

文章编号: 0258-7025(2009)04-1011-05

激光烧结厚膜正温度系数热敏电阻浆料的研究

蔡志祥 李祥友 胡乾午 曾晓雁

(华中科技大学光电子科学与工程学院武汉光电国家实验室(筹)激光部,湖北 武汉 430074)

摘要 采用激光烧结厚膜电子浆料技术,在三氧化二铝陶瓷基板上制备厚膜正温度系数(PTC)热敏电阻。研究了激光工艺参数以及后续热处理温度对 PTC 热敏电阻线宽、形貌和性能的影响规律。激光烧结制得的厚膜 PTC 热敏电阻最小线宽为 40 μm ,电阻温度系数(TCR)可达 $2965 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,其性能与传统的炉中烧结相当。激光功率密度和后续热处理温度对 PTC 热敏电阻方阻和电阻温度系数影响较大,并都存在一个最佳值。

关键词 激光烧结;氧化铝基板;厚膜正温度系数热敏电阻浆料;方阻;电阻温度系数

中图分类号 TM544; TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093604.1011

Study of Laser Sintering of Thick-Film Positive Temperature Coefficient Thermistor Paste

Cai Zhixiang Li Xiangyou Hu Qianwu Zeng Xiaoyan

(School of Optoelectronics Science and Engineering, Laser Division, Wuhan National Laboratory of Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract Thick-film positive temperature coefficient (PTC) thermistor on Al_2O_3 ceramic substrate was prepared by laser sintering of thick-film electronic paste. The effects of laser processing parameters and the temperature of post heat processing on thick-film PTC thermistor width, surface microstructure and performance were studied. The minimum linewidth of thick-film PTC thermistor by laser sintering is 40 μm . The temperature coefficients of resistivity (TCR) of PTC thermistor is around $2965 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, and the performance is equivalent to traditional oven-fired electrical paste. The laser power density and the temperature of post heat processing have great effect on the sheet resistivity and TCR of PTC thermistor, and there exist optimum values for these parameters.

Key words laser sintering; alumina substrate; thick-film positive temperature coefficient thermistor paste; sheet resistivity; temperature coefficient of resistivity

1 引言

随着厚膜混合电路向高集成化、高精度和多功能化的发展,厚膜热敏电阻得到了越来越多的应用。电阻温度系数(TCR)高的厚膜热敏电阻还可以用来制作温度传感器^[1]。厚膜热敏电阻传统的制作工艺方法就是丝网印刷。该工艺需要事先制备模版,步骤多,周期长,对于修改设计往往需要重新加工模版,因此越来越不满足电子产品柔性化发展的需求;丝网印刷完后,整个试样还需放在高温炉中烧结才

能得到材料相应的特性,烧结温度一般为 850 $^\circ\text{C}$,这就限制了基板的选择。为了克服这些缺点,一种可行的方法就是用激光作为热源来烧结电子浆料,其原理有点类似于选择性激光烧结技术,只有选区内的松散颗粒被烧结在一起^[2~3]。激光烧结不仅能代替传统的炉中烧结而且可以制作比丝网印刷更加精细的图形。2005 年 Chung 等用波长为 514 nm 的氩离子脉冲激光烧结低熔点纳米金颗粒悬浮液在聚合物基板上成功制作了精细的导线。Kinzel 等用波长为 1.064 μm 的光纤激光烧结厚膜电子浆料制作

收稿日期: 2008-05-14; 收到修改稿日期: 2008-08-18

基金项目: 国家 863 计划(2006AA04Z313)和国家自然科学基金(50575086)资助课题。

作者简介: 蔡志祥(1980—),男,博士研究生,主要从事激光微制造微电子器件的研究。E-mail: caizhix@gmail.com

导师简介: 曾晓雁(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事激光先进制造技术与装备的研究。

了微波功能器件。1999 年以来,本课题组用激光烧结厚膜电子浆料技术也成功实现了导线、电阻、电容、电感和微加热器的快速制备^[6~10],并研发出拥有全部知识产权的高精度激光微熔覆设备^[11]。本文用激光烧结厚膜正温度系数(PTC)热敏电阻浆料,并系统地研究了激光工艺参数以及后续热处理工艺对厚膜 PTC 热敏电阻形貌和性能的影响规律。

2 实验方法和设备

基板选用厚膜电路常用的质量分数为 96% 的 Al_2O_3 陶瓷。厚膜热敏电阻浆料选用方阻为 $100\Omega/\text{sq}$ 的钇系 PTC 热敏电阻浆料,黏度为 $340\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。该浆料主要由功能相、玻璃相和有机溶剂组成。玻璃相主要是低熔点玻璃料如 Bi, Pb 硼硅酸盐玻璃。功能相由氧化钇、氧化铜、钇酸铅和钇酸铋组成。

利用旋转甩胶或 Micropen 直写的方法,在基板上均匀预置一层热敏电阻浆料涂层,接着放在炉中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干。然后用激光按照给定的电路图轨迹对预置层进行有选择性的烧结,激光扫描区域将由于激光的作用而固化,而未扫描的区域可以用有机溶剂(例如乙醇、丙酮等)清洗掉。这样留下来的部分就形成了所需要的电阻图形。激光器采用准连续 Nd:YAG 激光器,其主要技术参数为:波长 $1.06\text{ }\mu\text{m}$,最大功率 50 W ,光斑可聚焦的最小直径为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。

加工后的片子在 Nikon Epiphot 300 光学显微镜下观察微观组织并测量线宽,使用 ESEM Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM)进行形貌观察和 X 射线能谱(EDS)分析。电阻的测量用四点探针欧姆计。

3 结果与分析

3.1 激光功率密度、扫描速度和预置层膜厚对热敏电阻线宽和形貌的影响

图 1(a),(b)分别给出了激光功率密度和预置层膜厚以及扫描速度对热敏电阻线宽的影响关系曲线。由图可见,随着功率密度的提高,热敏电阻的宽度逐渐增大;在相同的激光功率密度下,预置层膜厚越厚,热敏电阻的线宽也越大。热敏电阻线宽随着扫描速度的增加而减小,当扫描速度超过一定值(2.5 mm/s)时,电阻线宽基本保持不变。目前获得的热敏电阻最小线宽为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。当激光功率密度低于 $0.5\times 10^6\text{ W/cm}^2$ 时,热敏电阻膜与基板的结合力差,容易被清洗掉,导致电阻表面形貌不连续,如图 2(a)所示。当激光功率密度高于 $3.5\times 10^6\text{ W/cm}^2$ 时,

电阻将遭到破坏,出现过烧现象。为了得到如图 2(b)所示质量很好的热敏电阻线条,必须严格控制激光功率密度和扫描速度的大小。

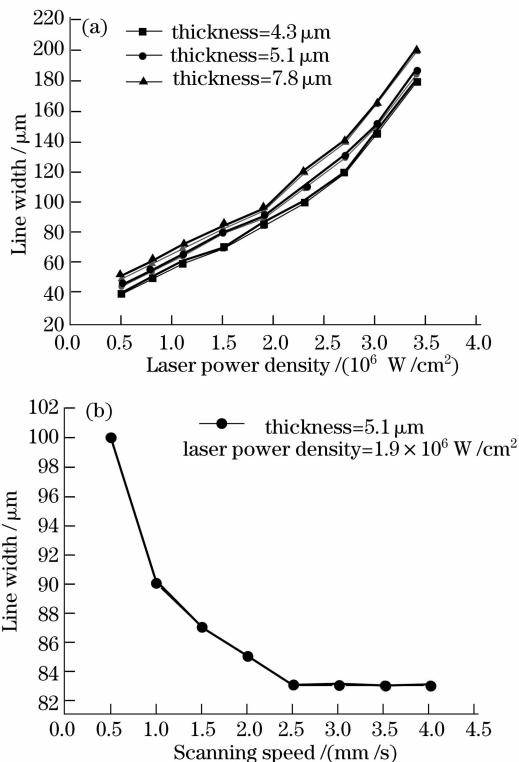


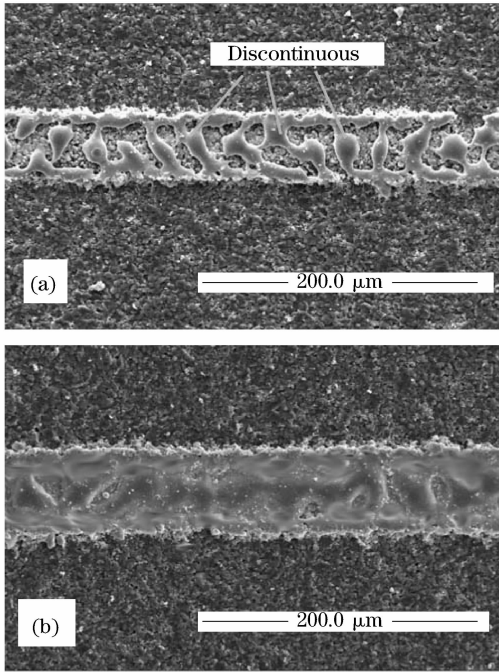
图 1 激光功率密度和预置层膜厚($V=1\text{ mm/s}$) (a) 和扫描速度(b) 对线宽的影响

Fig. 1 Effect of laser power density and coating thickness on linewidth ($V=1\text{ mm/s}$) (a) and effect of scanning speed (b) on linewidth

当激光沿着设计图形轨迹对热敏电阻浆料进行扫描时,其作用就类似于一个点热源在基板上移动,预置的浆料膜层会吸收大量的激光辐射能量,温度迅速提升。膜中残留的有机物质迅速挥发燃烧,固体粘结剂一玻璃相瞬间发生软化、粘流、填充、浸润和快速冷却等物理过程。膜层吸收的能量大小依赖于激光功率密度高低以及扫描速度的快慢。当激光功率密度很低或者扫描速度很快时,浆料膜层吸收的热量不足以使浆料中的玻璃相完全软化,软化的玻璃相流动性也很差,无法完全浸润功能相,热敏电阻膜层的表面形貌就如图 2(a)所示,表面不连续。提高激光功率密度或降低扫描速度,热敏电阻膜层表面温度会迅速提升,玻璃相流动性增强,向功能相颗粒渗透,填充它们间的空隙。热敏电阻表面变得连续、平坦,其致密性也得到了提高。图 3 是热敏电阻膜层横截面图,从横截面形貌可以看出,热敏电阻

膜层内部组织致密，与基板紧密地结合在一起。

为了获得表面连续的热敏电阻，激光烧结参数通常选用如下：激光功率密度为 $(1\sim 3.5)\times 10^6\text{ W/cm}^2$ ，扫描速度为 $1\sim 3\text{ mm/s}$ 。



2 激光烧结后 PTC 热敏电阻的表面形貌。(a) 激光功率密度 $0.5\times 10^6\text{ W/cm}^2$ ，扫描速度 3 mm/s ；(b) 激光功率密度 $1.5\times 10^6\text{ W/cm}^2$ ，扫描速度 1.5 mm/s

Fig. 2 Surface microstructure of PTC thermistor film after laser sintering. (a) The laser power density is $0.5\times 10^6\text{ W/cm}^2$, the scanning speed is 3 mm/s ; (b) The laser power density is $1.5\times 10^6\text{ W/cm}^2$, the scanning speed is 1.5 mm/s

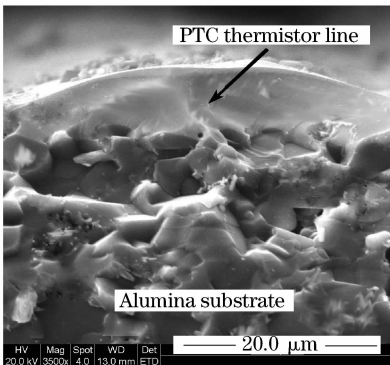


图 3 激光烧结后 PTC 热敏电阻的横截面形貌

Fig. 3 Cross section of PTC thermistor line after laser sintering

3.2 激光功率密度对热敏电阻电性能的影响

PTC 热敏电阻阻值随着环境温度的升高而变大，其变化规律近似遵循线性方程

$$R(T) = R_0(1 + \alpha\Delta T), \quad (1)$$

其中 R_0 为热敏电阻在室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下的电阻阻值； ΔT 为温度差， α 为 TCR 值 $(\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 。

当激光扫描速度保持恒定值 1 mm/s ，膜层厚度为 $9\text{ }\mu\text{m}$ 时，热敏电阻方阻和 TCR 值在不同激光功率密度下变化规律如图 4 所示。当激光功率密度低于 $1.5\times 10^6\text{ W/cm}^2$ 时，随着激光功率密度的增大，热敏电阻方阻逐渐减小，TCR 值逐渐变大。产生这种变化的主要机制是由于浆料中导电相在激光照射后发生了转变。当激光功率足够高时，浆料吸收的热量足以使玻璃相熔化、充分流动，导电相在玻璃相的带动下重新排列，并逐渐形成一个导电网络贯穿整个热敏电阻。一旦导电网络形成，热敏电阻方阻会大幅下落。当激光功率密度为 $1.5\times 10^6\text{ W/cm}^2$ 时，方阻达到最小值 $405\text{ }\Omega/\text{sq}$ ，同时 TCR 值达到最大值 $2965\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。继续提高激光功率密度，热敏电阻膜层会达到一个很高的温度，在该温度下导电网络会逐渐分解，从而导致方阻升高，TCR 值下降。

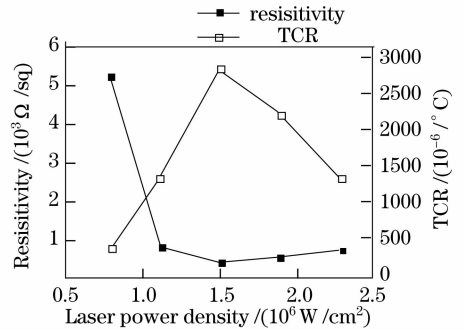


图 4 不同激光功率密度下，PTC 热敏电阻方阻和 TCR 值变化曲线

Fig. 4 Sheet resistivity and TCR of PTC thermistor under different laser power densities

为了检验激光烧结后的热敏电阻阻值均匀性，在一激光烧结后的热敏电阻上均匀截取四段，贴上电极，电阻阻值测量结果如图 5 所示。每段电阻阻值平均值为 $627.5\text{ }\Omega$ ，标准偏差低于 14% 。和典型炉中烧结的厚膜电阻 $\pm 20\%$ 的偏差相比，激光烧结的电阻的偏差在工业标准允许范围内。

3.3 后续热处理温度对热敏电阻电性能的影响

激光烧结后的热敏电阻是一个热力学不稳定的多相非平衡体系，因此有必要对激光烧结后的热敏电阻进行后续热处理。后续热处理温度对激光烧结后的热敏电阻方阻以及 TCR 的影响规律如图 6 所示。

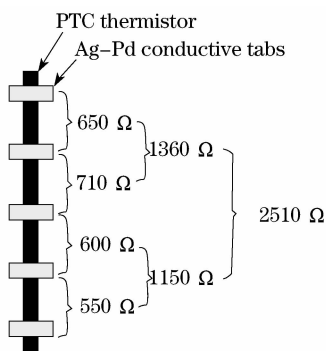


图 5 PTC 热敏电阻阻值分段测量结果

Fig. 5 Resistance values observed for a line under optimal conditions

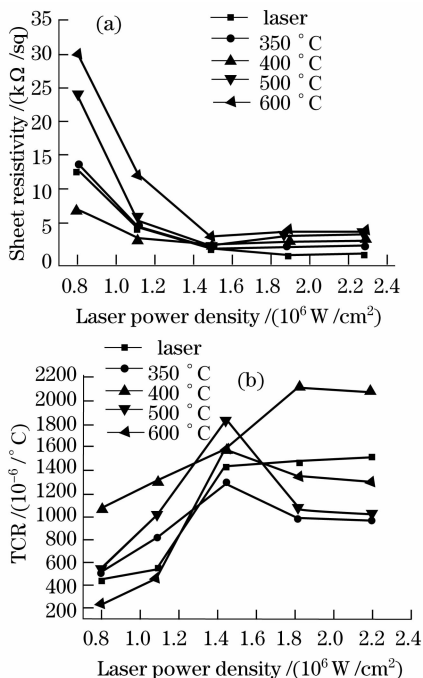


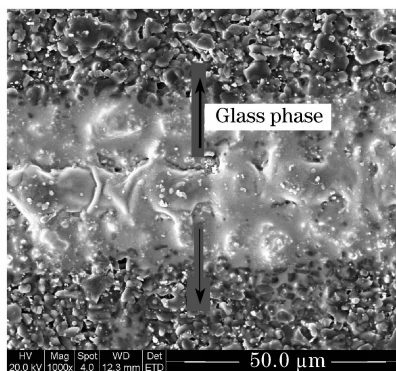
图 6 后续热处理温度对激光烧结后的热敏电阻方阻(a)和 TCR (b)的影响规律

Fig. 6 Effect of temperature of post heat processing on sheet resistivity (a) and TCR (b) of PTC thermistor after laser sintering

当激光功率密度低于 $1.5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$, 热处理温度低于 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 方阻基本不变; 热处理温度升至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 方阻下降; 热处理温度在 $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间时, 随着温度的升高, 方阻逐渐升高; TCR 随热处理温度的变化规律与方阻的变化恰好相反; 激光功率密度高于 $1.5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ 时, 随着热处理温度的升高, 方阻缓慢升高。综上所述, 热处理温度在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时效果最佳, 此时热敏电阻方阻小, TCR 值大。

由于激光和物质的相互作用是个急热急冷的过程, 所以激光和热敏电阻浆料相互作用时发生了复

杂的反应。激光烧结后, 膜层内会出现各种不同的缺陷, 如裂纹、气孔等。在后续热处理时, 热敏电阻内的微观结构会发生变化。随着热处理温度的升高, 热敏电阻膜层的能量会降低, 其中的缺陷不断消除, 膜层结构趋于致密化, 颗粒间接触电阻减少, 导电链数目增多, 在宏观上表现为方阻变小。后续热处理温度超过 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 膜层中的玻璃相会重熔, 向热敏电阻四周蔓延渗透(如图 7 所示), 膜层塌陷, 电阻体内的导电网络断裂的概率增大, 导电链数目变少, 局部会出现“孤岛”, 从宏观上表现为热敏电阻方阻变大。

7 后续热处理温度为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, PTC 热敏电阻的表面形貌Fig. 7 Microstructures of the surface of the PTC thermistors fired at $600 \text{ }^\circ\text{C}$

4 结 论

可以通过激光烧结, 不需要掩膜制作和高温烧结工艺, 实现高精度、高质量、高性能的热敏电阻; 激光功率密度和扫描速度对热敏电阻线宽影响较大, 目前获得的最小线宽为 $40 \text{ } \mu\text{m}$; 方阻和 TCR 值是表征热敏电阻性能的最主要的参量, 激光功率密度的大小, 对它们有着十分重要的影响; 选择适当的后续热处理温度, 可以改善热敏电阻的热敏性能。

参 考 文 献

- 1 Marko Hrovat, Darko Belavic, Andreja Bencan *et al.*. A characterization of thick-film PTC resistors [J]. *Sensors and Actuators A*, 2005, **117**: 256~266
- 2 Ji Lingfei, Du Xinyu, Fu Zongyi *et al.*. Laser sintering technique for functional ceramics [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(s1): 31~35
季凌飞, 杜新宇, 付宗义等. 多种功能陶瓷的激光烧结技术[J]. *中国激光*, 2007, **34**(s1): 31~35
- 3 Fu Zongyi, Ji Lingfei, Jiang Yijian. Laser sintering of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics [J]. *Chinese. J. Lasers*, 2007, **34**(s1): 125~127
付宗义, 季凌飞, 蒋毅坚. 激光烧结锆钛酸钡压电陶瓷[J]. *中国激光*, 2007, **34**(s1): 125~127

- 4 J. Chung, S. Ko. Damage-free low temperature pulsed laser printing of gold nanoinks on polymers [J]. *ASME J. Heat Transfer*, 2005, **127**:724~732
- 5 Edward Kinzel, Hjalti Sigmarsson, Xianfan Xu *et al.*. Selective laser sintering of microwave components [C]. Proceedings of International Symposium on Microelectronics, International Microelectronics and Packaging Society (IMAPS), Philadelphia, USA, 2005, 691~699
- 6 Li Xiangyou, Qi Xiaojing, Zeng Xiaoyan. Study of conductor fabrication by laser micro-cladding electronic pastes on glass substrate [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(5):713~717
李祥友, 祁小敬, 曾晓雁. 玻璃基板激光微细熔覆柔性布线技术研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(5):713~717
- 7 Li Huiling, Zeng Xiaoyan. Effect of overlapped spaces on structure property of thick-film resistors flexibly and directly fabricated by laser micro-cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(11):1554~1560
李慧玲, 曾晓雁. 搭接量对激光微细熔覆柔性直写厚膜电阻组织性能的影响[J]. *中国激光*, 2005, **32**(11):1554~1560
- 8 Li Huiling, Zeng Xiaoyan. Study on thick film inductors fabricated by laser micro-cladding and rapid prototype [J]. *Electronic Components & Materials*, 2006, **25**(8):46~49
李慧玲, 曾晓雁. 激光微细熔覆快速原型制造厚膜电感元件[J]. *电子元件与材料*, 2006, **25**(8):46~49
- 9 Wang Shaofei, Cao Yu, Wang Xiaobao *et al.*. Microheater array fabrication by laser micro-cladding method [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(11):1567~1570
王少飞, 曹宇, 王小宝等. 激光微细熔覆快速制造微加热器阵列[J]. *中国激光*, 2007, **34**(11):1567~1570
- 10 Dai Qinglong, Wang Xiaobao, Cai Zhixiang *et al.*. Study of thin film inductor with air core fabricated by laser micro-cladding method [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(s1):231~234
代青龙, 王小宝, 蔡志祥等. 激光微熔覆法制备空芯薄膜电感的研究[J]. *中国激光*, 2007, **34**(s1):231~234
- 11 Li Xiangyou, Cai Zhixiang, Cao Yu *et al.*. Equipment manufacture based on laser micro-cladding & micropen [J]. *Applied Laser*, 2007, **27**(2):81~84
李祥友, 蔡志祥, 曹宇等. 基于微细笔和激光微熔覆的设备研制[J]. *应用激光*, 2007, **27**(2):81~84