究玻璃含量对镍电极性能的影响时, 选用锌硼硅酸盐玻璃作为粘结剂。

2.2 玻璃含量对镍电极性能的影响

图 2 给出了镍电极附着力和方阻与玻璃含量间的关系曲线。附着力随玻璃含量的增加呈增大趋势, 玻璃与镍粉质量比为 0.04~0.08 时, 附着力显著地随玻璃含量的增加而增大; 玻璃与镍粉质量比为 0.08~0.28 时, 附着力随玻璃含量的增加依旧增大, 但增长缓慢。方阻随玻璃含量的增加同样呈增大趋势, 玻璃与镍粉质量比为 0.20~0.28 时, 方阻随玻璃含量增加而增大的速率更快。

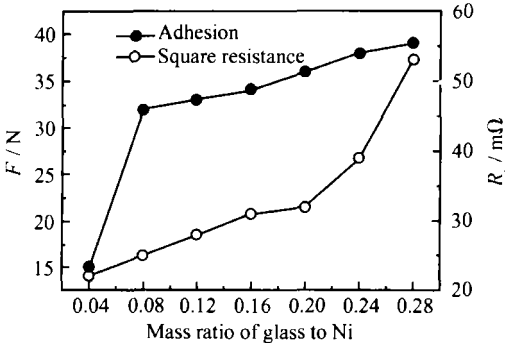


图 2 附着力和方阻与玻璃含量间的关系  
Fig. 2 Adhesion and square resistance as a function of glass content

不同玻璃含量时镍电极的可焊性如表 2 所示。可见, 镍电极的可焊性明显地随着玻璃含量的增加而下降, 因此在保证镍电极致密性和附着强度的前提下, 应尽量降低玻璃含量。综合考虑玻璃含量对镍电极附着强度、方阻和可焊性的影响, 认为镍导电浆料中玻璃与镍粉质量比为 0.08 是比较合适的。

表 2 不同玻璃含量时镍电极的可焊性

Table 2 Weldabilities of the Ni electrodes at the various glass content

Mass ratio of glass to Ni	Weldabilities
0.04	Excellent
0.08~0.12	Good
0.16~0.28	Poor

以上实验结果表明, 镍电极的附着强度、方阻以及可焊性都受玻璃含量的影响。对于镍电极的微观组织和成分, 玻璃含量的影响同样也是显著的。图 3 给出了不同玻璃含量时镍电极表面的 SEM 照片。可见,

虽然二种玻璃含量的镍电极表面都致密均匀、晶粒和晶界结构明晰,但差别也很明显:玻璃与镍粉质量比为 0.20 时,电极表面的晶界处存在众多的球状颗粒;而玻璃与镍粉质量比为 0.08 的电极表面就不存在这样的球状颗粒。对图 3b 中的晶粒和晶界处的球状颗粒

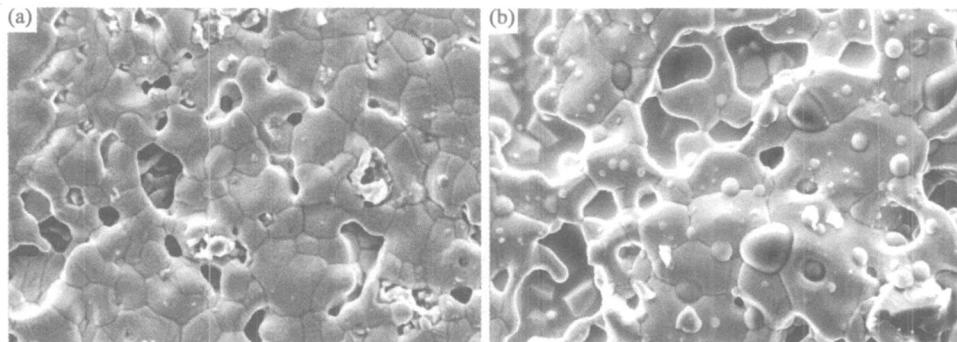


图 3 不同玻璃与镍粉质量比的镍电极表面 SEM 照片 (a) 0.08; (b) 0.20

Fig. 3 SEM photos of the Ni electrode surfaces at the various mass ratio of glass to Ni (a) 0.08; (b) 0.20

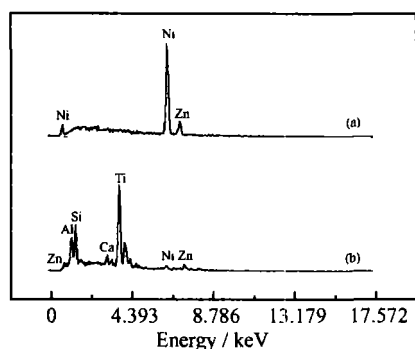


图 4 EDS 分析结果

(a) 晶粒; (b) 晶界处的球状颗粒

Fig. 4 EDS analysis results

(a) the grain; (b) the ball-shaped particle on the grain boundary

图 2 和 3 很好地体现了玻璃含量对镍电极致密化过程和附着强度的影响机制,说明烧结过程中充分的液态玻璃是保证电极致密化和附着强度的重要因素。玻璃含量充分,才能为致密化过程提供足够的驱动力,使镍粉颗粒能够被液态玻璃完全润湿而形成致密连续的固相骨架结构;才能更好地润湿陶瓷基板产生良好的附着性能。但玻璃含量并不是越多越好,过多的玻璃含量不仅对改善电极的附着强度影响不大,更为严重的是还会导致镍电极的电性能和可焊性劣化。图 3b 和 4b 中,玻璃含量过高时,多余的玻璃相就会沉积在晶界中,或在镍晶粒的内部析出。因此,随着玻璃含量的增加,镍电极的导电性下降,方阻增大;同时,由于玻璃是非金属,与焊料是完全不润湿的,电极与焊料的润湿性也会随着玻璃含量的增加而下降,使镍电极的可焊性变差。

### 3 结论

(1) 增强镍电极附着强度的有效途径在于提高液

进行了 EDS 分析,发现晶粒的主要成分是镍,而晶界处的球状颗粒由玻璃构成,如图 4 所示。说明,镍电极中作为主晶相的镍晶粒组成了电极的骨架,而当玻璃含量过高时,多余的玻璃大部分沉积在晶界中,少部分在镍晶粒的内部析出,作为无定形的玻璃相存在。

态玻璃对陶瓷基板的润湿性能,含有  $ZnO$  和  $PbO$  的锌硼硅酸盐和铅硼硅酸盐玻璃有助于增强镍电极的附着强度;

(2) 充分的玻璃含量是保证镍电极致密化和附着强度的重要因素,但玻璃含量过高,多余的玻璃相就会在晶界或镍晶粒内部析出,导致电极电性能和可焊性下降。镍导电浆料中玻璃与镍粉质量比为 0.08 是比较合适的。

### 参考文献

- [1] ZUO Ruzhong, LI Longtu, GUI Zhilun. Influence of silver migration on dielectric properties and reliability of relaxor based MLCCs[J]. Ceramics International, 2000, 26: 673- 676.
- [2] MASUDA Y, KOUMURA T, OKAWA T, et al. Micropatterning of Ni particles on a  $BaTiO_3$  green sheet using a self-assembled monolayer [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 263: 190- 195.
- [3] WANG Xiaohui, CHEN Renzheng, ZHOU Hui, et al. Dielectric properties of  $BaTiO_3$ -based ceramics sintered in reducing atmospheres prepared from nanoscale powders[J]. Ceramics International, 2004, 30: 1895- 1898.
- [4] YAMAMATSU J, KAWANO N, ARASHI T, et al. Reliability of multilayer ceramic capacitors with nickel electrodes[J]. Journal of Power Sources, 1996, 60: 199- 203.
- [5] HATANO T, YAMAGUCHI T, SAKAMOTO W, et al. Synthesis and characterization of  $BaTiO_3$ -coated Ni particles [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 507- 510.
- [6] YUKIOSAKABE. Multilayer ceramic capacitors[J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1997, 2: 584- 587.
- [7] 戴金辉, 葛兆明. 无机非金属材料概论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999. 14- 16.

收稿日期: 2005-04-06; 修订日期: 2005-06-10

作者简介: 王旭东(1974-),男,材料学博士,主要从事功能材料制备及材料服役行为研究. 联系地址: 北京科技大学腐蚀与防护中心(100083)。