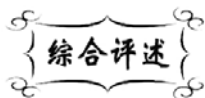


中图分类号: TM23  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 06-0390-13  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.07.007



## ZnO 压敏电阻及其片式化技术

陈 涛<sup>1</sup>, 傅邱云<sup>2</sup>, 付振晓<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 广东风华高新科技股份有限公司, 广东 肇庆 526060

<sup>2</sup> 华中科技大学 光学与电子信息学院, 武汉 430074

**摘 要:** ZnO 压敏电阻由于具有独特的非线性  $I-V$  特性而在电子电路中得到了广泛应用。随着电子产品向着小型化、高集成化和数字化方向发展, 片式 ZnO 压敏电阻 (ZnO MLVs) 应用日益广泛。基于此, 本文结合作者对 ZnO 压敏陶瓷还原-再氧化工艺及贱金属内电极的研究, 介绍了目前 ZnO MLVs 的主要材料及工艺研究进展, 并对片式 ZnO 压敏电阻的发展趋势提出了一孔之见。

**关键词:** ZnO MLVs; 非线性  $I-V$  特性; 还原-再氧化; 贱金属内电极

## ZnO Varistors and The Chip Technologies

CHEN Tao<sup>1</sup>, FU Qiu-Yun<sup>2</sup>, FU Zhen-Xiao<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Guangdong Fenghua Advanced Technology Holding Co., Ltd., Zhaoqing 526060, China*

<sup>2</sup> *School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*

**Abstract:** ZnO varistors are widely utilized in electronic circuits because of their excellent nonlinear current-voltage ( $I-V$ ) characteristics. Driving by the trends of miniaturized, highly integrated and digitization in the field of electronic equipments, the applied fields of ZnO multilayer chip varistors (ZnO MLVs) are becoming increasingly extensive. In this paper, the materials for ZnO MLVs, as well as their advantages and disadvantages were summarized based on our previous studies on the reduction-reoxidization technical and base metal inner electrodes of ZnO varistor ceramics. The processing progresses and development trends of ZnO MLVs were also introduced.

**Key words:** ZnO MLVs; Nonlinear  $I-V$  characteristics; Reduction-reoxidization; Base metal inner electrodes

收稿日期: 2018-07-12

收到修改稿日期: 2018-10-09

第一作者: 陈 涛 (1989 -), 男, 江西樟树人, 工程师。E-mail: chent@hust.edu.cn。

通讯作者: 傅邱云 (1972 -), 女, 湖北松滋人, 教授。E-mail: fuqy@hust.edu.cn。

在电子电路工作过程中,多种因素(如电压不稳、开关过程、雷电冲击情况等等)会导致线路中出现瞬态电压过大的情况,给电路中电压承受能力较低的器件或模块造成致命的损害,导致电路无法正常工作,更严重的情况下还会造成各种安全事故。

如图 1 所示, ZnO 压敏电阻具有独特的非线性电流-电压 ( $I-V$ ) 特性:当施加在压敏电阻两端的电压较低时,压敏电阻的阻值很大,流经器件的电流很小;而当两端施加电压到达一定值(压敏电压)时,其电阻急剧下降,此时随着电压的微小增加,流经器件的电流会出现几个数量级的增大<sup>[1,2]</sup>。因此, ZnO 压敏电阻常常与需要保护的模块并联使用,在电路中由于静电、雷击等因素出现瞬态高压时起到限压的作用,从而保护电路模块。而当器件两端电压恢复正常时,压敏电阻又恢复到高阻值模式,相当于开路状态,不影响电路正常工作。目前, ZnO 压敏电阻在各种电子电路的过电压及能量吸收保护中得到了广泛的应用。

随着信息技术的发展,电子产品向小型化、高集成化和数字化方向发展,促使电子元件向着小型化、集成化及多功能化方向改进。因此,适合表面贴装的多层片式 ZnO 压敏电阻器 (Multilayer Chip Varistors, MLVs)<sup>[3,4]</sup> 技术和应用得到了一定的关注,市场占有率也稳步提升。片式压敏电阻器典型的结构如图 2 所示,这是一种独石结构<sup>[5]</sup>,主要由 ZnO 压敏瓷体、贵金属内电极及端头电极构成。电阻器效果相当于多个薄片状的压敏电阻并联而成,压敏电压由内电极间的单层瓷片厚度及晶粒尺寸决定<sup>[6]</sup>。其优点是器件体积小、能量吸收量大、响应速度快、电容量范围可选择性强、良好的温度特性及电压范围的可调控性。此外,由于具有优异的静电放电 (Electro-Static Discharge, ESD) 吸收能力, MLVs 被广泛应用于电子设备的过电压保护和 ESD 防护<sup>[7]</sup>。

压敏电阻器的片式化始于 1981 年,由日本松下公司率先报道。松下公司采用陶瓷生片叠层工艺,以铂 (Pt) 作为内电极,成功开发出了以 ZnO 作为主材料的叠层片式低压压敏电阻器。日本 TDK、日本三菱、台湾立昌、佳邦、德国 EPCOS 等公司都对叠层片式压敏电阻进行了持久的研究。本世纪初,美国 AVX、日本 TDK、美国 Littelfuse、韩国 Amotech 及德国 EPCOS 等公司相继开发出了 0402 型叠层片式压敏电阻器,日本村田及松下公司甚至开发出了体积更小的 0201 型片式压敏电阻器,其压敏电压低至 2.5 V,满足了不同性能和结构半导体器件的 ESD 防护要求。整体来看,在片式压敏电阻的材料基础研究及精密制造工艺上,国外技术已日臻成熟。在国内,叠层片式压敏电阻的研究生产及应用也得到了广泛的重视,一些高校和研究所都在进行相关的开发应用工作,但由于起步较晚,现有的工艺技术还不够成熟完善。

目前, ZnO 压敏陶瓷只能在空气中以较高的温度烧结,导致其内电极需采用抗高温氧化的贵金属 Ag/Pd 合金材料,这使得 ZnO MLVs 的制造成本居高不下。此外,电极材料中的 Ag 容易扩散到

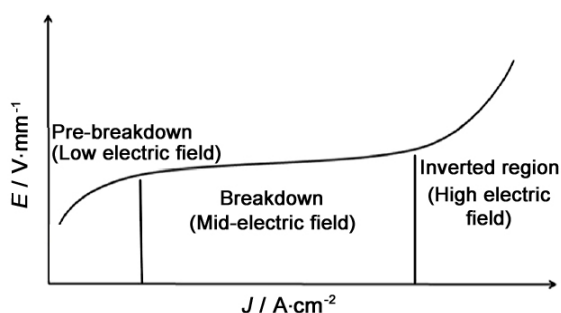


图 1 压敏电阻  $J-E$  特性图  
Figure 1  $J-E$  curve of varistor

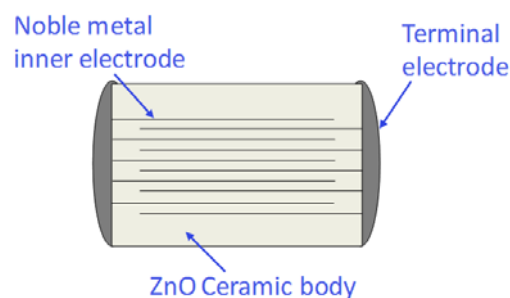


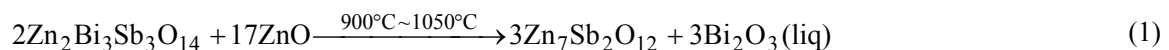
图 2 多层片式 ZnO 压敏电阻器结构图  
Figure 2 Structural diagram of ZnO MLVs

瓷体中, 而 Pd 也会与压敏成分发生化学反应, 导致器件性能恶化。因此, 采用难以扩散、且不与压敏成分发生化学反应的贱金属替代 Ag/Pd 合金材料来降低生产成本显得尤为迫切。本文针对当前 ZnO 压敏电阻研究热点, 结合作者近年来的研究工作, 对 ZnO 压敏电阻研究状况及发展趋势提出了一些见解。

## 1 ZnO 压敏陶瓷的晶界特性

在 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元体系中, 压敏陶瓷的非线性很弱<sup>[1,8]</sup>。然而, 在 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的压敏陶瓷中, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被称为压敏效应的形成剂, 由于 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共熔体的熔点较低, 在空气中较高温烧结时, 液相 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会对 ZnO 晶粒形成一定润湿, 溶解部分 ZnO 及其他添加物, 促进 ZnO 的液相传质过程, 对瓷体的致密化及晶粒生长起到很好的促进作用<sup>[9,10]</sup>。在 Zn-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 压敏陶瓷中, 富 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相主要以三种形式存在: (1) 结晶态 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (2) 无定型态; (3) 焦绿石<sup>[11]</sup>。这三种相主要分布在多晶粒的结点及晶界处, 共同构成 ZnO 压敏陶瓷的三维网状结构。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在晶界连贯存在, 在烧结过程中为氧提供一个快速迁移的通道 (尤其是 δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 为晶界保持一定的氧分压, 从而使得晶界产生过量的氧, 提高晶界受主态密度<sup>[12-14]</sup>。

过渡金属元素 Co、Mn 对于提高 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系压敏陶瓷的非线性起着必不可少的作用<sup>[15]</sup>。Co、Mn 是变价元素, 在 ZnO 中存在不同的价态。一般而言, 由于 Co 离子半径和电负性与 Zn 离子更为接近, 这使得 Co 在添加后更多地会溶入到 ZnO 晶粒内, 而 Mn 则更多地偏析在晶界上<sup>[16]</sup>。过渡金属元素在带隙中处于一种特殊的状态, 且其能量随价态的升高而降低, 因此, 过渡金属元素与附近氧之间的共价键合会加强。Co、Mn 对 ZnO 压敏陶瓷非线性的提高正是由于晶界 Co、Mn 的偏析, 加固晶界的氧吸附, 使得受主态密度上升, 势垒高度增加所致<sup>[17]</sup>。而其它添加物 (如 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 对 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系压敏陶瓷的影响主要表现在其对晶粒生长及次晶相形成方面。Daneu 等人<sup>[18]</sup>的研究表明, 当 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量小于 30 ppm 时, 对晶粒生长具有促进作用。Bernik 等人<sup>[19]</sup>也对微量 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 ZnO 压敏陶瓷微观结构做了分析, 认为当 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量在 250 ppm 以下时, 促使烧结初始阶段具有反转晶界的晶核产生, 由于具有反转晶界的晶粒具备更大的生长动力因子, 使得最终晶粒尺寸更大; 而当添加量高于 250 ppm 时, 过多的具有反转晶界的晶核在生长过程中会相互抵触, 不利于晶粒的生长。事实上, 在商用压敏电阻器中, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量都是高于 ppm 数量级的, 所以其在晶粒生长过程中一般起到阻碍作用。众多研究表明, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对晶粒生长的阻碍作用主要有两个方面因素: (1) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点较低, 在烧结的初始阶段, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的蒸发所产生的薄膜包裹在 ZnO 晶粒上, 在一定程度上阻碍 ZnO 的生长<sup>[20-22]</sup>; (2) 尖晶石的形成在晶界起到钉扎效应, 阻碍晶粒生长<sup>[23-25]</sup>。目前, 对于尖晶石产生的具体过程还存在一定的争议, 但普遍接受的观点是: 在空气中烧结时, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 直接与 ZnO 反应, 生成尖晶石 (Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>)。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也会与添加物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生反应, 生成焦绿石相 (Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>), 在高温烧结阶段, 焦绿石会转化成尖晶石相, 其过程如下<sup>[26]</sup>:



Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加对 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系压敏陶瓷非线性的提高及漏电流的降低起着至关重要的作用。然而, 其作用机理并非与前面所述的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co、Mn 等添加物一致。一般认为<sup>[27,28]</sup>, 次晶相尖晶石的产生会使得 ZnO 晶粒尺寸分布更为均匀, 从而提高其各项电性能。Ezhilvalavan 等人<sup>[29]</sup>研究了不同价态 Sb 的氧化物对 ZnO 压敏陶瓷电性能的影响, 发现 Sb 的氧化物添加后, 没有在 ZnO 中形成单独的缺陷能级, 但是对于非线性的提高有着明显的作用。另外, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 因为携带更多的氧, 可以稳定高价态的 Co 离子, 提高晶界受主态密度, 对于压敏陶瓷非线性的提升具有更为明显的效果。

添加物使得 ZnO 压敏陶瓷产生了独特的多晶结构, 其主晶相为溶解了少量掺杂离子的 ZnO 晶粒, 尖晶石及焦绿石等次晶相颗粒则主要存在于多晶粒结点处, 也会有少部分夹杂在晶界上或嵌在 ZnO 晶粒内, 富  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相则会以不同的结晶形态或 Bi 原子层的形式存在于多晶粒结点处及晶界上。由于晶界势垒及电性能取决于晶界的化学成分、化学吸附氧的分布以及晶界的微观结构, 只要 ZnO 晶界之间的微观结构存在着差异, 其电性能也就不尽相同。

Olsson 和 Dunlop<sup>[30,31]</sup>通过微电极对 ZnO 压敏陶瓷内的单个晶界电性能进行了分析, 发现其中存在着 4 种类型的晶界, 每种晶界的  $I-V$  特性都取决于其微观结构。其中, 富  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  无定型薄膜偏析的晶界以及 Bi 原子层偏析的晶界都具有比较好的压敏特性。在无定型 Bi 薄膜偏析的晶界上, 其非线性高达 66, 晶界电压为 3.6 V; Bi 原子层偏析的晶界非线性为 33, 压敏电压为 3.2 V。这两种晶界被称为“好”晶界。同时也存在着 ZnO 与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  偏析物的界面, 其单向电压为 3.2 V, 当施加反方向电压时, 电压分别为 0.4 V, 0.6 V 以及 0.9 V, 具体值取决于  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的晶型, 这种晶界被称作“坏”晶界。此外, 还存在着 ZnO 与焦绿石直接接触的晶界, 不表现出压敏特性, 称之为欧姆接触晶界。其晶界电阻相比“好”晶界要低 5 个数量级, 表现为直流  $I-V$  特性。研究表明, 具有欧姆特性的晶界几乎存在于任何压敏电阻中, 包括性能良好的商用压敏电阻。这种晶界的存在, 导致 ZnO 压敏陶瓷中存在着一定的短路通道<sup>[32-34]</sup>。

也有研究者<sup>[35,36]</sup>将晶界分为 3 种类型: 厚晶界 (100 nm ~ 1000 nm)、薄晶界 (1 nm ~ 100 nm) 以及直接接触的晶界。其中, 前两种为“好”晶界, 而后一种则为“坏”晶界。Kemenade 等人<sup>[37]</sup>做过一个猜想, 他们认为, 在 ZnO 压敏陶瓷中只有一部分晶界是有效的。这个假设被 Tao 等人<sup>[38]</sup>证实了, 他们对超过 50 个晶界的  $I-V$  特性进行了测试, 在所测试的晶界中具有两种不同的类型: 一种是

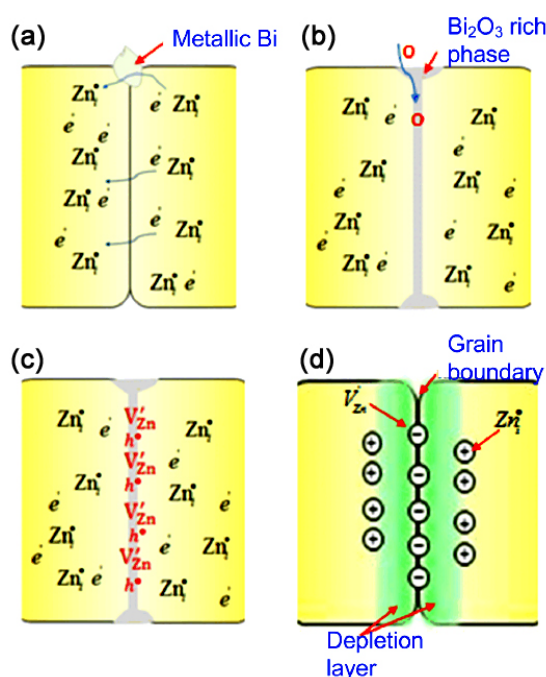


图 3 再氧化过程原理图: (a)  $\text{N}_2\text{-H}_2$  气氛中烧结样品的晶界及组成; (b) 再氧化过程中的氧传输;

(c) 氧在晶界的吸附; (d) 晶界势垒的形成

Figure 3 Schematic diagrams of the re-oxidization process: (a) grain boundaries of as-sintered samples;

(b) the oxygen transportation in re-oxidization process;

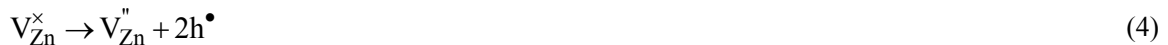
(c) the absorption of oxygen at grain boundaries; (d) the formation of potential barriers

“好”晶界, 其压敏电压大致为 3.1 V, 非线性系数为 45, 漏电流为  $3 \times 10^{-7}$  A; 另一种是“坏”晶界, 其压敏电压大致为 3 V, 非线性系数为 11 或 3, 漏电流为  $1 \times 10^{-3}$  A 或  $2 \times 10^{-5}$  A。对于电性能良好的压敏陶瓷而言, 其整体非线性系数高于 30, 认为是“好”晶界起到了主导作用, 且在较低的施加电压下, “好”晶界使得压敏陶瓷漏电流较低。此外, 通过对不同厚度样品的电性能研究, 研究者们还发现压敏电压及非线性随着压敏陶瓷厚度的增加而增加, 认为之所以厚度很小的压敏陶瓷的非线性会更差, 是因为在厚度很小的样品内, 电极之间电流通过“坏”晶界的可能性更高, 其电性能被“坏”晶界主导。

作者通过还原再氧化工艺, 对 ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系压敏电阻晶界非线性特性进行了一定的探讨, 并初步提出了再氧化过程的氧传输模型。研究认为, 当样品在  $\text{N}_2\text{-H}_2$  气氛中烧结时,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  被还原成金属 Bi, 主要位于多晶粒的结点处 [图 3 (a)], 金属 Bi 中的自由电子充当晶界的导电载流子, 同时, 烧结过程中较低的氧分压导致 ZnO 晶粒中产生大量的 Zn 间隙 ( $\text{Zn}_i^\bullet$ )、O 空位 ( $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) 以及一些施主杂质 ( $\text{M}_{\text{Zn}}^\bullet$ : 取代 Zn 位的施主离子)<sup>[39]</sup>。施主提供的大量亚稳态电子以及金属

Bi 在晶粒结点处提供的自由电子作为 ZnO 瓷体中的导电载流子, 使气氛中烧结的样品电阻率较低。烧结过程中较低的氧分压导致晶界受主态的缺失, 晶界势垒无法形成, 所以样品的  $J-E$  曲线为直线。

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  被认为是 ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系压敏陶瓷中的压敏效应形成剂, 压敏陶瓷的非线性特性由偏析在 ZnO 晶界之间的富  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  层引起<sup>[40,41]</sup>。再氧化过程中, 金属 Bi 被氧化成  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 所形成的富  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  液相均匀分布在晶粒结点及晶界处, 为晶界中氧的传输提供了一个快速通道<sup>[15]</sup>, 冷却过程中, 晶界上部分无定型  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  或 Bi 原子偏析, 使晶粒表面产生大量悬挂键<sup>[36]</sup>, 利于氧的吸附, 从而在晶界周围及晶粒表面形成了过量的化学吸附氧<sup>[42]</sup> [图 3 (b)]。过量的氧吸附使得界面形成受主态 Zn 空位 ( $V_{\text{Zn}}^{\times}$ )<sup>[43]</sup> [图 3 (c)], 这一过程可以表示为:



至此, 受主态  $V_{\text{Zn}}^{\prime\prime}$  在晶界聚集, 晶粒内部则被施主离子及亚稳态电子所占据。在浓度梯度的影响下, 晶粒表面层的电子向晶界移动, 被受主态捕获<sup>[44]</sup>。达到平衡状态后, 在晶粒表面往晶粒内部延伸的一个很浅的区域上会形成一个电子被耗尽的区域, 即电子耗尽层, 形成晶界势垒 [图 3 (d)]。因此, 添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的样品经空气中经再氧化处理后晶界势垒能够形成, 从而具备了一定的非线性特性; 而不含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的样品, 由于再氧化过程中晶界富  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相的缺失, 抑制了氧在晶界的传输及吸附, 其晶界势垒很难形成, 几乎不具有非线性特性。

综上所述, ZnO 压敏陶瓷是一种多晶陶瓷, 添加物在晶界的偏析所产生的次晶相及缺陷对其电性能起到主导作用, 也决定着 ZnO 压敏陶瓷的整体电性能。

## 2 ZnO 压敏电阻材料体系

自 ZnO 半导体陶瓷的压敏特性被发现以来, 研究工作至今仍方兴未艾, 目前已经研究开发成功了多种实用的 ZnO 压敏电阻体系, 例如 ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系、ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (氧化镨) 系、ZnO- $\text{V}_2\text{O}_5$  (氧化钒) 系及 ZnO-玻璃系, 利用这些材料体系所制备的 ZnO MLVs 已应用在了相关领域。

ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  系压敏陶瓷常采用 ZnO、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$  系统配方, 在体系中加入适量的 Mn、Co、Dy 等元素, 其非线性可达到 66<sup>[45]</sup>, 一般用纯 Pd 或 Ag/Pd (70% / 30%) 作内电极。这种材料体系的优点为: ESD 防护能力强, 可用于小型电子通讯设备的 MLVs 制造, 具备较强的抗腐蚀特性, 且内电极和压敏成分之间不发生反应。但该体系的烧结温度通常在 1300°C 以上, 而且国内 Pr 的含量有限, 其主要原料  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ) 的价格比较昂贵, 因此 ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  材料体系的应用仍然面临着巨大挑战。

与 ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  体系相比, ZnO- $\text{V}_2\text{O}_5$  系压敏材料中, 添加物  $\text{V}_2\text{O}_5$  具有较低的熔点 (690°C), 因此这个体系的烧结温度可以低至 900°C, 且 ZnO- $\text{V}_2\text{O}_5$  系压敏陶瓷具有很高的非线性。Nahm<sup>[46]</sup> 在 ZnO- $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{MnO}_2$  材料体系中添加一定量的 Co、Dy、Nb 的氧化物, 在低至 925°C 的烧结温度下制得的压敏陶瓷具备了良好的电性能:  $\alpha = 57$ ,  $J_L = 4.6 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ,  $E_{1\text{mA/cm}^2} = 197.2 \text{ V/mm}$ , 且具有良好的稳定性; 由于其烧结温度较低, 可实现压敏陶瓷与 Ag 电极的共烧, 将在一定程度上降低压敏电阻的制造成本。但  $\text{V}_2\text{O}_5$  具有一定的毒性作用, 不利于生产人员的身体健康。

ZnO-玻璃系压敏陶瓷中采用预先合成的玻璃粉料做添加剂来促进烧结和压敏特性的形成, 体系

中多采用硼硅酸铅锌玻璃、铅硼玻璃等。该体系的非线性特性较好, 制作得到的片式压敏电阻内部结构不容易受到破坏<sup>[47]</sup>。但该体系材料含有对人体有害的铅元素, 对环境污染大, 而且烧结温度一般为 1000°C ~ 1250°C, 仍需进一步降低。

### 3 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系压敏材料改性及工艺

在以 ZnO 为主体的压敏材料体系中, ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系压敏陶瓷是研究最早也是应用最为广泛的体系, 其在 1969 年由 Matsuoka<sup>[48]</sup>提出并发展起来, 1971 年发表的更全面报道则介绍了关于 ZnO 压敏电阻器的具体组成及烧结过程, 其中包括: 通过添加剂使陶瓷半导化、通过 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加使坯体能够在烧结时产生富 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 液相从而促使其致密、大半径离子能在晶界偏析既利于电性能的提升, 也表明了 Mn、Co 对非线性系数的提升作用<sup>[1]</sup>。随后, 美国通用电气和日本松下电器等公司对 ZnO 压敏电阻的关键技术进行了改进, 使得其性能更加优越, 并在多个领域里得到了广泛应用。

#### 3.1 掺杂改性

在 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系压敏材料体系中, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被认为是压敏陶瓷的压敏效应形成剂<sup>[49]</sup>。然而上一章的介绍表明, 只添加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BN 的 ZnO 压敏陶瓷在经过再氧化后并没有表现出良好的非线性特性。在传统空气中烧结得到的 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系压敏陶瓷中, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加对压敏陶瓷非线性的提高及漏电流密度的降低起着至关重要的作用, Ezhilvalavan 等人<sup>[31]</sup>研究了不同含氧量的 Sb 氧化物对 ZnO 压敏陶瓷电特性的作用, 发现 Sb 的添加没有在 ZnO 中形成单独的缺陷能级, 但是对于非线性的提高有明显作用。一般认为, 在空气中烧结时, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加会阻碍 ZnO 晶粒的生长, 使得晶粒尺寸分布及样品微观结构更为均匀, 从而提高其电性能<sup>[30,50]</sup>。此外, 过渡金属元素 Co、Mn 被认为是提高非线性的有效添加剂, 通常添加 Co 或 Mn 后, 压敏陶瓷非线性都会有明显提高。由于 Co、Mn 是变价元素, 在 ZnO 中存在不同的价态, 一般而言, 由于 Co 离子半径和电负性与 Zn 离子更为接近, 使得 Co 在添加后会更多地溶入 ZnO 晶粒里, 而 Mn 则更多的偏析在晶界上<sup>[18]</sup>。研究者们普遍认为, Co、Mn 对 ZnO 压敏陶瓷电性能的提高是由于晶界 Co、Mn 的偏析, 使得受主态密度上升、势垒高度增加所致<sup>[51]</sup>。作者通过第一性原理计算研究了 Co、Mn 共同掺杂对 ZnO 压敏陶瓷电性能提升的协同作用, 研究发现, Co 单独掺杂的情况下, Co 取代 Zn 位的能量为 3.15 eV; Mn 单独掺杂的情况下, Mn 取代 Zn 位的能量为 3.64 eV; 在 Co、Mn 共同掺杂的情况下, ZnO 晶格中同时形成 Co<sub>Zn</sub> 和 Mn<sub>Zn</sub> 缺陷时, 其形成能升高到 10.13 eV, 高于 Co<sub>Zn</sub>、Mn<sub>Zn</sub> 缺陷单独形成所需能量的总和。因此, 可以认为共掺杂时, Co、Mn 在晶粒内对 Zn 位的共同取代相对于其单独取代要困难, Co、Mn 元素更容易在晶界偏析, 所以共掺杂时 ZnO 压敏陶瓷具备更优异的电性能。

1981 年, Shohara<sup>[52]</sup>采用多层片式电容 (Multi-Layer Ceramic Capacitors, MLCC) 工艺制备出了 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 MLVs。之后, 为了满足 MLVs 在各个领域内的应用, 学者们对 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 MLVs 特性进行了长期的研究与改善。Kim 等人<sup>[53]</sup>通过以溶液的形式加入铝 (Al) / 钾 (K) 离子, 优化了 ZnO MLVs 的非线性特性及峰值电流, 认为 K 在晶界的分布使得晶界受主态浓度升高, 同时 Al 在晶粒充当施主, 提升晶粒电导率。此外, 为了提高 ZnO MLVs 的 ESD 防护能力, Ji 等人<sup>[54]</sup>在 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料体系中加入了一定量的 SiO<sub>2</sub>, 发现相对于不含 SiO<sub>2</sub> 的 ZnO MLVs, 添加少量的 SiO<sub>2</sub> 即可大幅度的提高 ZnO MLVs 的 ESD 防护能力。进一步的分析发现, 在多晶粒结点处存在 Bi<sub>24</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>40</sub> 结晶相, 而在晶界处则存在 Bi 的无定型相。这一发现说明 SiO<sub>2</sub> 的添加促进了烧结过程中 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相转变, 在电流冲击下提高了 Bi 无定型相的稳定性, 导致晶界上离子的迁移更困难, 提升了材料的可靠性。

### 3.2 流延工艺

自 1947 年 Howatt 等人<sup>[55]</sup>提出采用流延工艺制备电容器的陶瓷薄片以来,流延工艺已经被广泛的应用于片式电容、电感、热敏电阻和陶瓷基板等领域<sup>[56]</sup>。通常的做法是将制备陶瓷的粉料分散到液体媒介中,通过刮刀流延成型,制备出所需厚度的生坯,然后再叠层。

在 ZnO MLVs 的制备方面,流延也是必不可少的一道工序。目前应用最为广泛、工艺最为成熟的是有机流延法,通常采用甲苯和乙醇作为溶剂,然后在其中添加一定量的分散剂、消泡剂、塑化剂及粘合剂等,再将压敏配方粉体分散到其中,制备出具有一定流变性的流延浆料,通过流延工艺制成所需厚度的生坯<sup>[57-59]</sup>。在电感及部分射频器件的制造过程中,也常常用到醋酸正丙酯做溶剂,再添加分散剂、粘合剂等。有机流延的优势在于流延生坯易于干燥、完整性好、不易开裂且表面平整,但是其采用的溶剂对环境及人体有害,成本较高。

随着现代工业对环保要求的提高以及对工程人员健康的关心,人们开始研究采用水基流延替代有机流延,目前已经取得了一定的成果。Wang 等人<sup>[60,61]</sup>通过采用去离子水作为溶剂、聚丙烯酰胺为分散剂、聚甲基丙烯酸甲酯为粘合剂,再添加一定量的塑化剂,成功地配制了水基流延浆料,得到了表面光滑且无缺陷的流延生片,并制备出了 ZnO MLVs。通过与传统有机流延方法制备的 ZnO MLVs 的性能比较发现,水基流延的 ZnO MLVs 各项电性能指标与有机流延所得样品相当,认为可用此水基流延配方替代传统有机流延配方。万帅等人<sup>[62]</sup>也通过水基流延配方,并采用纯 Ag 作为器件的内电极,在 900°C 烧结制备出了电性能良好的 ZnO MLVs,其压敏电压可低至 6.1 V,非线性系数为 28.1,漏电流为 0.15  $\mu\text{A}$ 。

虽然水基流延在研发上取得了重大进展,但由于在批量生产过程中,水基流延所得的陶瓷膜片质量难以保证,且批次稳定性不佳,始终难以实际应用,因此,水基流延需取代有机流延还需时日。

### 3.3 内电极材料

由于 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 MLVs 是由流延生坯和金属内电极交替层压而成,内电极的抗氧化性、导电性、可焊性、与瓷体的共烧匹配特性等对 ZnO MLVs 的整体电性能有着极其重要的影响。因此,在内电极材料的研究上,研究者们从来没有停止过探索。

对于片式陶瓷元件的内电极材料,最开始人们想到的是用 Pt/Pd/Au 三元系统贵金属,因为 Pt/Pd/Au 的熔点高,且高温烧结时不容易被氧化,容易与陶瓷材料共烧匹配,被认为是内电极的理想材料<sup>[63]</sup>。然而,含有 Pt、Au、Pd 的内电极材料价格昂贵,一般只用在特殊领域或高压电容器中<sup>[64]</sup>。ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 MLVs 通常需要在空气中以较高的温度 (1100°C 左右) 烧结, Pt 也被证实可以作为 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 MLVs 的内电极材料<sup>[65]</sup>。

目前, ZnO MLVs 一般采用 Ag/Pd 合金作为内电极材料,因为 Ag/Pd 合金具有较强的高温抗氧化特性,与 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的材料体系有较好的共烧匹配性,且熔点可以随着 Ag/Pd 的比例而调节,随着 Ag 含量的变化,合金的熔点可以在 961°C 到 1500°C 之间调节<sup>[66]</sup>。综合考虑 ZnO MLVs 的电性能及电极的成本,目前普遍采用的是 30% Pd 与 70% Ag 合金作为内电极材料<sup>[67,68]</sup>。就像在 MLCC 中的现象一样, ZnO MLVs 中的添加物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 容易与内电极材料 Pd 发生化学反应<sup>[69]</sup>,一定程度上恶化了压敏电阻的电性能。Kuo 等人<sup>[70]</sup>采用 Ag/Pd [Ag (70%) / Pd (30%)] 合金作为 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MLVs 的内电极,将生片在 1200°C 烧结 1 h 后,发现在 ZnO 瓷体中存在 PdBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相。随着 Ag/Pd 合金中 Ag 的比例上升,其在 ZnO 瓷体中的扩散会导致 ZnO MLVs 电性能的恶化,钟明锋等人<sup>[71]</sup>对 Ag/Pd 合金中 Ag 的比例对 ZnO MLVs 电性能的影响做了一定的研究,发现随着 Ag 比例上升,尤其是 Ag 含量达到 100% 时,压敏电阻的电性能急剧恶化。他们认为 Ag 在烧结时容易扩散进入 ZnO 晶粒中,降低 ZnO 晶粒的电导率,使晶界势垒降低。

随着 ZnO MLVs 中叠层片数越来越多, 内电极材料在整个 ZnO MLVs 中所占比例也越来越高, 因此 Ag/Pd 内电极材料的成本在器件中占到了 50% 甚至更高。为了降低成本, 改善 Pd 与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  化学反应所导致的电性能恶化, 以及克服烧结过程中 Ag 扩散带来的电性能恶化难题, 研究者们采取了一些措施将 ZnO MLVs 的烧结温度降低到了  $900^\circ\text{C}$  左右 (低于 Ag 的熔点  $961^\circ\text{C}$ ), 以便采用纯 Ag 作内电极<sup>[72-74]</sup>。

但是 Ag 电极的价格也相对较高, 且在电性能上相比于高温烧结的 ZnO 压敏电阻还有较大差距。因此有研究者通过特殊工艺, 试图用贱金属取代 Ag、Pd 等贵金属。Lavrov 等人<sup>[75]</sup>采用电泳沉积法使得 Cu 与 ZnO 能够共烧兼容, Fang 等人<sup>[76]</sup>采用微波烧结工艺实现了 Ni 与 MLCC 的共烧。虽然采用贱金属 Ni 或 Cu 来替代贵金属 Ag/Pd 合金可以大大降低电极成本, 但工艺复杂, 难以实现大规模生产, 且工艺的复杂性还导致了生产成本的上升。

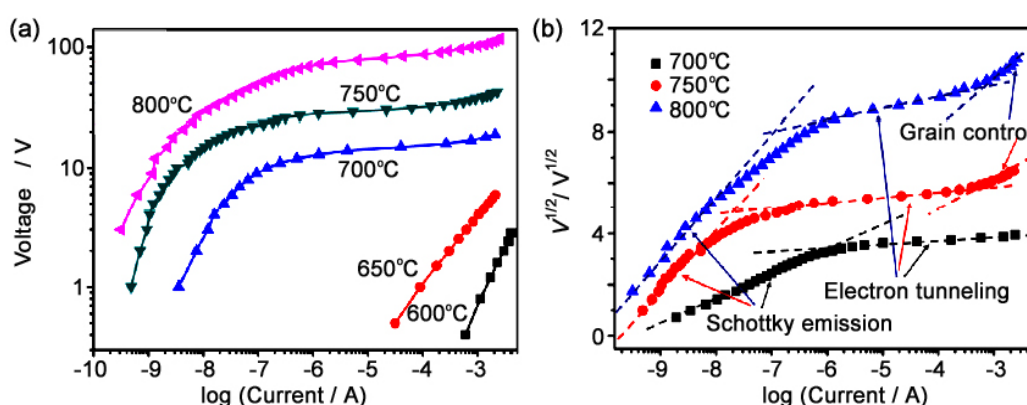


图 4 不同温度再氧化后样品的  $I-V$  特性曲线

Figure 4  $I-V$  curves of the samples re-oxidized at different temperatures

为了进一步降低 ZnO MLVs 的内电极成本, 采用贱金属作为内电极最大的难题是将 ZnO MLVs 的制造工艺与传统大规模生产工艺相结合。作者通过还原再氧化工艺制备出了以贱金属 Ni 为内电极的 ZnO MLVs, 研究发现经过  $\text{N}_2$  中烧结后, 样品中的 Ni 内电极没有被氧化, 内电极与 ZnO 瓷体之间没有产生分层及裂纹, 粘结紧密, 且 Ni 电极在 ZnO 瓷体内没有发生明显的扩散, 表明其可以共烧兼容。通过再氧化过程对样品微观结构及电性能的影响研究, 发现再氧化温度低于  $650^\circ\text{C}$  时, 金属 Bi 不能被氧化成富  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相, 晶界势垒较低, 样品电性能较差 (图 4)。再氧化温度为  $700^\circ\text{C}$  时, 金属 Bi 被氧化成富  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相, 且均匀分布在瓷体内的晶粒结点和晶界上, 样品具备良好的电性能。当再氧化温度高于  $750^\circ\text{C}$  时, Ni 电极表面出现了高阻值的 NiO 氧化层, 导致样品压敏电压上升, 非线性系数下降而漏电流却升高, 且样品在电流为  $1\text{ mA}$  以下就开始进入反转上升区, 缩短了非线性区域, 对 ZnO MLVs 电性能造成极大的损害。

建立 Ni 电极氧化后样品的等效结构模型及改善的 RC 电路模型 (图 5), 研究了 Ni 电极氧化对器件电性能的影响以及保温时间对样品电性能的影响, 发现需要足够高的温度给  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的形成及重新在晶粒结点和晶界处分布提供动力, 同时也需要足够的保温时间来完成这个过程, 才能使晶界充分氧化, 最终得到的 ZnO MLVs 较佳电性能为  $V_{1\text{mA}} = 16.3\text{ V}$ ,  $\alpha = 26.5$ ,  $I_L = 0.68\ \mu\text{A}$ 。然而, 为推进用贱金属 Ni 取代贵金属 Ag-Pd, 还需要进一步研究器件的其它方面性能, 如浪涌电流、老化特性等。

### 3.4 烧结工艺探索

ZnO 压敏陶瓷性能强烈依赖于其微观结构。因此, 除了原料的选择及适当的添加物外, 通过烧



结工艺改善 ZnO 压敏陶瓷的微观结构, 以此来提高其电性能, 也是极为必要的手段。Lee 等人<sup>[77]</sup>通过热压烧结工艺, 在 925°C 烧结制备出了 ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 MLVs, 发现热压烧结使晶粒尺寸减小, 且分布更均匀, 微观结构的改变使样品的非线性系数及漏电流都得到了明显的改善。峰值电流的提高也表明 ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 MLVs 的能量吸收能力增强<sup>[78]</sup>。为了获得均匀的微观结构, 他们还采用受限烧结, 以惰性的硼硅酸玻璃和 90% 氧化铝作为束缚层叠压在 ZnO MLVs 上下表面, 在烧结过程中 ZnO 受到平面应力作用, 平均晶粒尺寸减小且更为均匀。此烧结方法可用于控制介质材料烧结致密化速率, 与自由烧结相比, 漏电流和非线性特性由于 ZnO 晶粒分布更为均匀而得到明显改善, 且峰值电流及能量吸收能力由于微观结构的改善而明显提高<sup>[80]</sup>。

此外, 也有研究者采用两步烧结法得到了晶粒尺寸均匀、且致密度接近 100% 的 ZnO 陶瓷, 若能将此烧结方法成功应用到 ZnO MLVs 中, 将大大提高器件综合性能。

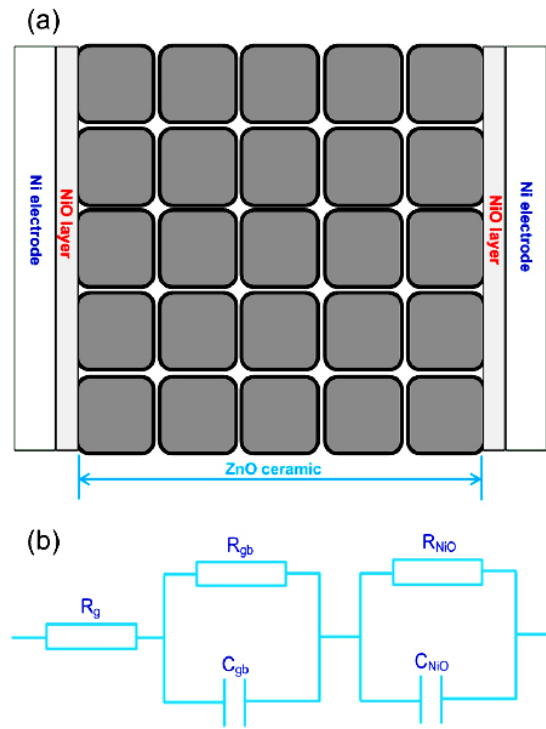


图 5 片式 ZnO 压敏电阻 Ni 内电极氧化后的 (a) 等效模型及 (b) 等效电路  
Figure 5 (a) Equivalent model and (b) equivalent circuit of ZnO MLVs after the oxidation of Ni inner electrodes

#### 4 ZnO MLVs 技术难点及发展趋势

从目前国内外研究状况看, 压敏电阻向片式化、叠层化、小型化、平面化、多功能化方向发展已成为不可阻挡的趋势, 而在未来的发展中, 我国要赶超世界前列, 则需要突破的一些技术难题。这些技术难题主要包括:

(1) 在现在的多层片式压敏电阻中, 内电极多使用 Ag–Pd 贵金属。由于 Ag–Pd 电极价格昂贵, 导致 ZnO MLVs 生产成本居高不下, 为降低生产成本, 可以从产品的配方出发, 寻找合适的助烧剂, 降低 ZnO MLVs 烧结温度, 采用 Ag 做内电极。由于目前 ZnO MLVs 是在空气中烧成的, 可从烧结工艺出发, 采用贱金属 Ni 或 Cu 作内电极, 在惰性或还原气氛中高温烧结成瓷, 再在空气中较低温度下氧化, 在保证内电极不被氧化的前提下, 得到电性能良好的 ZnO MLVs。

(2) 未来世界的发展必定要实现环境友好型发展, 目前 ZnO MLVs 流延工艺中多采用有机体系, 对环境较友好的水基流延技术一直难以突破。为降低有机溶剂对环境和生产人员的伤害, 应加大对水基流延技术的研究, 以致取代有机流延。

(3) 虽然压敏电阻的应用已经非常广泛, 然而为了更大程度地利用压敏电阻的压敏性能, 应努力开发其它方面的应用, 比如与其它器件联合使用, 或者开发具有多种电性能的复合压敏电阻, 如与电容、热敏电阻等共烧, 实现器件的双功能或多功能化。

#### 参考文献

[1] MATSUOKA M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics [J]. Japanese Journal of Applied Physics,

- 1971, 10 (6): 736–746.
- [2] LAGRANGE A. Present and future of zinc oxide varistors [C] // STEELE BCH. *Electronic Ceramics*. London: Elsevier, 1991: 1–27.
- [3] YEN AJ, LEE YS, TSEN TY. Electrical properties of multilayer-chip ZnO varistors in a moist-air environment [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77 (11): 3006–3011.
- [4] 王兰义. 多层片式 ZnO 压敏电阻器的现状与发展方向[J]. *电子元件与材料*, 2003, 22 (7): 42–45.
- [5] PUYANE R. Applications and product development in varistor technology [J]. *Journal of Material Processing and Technology*, 1995, 55 (3–4): 268–277.
- [6] LEE YS, TSENG TY. Influence of processing parameters on the microstructure and electrical properties of multilayer-chip ZnO varistors [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1995, 6 (2): 90–96.
- [7] BOWEN LJ, AVELLA FJ. Microstructure, electrical properties and failure prediction in low clamping voltage zinc oxide varistors [J]. *Journal of Applied Physics*, 1983, 54 (5): 2764–2772.
- [8] SMITH A, BAUMARD JF, ABELARD P. Ac impedance measurements and V–I characteristics for Co-, Mn-, or Bi-doped ZnO [J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 65 (12): 5119–5125.
- [9] DANEU N, RECNİK A, BERNİK S. Grain-growth phenomena in ZnO ceramics in the presence of inversion boundaries [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94 (5): 1619–1626.
- [10] XU D, SHI LY, WU ZH, et al. Microstructure and electrical properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based varistor ceramics by different sintering processes [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29 (9): 1789–1794.
- [11] ELFWING M, ÖSTERLUND R, OLSSON E. Differences in wetting characteristics of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs in ZnO varistor materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83 (9): 2311–2314.
- [12] TALEMURA T, KOBAYASHI M, TAKADA Y, et al. Effects of bismuth sesquioxide on the characteristics of ZnO varistors [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, 69 (5): 430–436.
- [13] SCHWING U, HOFFMANN B. Model experiments describing the microcontact of ZnO varistors [J]. *Journal of Applied Physics*, 1985, 57 (12): 5372–5379.
- [14] STUCKI F, GREUTER F. Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries [J]. *Applied Physical Letters*, 1990, 57 (5): 446–448.
- [15] ONREABROV W, SIRIKULRAT N, BROWN AP, et al. Properties and intergranular phase analysis of a ZnO-CoO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varistor [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177 (3–4): 411–420.
- [16] GUPTA TK. Application of zinc oxide varistors [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 1990, 73 (7): 1817–1840.
- [17] EDA K. Conduction mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 1978, 49 (5): 2964–2972.
- [18] DANEU N, RECNİK A, BERNİK S. Grain growth control in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped zinc oxide [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86 (8): 1379–1384.
- [19] BERNİK S, BERNARD J, DANEU N, et al. Microstructure development in low-antimony oxide-doped zinc oxide ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (10): 3239–3247.
- [20] KIM J, KIMURA T, YAMAGUCHI T. Sintering of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO [J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24 (1): 213–219.
- [21] KRASEVEC V, TRONTELJ M, GOLIC L. Transmission electron microscope study of antimony-doped zinc oxide ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74 (4): 760–766.
- [22] ITO M, TANAHASMI M, UEHARA M, et al. The Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition effect on sintering ZnO and ZnO + Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, 36 (11A): 1460–1463.
- [23] KIM J, KIMURA T, YAMAGUCHI T. Microstructure development in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO [J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24 (7): 2581–2586.
- [24] SENDAA T, BRADT RC. Grain growth of zinc oxide during the sintering of zinc oxide – antimony oxide ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74 (6): 1296–1302.
- [25] WU L, SHEN CY, CHEN YC, et al. The microstructure of ZnO varistor doped with antimony oxide [J].

- Japanese Journal of Applied Physics, 1991, 30 (11A): 2850–2856.
- [26] INADA M. Microstructure of nonohmic zinc oxide ceramics [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1978, 17 (4): 673–678.
- [27] BERNIK S, ZUPANCIC P, KOLAR D. Influence of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  doping on low-voltage varistor ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19 (6–7): 709–713.
- [28] BERNIK S, DANEU N, RECNIK A. Inversion boundary induced grain growth in  $\text{TiO}_2$  or  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  doped ZnO-based varistor ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24 (15–16): 3703–3708.
- [29] EZHILVALAVAN S, KUTTY TRN. Effect of antimony oxide stoichiometry on the nonlinearity of zinc oxide varistor ceramics [J]. Materials Chemistry and Physics, 1997, 49 (3): 258–269.
- [30] OLSSON E, DUNLOP GL. Characteristics of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material [J]. Journal of Applied Physics, 1989, 66 (8): 3666–3675.
- [31] OLSSON E, DUNLOP G.L. Interfacial barriers to electrical conduction in ZnO varistor materials [J], Ceramics Transactions, 1988, 3: 65–72.
- [32] WANG H, LI W, CORDARO JF. Single junction in ZnO varistors studied by current-voltage characteristics and deep level transient spectroscopy [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1995, 34 (4A): 1765–1771.
- [33] WANG H, SCHULZE WA, CORDARO JF. Averaging effect on current-voltage characteristics of ZnO varistors [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1995, 34 (5A): 2352–2358.
- [34] OLSSON E, DUNLOP GL. The effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistor materials [J]. Journal of Applied Physics, 1989, 66 (9): 4317–4324.
- [35] EDA K. Zinc oxide varistors [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1989, 5 (6): 28–41.
- [36] CHIANG YM, KINGERY WD, LEVINSON LM. Compositional changes adjacent to grain boundaries during electrical degradation of a ZnO varistor [J]. Journal of Applied Physics, 1982, 53 (3): 1765–1768.
- [37] KEMENADE JTCV, EIJINTJOVEN RK. Direct determination of barrier voltage in ZnO varistors [J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50 (2): 938–941.
- [38] TAO M, AI B, DORLANNE O, et al. Different “single grain junctions” within a ZnO varistor [J]. Journal of Applied Physics, 1987, 61 (4): 1562–1567.
- [39] LEITE ER, LONGO E. A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors [J]. Journal of Materials. Science, 1992, 27 (19): 5325–5329.
- [40] CARLSSON JM, DOMINGOS HS, BRISTOWE PD, et al. An interfacial complex in ZnO and its influence on charge transport [J]. Physical Review Letters, 2003, 91 (16): 1–4.
- [41] LEE JR, CHIANG YM. Bi segregation at ZnO grain boundaries in equilibrium with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO liquid [J]. Solid State Ionics, 1995, 75 (95): 79–88.
- [42] GUPTA TK, CARLSON WG. A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor [J]. Journal of Materials. Science, 1985, 20 (10): 3487–3500.
- [43] HAN JP, SENOS AMR, MANTAS PQ. Varistor behavior of Mn-doped ZnO ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22 (9–10): 1653–1660.
- [44] MANTAS PQ, BAPTISTA JL. The barrier height formation in ZnO varistor [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1985, 15 (7): 605–615.
- [45] NAHM CW, PARK JA, KIM MJ, et al. Microstructure and electrical properties of ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Dy}_2\text{O}_3$ -based varistors [J]. Journal of Materials. Science, 2004, 39 (1): 307–309.
- [46] NAHM CW. DC accelerated aging behavior of Co-Dy-Nb doped Zn-V-M-based varistors with sintering process [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2011, 22 (4): 444–451.
- [47] LEE Y, TSENG T. Phase identification and electrical properties in ZnO-glass veristors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75 (6): 1636–1640.
- [48] MATSUOKA M, MASUYAMA T, LIDA Y. Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali-earth metal oxide [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1969, 8 (10): 1275–1275.
- [49] MORRIS WG, CAHN JW. Adsorption and microphases at grain boundaries in non-ohmic zinc oxide ceramics containing bismuth oxide [C] // WALTER JL, WESTBROOK JH, WOODFORD DA.

- Engineering Materials. USA, Baton Rouge: Claitors, 1975: 223–234.
- [50] BERNIK S, ZUPANCIC P, KOLAR D. Influence of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  doping on low-voltage varistor ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19 (6–7): 709–713.
- [51] EDA K. Conduction mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49 (5): 2964–2972.
- [52] SHOHARA N. Multilayered ceramic chip varistor [J]. Ceramic Transactions, 1989, 33: 329–337.
- [53] KIM CH, KIM JH. Voltage transient response of a ZnO based multilayered chip varistor doped with alum ( $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) [J]. Key Engineering Materials, 2002, 228–229: 179–184.
- [54] JI MH, CHOI CH, JANG BK, et al. Study on electrostatic discharge (ESD) reliability improvement of ZnO-based multilayered chip varistor (MLV) [J]. Microelectronics Reliability, 2004, 44 (9–11): 1565–1569.
- [55] HOWATT GN, BRECKENRIDGE RG, BROWNLOW JM. Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1947, 30 (8): 237–242.
- [56] MISTLER RE, TWINAME ER. Tape casting: theory and practice [M]. USA, Westerville: American Ceramic Society, 2000.
- [57] YOON DH, LEE BI. Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications: II, comparison of the properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24 (5): 753–761.
- [58] SHOHATA N, MATSUMUKA T, UTSUMI K, et al. Properties of multilayer ZnO ceramic varistor [C] // LEVINSON LM, HILL DC. Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics. USA, Ohio: The American Ceramic Society, 1981: 349–358.
- [59] WANG LY, LU CX, TANG GY. Fabrication of high performance multilayer ZnO varistors with chemically synthesized doped zinc oxide powder [J]. Key Engineering Materials, 2007, 336–338: 739–742.
- [60] WANG LY, TANG GY, XU ZK. Comparison of water-based and solvent-based tape casting for preparing multilayer ZnO varistors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91 (11): 3742–3745.
- [61] WANG LY, TANG GY, XU ZK. Preparation and electrical properties of multilayer ZnO varistors with water-based tape casting [J]. Ceramics International, 2009, 35 (1): 487–492.
- [62] 万帅, 吕文中, 付振晓. 水基流延片式 ZnO 压敏电阻低温共烧工艺及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40 (4): 523–528.
- [63] SHORT OA, DEL W. Ceramic capacitors with noble electrodes alloys; 美国, US 3798516 [P]. 1974–03–19.
- [64] WANG SF, HUEBNER W. Interaction of Ag/Pd metallization with lead and bismuth oxide-based fluxes in multilayer ceramic capacitors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75 (9): 2339–2352.
- [65] KUO ST, TUAN WH. Grain growth behaviour of ZnO-based multilayer varistors [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 30 (2): 525–530.
- [66] WANG SF, DOUGHERTY JP. Silver-palladium thick-film conductors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77 (12): 3051–3072.
- [67] KAISER HD, PAKULSKI FJ, SCHMECKENBECHER AF. A fabrication for multilayer ceramic modules [J]. Solid State Technology, 1972, 15 (5): 35–40.
- [68] CHARLES RJ, GADDIPATI AR. Zinc oxide varistor structure; 美国, US 4959262 [P]. 1990–09–25.
- [69] WANG SF, HUEBNER W. Thermodynamic modeling of equilibrium subsolidus phase relations in the Ag-Pd-O<sub>2</sub> system [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74 (6): 1349–1353.
- [70] KUO ST, TUAN WH, LAO YW, et al. Investigation into the interactions between  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -doped ZnO and AgPd electrodes [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28 (13): 2557–2562.
- [71] 钟明锋, 苏达根, 庄严, 等. 低温烧结多层片式 ZnO 压敏电阻内电极 Ag 扩散多电性能的影响[J]. 无机材料学报, 2005, 20 (6): 1373–1378.
- [72] WU TB, TSAO JK. ZnO varistor of low-temperature sintering ability; 美国, US5973589 A [P]. 1999–10–26.
- [73] WAN S, LU WZ, WANG XC. Low-temperature sintering and electrical properties of ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -

- Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnCO<sub>3</sub>-based varistor with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frit for multilayer chip varistor applications [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93 (10): 3319–3323.
- [74] LIEN CH, ZHU JA. Process for producing multilayer chip zinc oxide varistor containing pure silver internal electrodes and firing at ultralow temperature; 美国, US 0135563 A1 [P]. 2012–05–31.
- [75] LAVROV RI, IVON AI, CHERNENKO IM. Comparative characteristics of silver and copper electrodes on ZnO varistor ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24 (9): 2591–2595.
- [76] FANG Y, LANAGAN MT, AGRAWAL DK, et al. An investigation demonstrating the feasibility of microwave sintering of base-metal-electrodes multilayer capacitors [J]. Journal of Electroceramics, 2005, 15 (1): 13–19.
- [77] LEE WH, CHEN WT, HU CL, et al. Characterization of ZnO-based multilayer varistor sintered by hot-press sintering [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45 (4A): 2689–2694.
- [78] LEE WS, CHEN WT, LEE YC, et al. Influence of sintering on microstructure and electrical properties of MLV [J]. Ceramics International, 2007, 33 (6): 1001–1005.
- [79] LEE WH, CHEN WT, SU CY, et al. Attaining a homogeneous microstructure of a ZnO-based multilayer varistor by constrained sintering [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90 (10): 3296–3298.

※ ※



陈涛, 男, 1989 年生, 江西省樟树市人, 工学博士。2011 年入读华中科技大学光学与电子信息学院, 师从周东祥教授和傅邱云教授, 期间主要从事敏感陶瓷及其器件研究, 致力于解决氧化锌压敏电阻用贵金属内电极成本较高的

问题, 首次采用还原再氧化工艺制备出了氧化锌压敏电阻, 并用贱金属镍取代贵金属银-钯作为片式氧化锌压敏电阻内电极, 为降低器件成本提供了新的思路。2017 年入职广东风华高新科技股份有限公司, 主要从事 LTCC (低温共烧陶瓷) 瓷粉及射频器件开发工作, 成功开发出了低介电常数 (介电常数 < 10) LTCC 瓷粉。



傅邱云, 女, 1972 年生, 湖北省松滋市人, 教授, 博士生导师, 华中科技大学“华中学者”特聘教授, 教育部敏感陶瓷工程研究中心主任。主持并完成国家自然科学基金面上项目、国家 863 目标导向项目等国家与省部级项目 10 余

项, 与企业合作开发项目 20 余项。授权中国发明专利 20 余项、美国发明专利 2 项; 国内外会议大会报告与特邀报告多次; 担任中国电子学会元件分会委员、青年科学家俱乐部委员、中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事等多种学术兼职。2011 年获“教育部新世纪优秀人才支持计划”资助, 2010 年获“武汉市创新人才”资助, 2009 年度华中科技大学“校十佳青年”。