

文章编号: 0258-7025(2010)08-2149-05

# 激光微熔覆制备 SnO<sub>2</sub> 气敏膜及其性能研究

蔡志祥 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** 以纳米氧化锡(SnO<sub>2</sub>)粉末为原料,有机溶剂为载体,配置了 SnO<sub>2</sub> 浆料,通过激光微熔覆技术在氧化铝基板上制备了 SnO<sub>2</sub> 气敏膜。采用 X 射线衍射(XRD)和场发射扫描式电子显微镜(FE-SEM)分析研究了激光功率对 SnO<sub>2</sub> 气敏膜微观结构和气敏特性的影响规律。实验表明,随着激光功率的升高,纳米 SnO<sub>2</sub> 的晶粒逐渐长大,气敏膜对乙醇气体的灵敏度逐渐降低;激光微熔覆制备的气敏膜对体积分数为  $2 \times 10^{-3}$  乙醇气体的灵敏度最高达到 8.6,与传统丝网印刷工艺制备的气敏膜性能相当。

**关键词** 激光技术;气敏膜;激光微熔覆;氧化锡

中图分类号 TN249;TP212.14 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103708.2149

## Experimental Study of SnO<sub>2</sub> Gas-Sensing Film Fabricated by Laser Micro-Cladding and Its Corresponding Characteristics

Cai Zhixiang Zeng Xiaoyan

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

**Abstract** SnO<sub>2</sub> gas-sensing film is prepared on alumina substrate by laser micro-cladding SnO<sub>2</sub> paste, which is obtained by mixing SnO<sub>2</sub> nanoparticles with organic solvent. The effect of laser power on microstructure and gas-sensing properties of gas-sensing film are researched by X-ray diffraction (XRD) and field scanning electron microscope (FE-SEM). The results show that the grain sizes of SnO<sub>2</sub> film gradually increase with raising laser power, while gas sensitivity to ethanol vapor decreases steadily. The gas sensitivity to  $2 \times 10^{-3}$  ethanol vapor of gas-sensing film fabricated by laser micro-cladding reaches a maximum value of 8.6, whose performance is equivalent to traditional screen-printed gas-sensing film.

**Key words** laser technique; gas-sensing film; laser micro-cladding; tin oxide

### 1 引 言

氧化锡(SnO<sub>2</sub>)气敏传感器具有灵敏度高、响应速度快、稳定性好、寿命长等优点,是目前应用最广泛的金属氧化物半导体气敏传感器之一<sup>[1~3]</sup>。烧制而成的 SnO<sub>2</sub> 气敏元件具有制作工艺简单、价格便宜等优点,易于实用化,有很好的应用前景。这类传感器传统的制作工艺一般采用厚膜工艺<sup>[4,5]</sup>。厚膜工艺是在成功制备 SnO<sub>2</sub> 粉体的基础上,将 SnO<sub>2</sub> 粉体与有机载体混合形成浆料,丝网印刷在氧化铝基片上,然后放在炉中高温烧结从而制备出气敏膜。该工艺易于批量生产,成本低,但是它需要将整个试样放在炉中高温烧结,对基板材料有一定的要求,而

且烧结的温度对气敏膜的灵敏度、稳定性影响很大。

采用激光微熔覆技术<sup>[6~10]</sup>在氧化铝陶瓷基板上直写制备 SnO<sub>2</sub> 气敏膜。该方法基于微熔覆设备运动控制系统的计算机辅助设计/计算机辅助制造(CAD/CAM)功能,不需要掩模板;用激光选区照射<sup>[11,12]</sup>代替炉中高温烧结,明显降低烧结时间,而且对基板上其他元件没有损伤,易于小型化、集成化。目前此类研究已有少量报道,2003年王林等<sup>[13]</sup>以激光-感应复合加热法制备的纳米 ZnO 为原料,添加适量的有机粘结剂制成浆料,涂覆在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷管上,干燥后用 60~70 W 的脉冲 Nd:YAG 激光以 2 mm/s 的扫描速度对元件进行烧结,制成了气敏

收稿日期:2009-11-10;收到修改稿日期:2009-12-14

基金项目:国家 863 计划(2007AA030114)资助课题。

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

传感元件,结果表明采用激光烧结的纳米 ZnO 其灵敏度比炉中烧结要高。孙克等<sup>[14]</sup>用溶胶-凝胶法制备 SnO<sub>2</sub> 前驱液,然后用提拉法在氧化铝基片上制备前驱膜,再用脉冲 Nd:YAG 激光烧结前驱膜使其转变为晶体 SnO<sub>2</sub> 薄膜。本文采用 Nd:YAG 连续激光烧结 SnO<sub>2</sub> 气敏浆料,重点研究激光功率对气敏膜微观结构和气敏特性的影响规律,并与传统厚膜丝网印刷制备的 SnO<sub>2</sub> 气敏膜进行性能对比。

## 2 实 验

### 2.1 SnO<sub>2</sub> 浆料的配制

将质量分数为 99.9% 的纳米 SnO<sub>2</sub> 粉体与乙基纤维素(增稠剂)、卵磷脂(分散剂)、松油醇(溶剂)、聚丙烯酸(有机粘结剂)按 54:0.6:1.4:21:23 的比例混合,搅拌均匀,球磨 24 h,再超声分散,便得到分散均匀的 SnO<sub>2</sub> 浆料。

### 2.2 激光微熔覆制备 SnO<sub>2</sub> 气敏膜

加工装置采用自行设计的激光微熔覆设备<sup>[15]</sup>,激光器选用半导体抽运 Nd:YAG 激光器(连续光输出,波长为 1.06 μm,最大功率为 50 W)。

激光微熔覆制备 SnO<sub>2</sub> 气敏膜的工艺流程为:

1) 将配制好的 SnO<sub>2</sub> 浆料装入微笔中,控制微笔在已制备好叉指金电极的氧化铝基板(5 mm×5 mm)上直写出矩形气敏膜,125 °C 烘干后得到均匀的预置层;2) 激光按微笔直写轨迹对预置层进行有选择性的扫描照射,获得所需要的图形;3) 激光扫描后用有机溶剂(如乙醇、丙酮等)清洗掉预置层中未处理的区域,而激光处理过的部分因浆料内部组织结构的变化则不能被清洗掉,这样留下来的部分就形成了所需要的气敏膜图形,如图 1 所示。

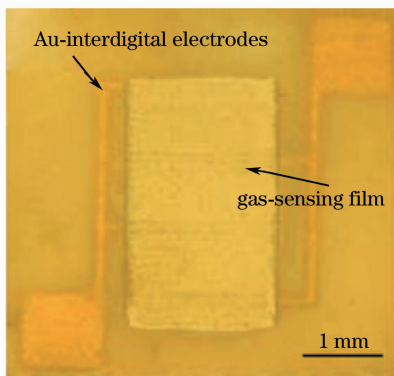


图 1 SnO<sub>2</sub> 气敏膜

Fig. 1 SnO<sub>2</sub> gas-sensing film

实验中选用不同的激光功率对气敏膜进行烧结,扫描速度为 1mm/s。同时用相同原料通过厚膜

工艺,炉中 600 °C 烧结 2 h 制备了一批气敏元件进行性能对比。

### 2.3 气敏膜的微观分析

采用 Sirion200 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察气敏膜微观组织形貌,用 PANalytical B. V. X'Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)分析仪分析气敏膜的相组成,用 KLA TENCOR P16+ 表面轮廓仪测定膜层厚度。

### 2.4 气敏膜的气敏性能测试

测试采用静态配气的方法,在自制的气敏测试仪中进行,如图 2 所示。为了提高气敏元件的稳定性,将其放在炉中加热到 300 °C,老化 3 天。测试对象为体积分数  $2 \times 10^{-3}$  的乙醇气体。采用气敏膜在空气中的电阻  $R_a$  与在被测气氛中的电阻  $R_g$  比值来表示气敏膜的灵敏度

$$S = R_a/R_g. \quad (1)$$

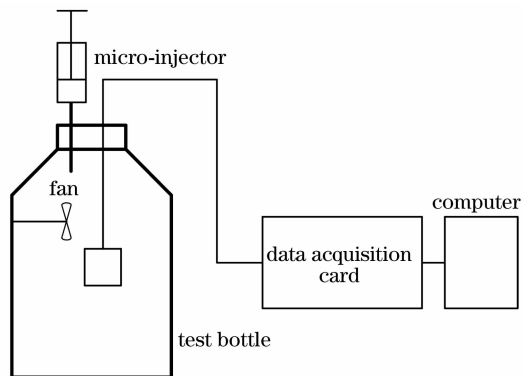


图 2 气敏传感器的测试装置图

Fig. 2 Schematic of test setup for gas sensor

## 3 结果与分析

### 3.1 XRD 分析

图 3 为不同激光功率照射后的 SnO<sub>2</sub> 气敏膜 XRD 对比图。如图 3(a)所示,气敏膜干燥后的主要成分是 SnO<sub>2</sub>,还有少量的 SnO。其中 SnO<sub>2</sub> 晶体呈多晶结构,点阵面有(110),(101),(200)等。激光照射后,SnO 的 XRD 峰消失,而且没有新的峰产生,如图 3(b)所示。这表明 SnO 被氧化成更稳定的氧化物 SnO<sub>2</sub>。SnO<sub>2</sub> 的 XRD 峰的宽度随着激光功率的升高,逐渐变窄。这表明激光功率越高,照射后的 SnO<sub>2</sub> 晶粒就越大。随着激光功率的升高,XRD 图中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰强度也逐渐增强。这说明在激光照射下,随着功率的升高,激光将气敏膜部分烧蚀,气敏膜局部区域逐渐变薄,X 射线能穿透到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上。值得注意的是,气敏膜在不同激光功率照射下,

没有新相产生。根据 Scherrer 公式，

$$L = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

式中  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ,  $\beta$  为衍射峰半峰全宽,  $\theta$  为衍射角,  $L$  为平均晶粒大小。用 SnO<sub>2</sub> 的 (101) XRD 峰来计算平均晶粒大小, 结果如表 1 所示。干燥后的气

敏膜经激光照射后, SnO<sub>2</sub> 晶粒大小有明显的变化。激光照射前, 气敏膜平均晶粒大小为 77.6 nm, 3.24 W 激光照射后, 晶粒明显长大, 平均晶粒大小为 156 nm。提高激光功率, 晶粒逐渐变大, 但当激光功率升至 8.84 W 时, 由表 1 可见, 平均晶粒大小陡降为 145.6 nm。

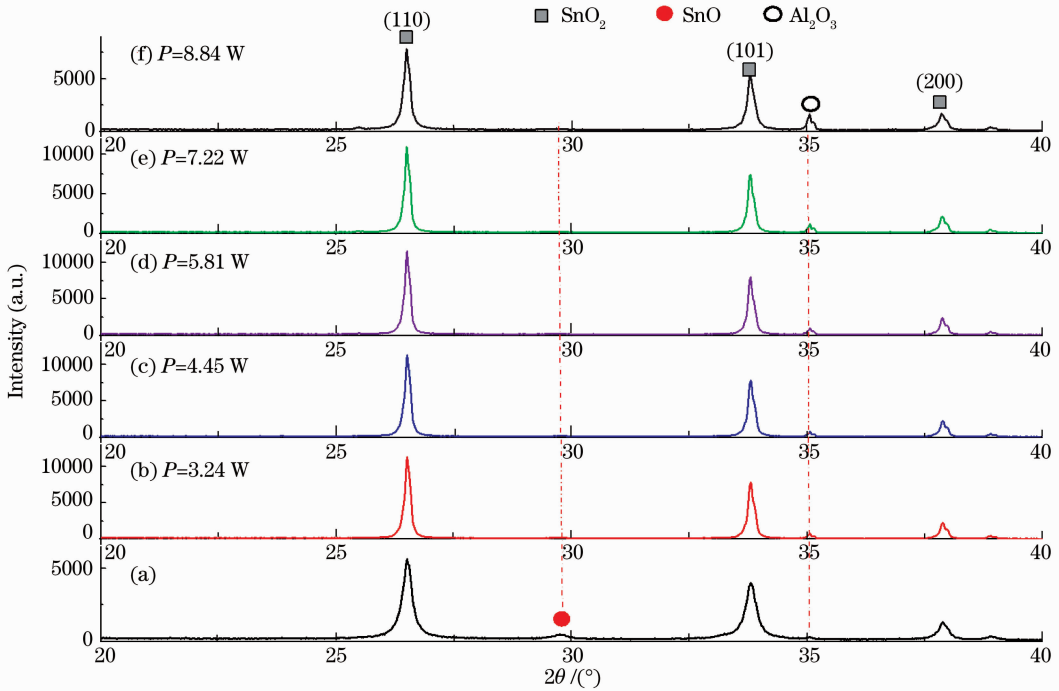


图 3 不同激光功率  $P$  照射下 SnO<sub>2</sub> 气敏膜的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of SnO<sub>2</sub> film irradiated with different laser powers

表 1 干燥后的 SnO<sub>2</sub> 膜和激光照射后的 SnO<sub>2</sub> 膜平均晶粒大小

Table 1 Average diameters of the dried SnO<sub>2</sub> film and SnO<sub>2</sub> film irradiated with different laser powers

Dried SnO <sub>2</sub> film	Laser power / W					
	3.24	4.45	5.81	7.22	8.84	
Average diameters / nm	77.6	156.0	197.7	220.5	253.4	145.6

### 3.2 FE-SEM 分析

激光功率对气敏膜表面微观结构的影响规律如图 4 所示。图 4(a) 为干燥后的气敏膜表面微观形貌。图 4(b)~(f) 是激光功率分别为 3.24, 4.45, 5.81, 7.22 和 8.84 W 照射后的气敏膜表面微观形貌。所有的照片显示, 气敏膜为多孔结构, 局部形貌不一致。由图 4(a) 和 (b) 可见, 激光照射后气敏膜微观形貌发生了明显的改变。图 4(b) 中的颗粒大小明显比图 4(a) 中的大, 这也证明了 XRD 分析结果。激光功率低于 3.24 W 时, 气敏膜与基板的结合

强度低, 很容易被清洗掉。3.24, 4.45, 5.81 和 7.22 W 激光照射后的气敏膜微观形貌相似, 只是晶粒大小不一样。由图 4(f) 可见, 激光功率为 8.84 W 时, 气敏膜中的大颗粒上粘附了很多小的颗粒。

综上所述, 有必要系统地讨论激光功率对 SnO<sub>2</sub> 气敏膜微观结构的影响规律。当聚焦后的激光束按预设轨迹扫描干燥后的气敏膜时, 膜层表面的颗粒将吸收激光的辐射, 并将其转换为热能, 再通过热传导传给膜层内部的颗粒。吸收的热量决定了熔深的大小以及膜层表面温度的高低。该热量的大小主要受制于激光功率和扫描速度。在本实验中, 激光扫描速度保持不变 (1 mm/s), 激光功率是主要参数。激光功率越高, 膜层表面温度就越高, 熔深就越大。反之, 低激光功率导致膜层表面温度低、熔深小。因此, 调节激光功率, 膜层表面温度和熔深可调至最佳状态。在激光加热烧结过程中, 膜层中的小颗粒因为晶粒尺寸小、表面能量高, 首先软化、熔化。相邻的熔化颗粒会团聚在一起, 形成一个大颗粒, 从而使得系统的表面自由能降低。随着激光功率的升高,

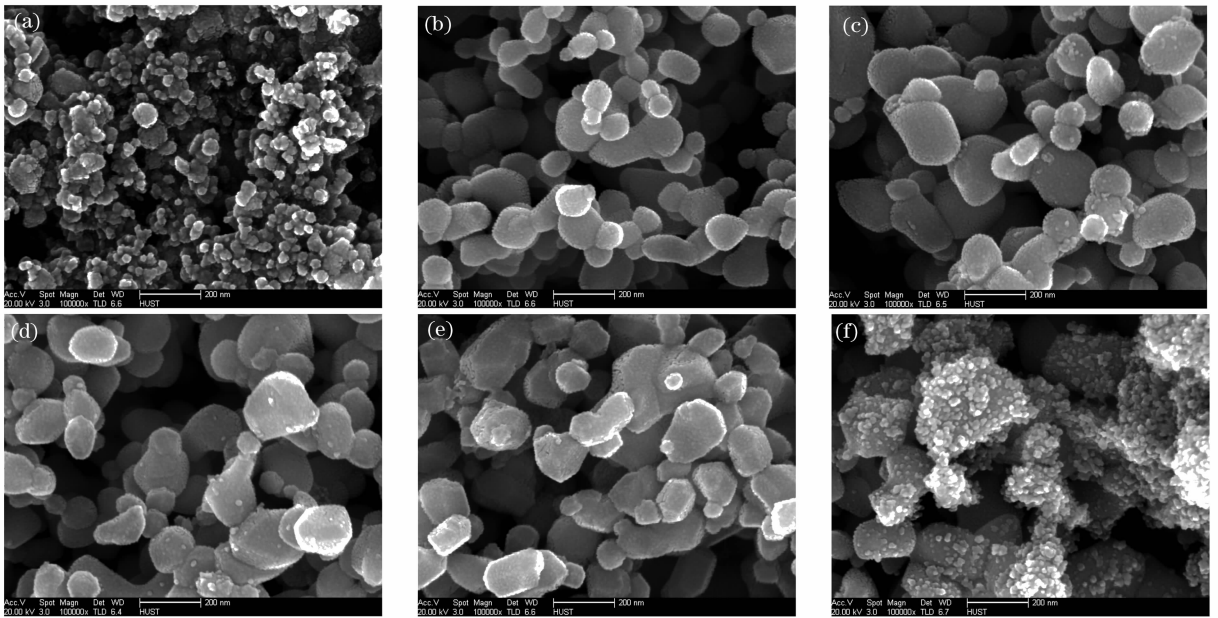


图 4 不同激光功率照射下 SnO<sub>2</sub> 气敏膜 FE-SEM 照片

(a) 干燥后的 SnO<sub>2</sub> 膜; (b)~(f) 激光功率分别为 3.24, 4.45, 5.81, 7.22 和 8.84 W

Fig. 4 FE-SEM micrographs of SnO<sub>2</sub> film irradiated with different laser powers

(a) dried SnO<sub>2</sub> film; (b)~(f) laser power is 3.24, 4.45, 5.81, 7.22 and 8.84 W, respectively

这个现象越来越明显,如图 4(c)~(e)所示。进一步提高激光功率,强激光束辐照气敏膜,使纳米氧化锡小颗粒大量蒸发、气化,悬浮于膜层上方一定距离,激光光斑移走后,悬浮的氧化锡气体温度急剧降低,迅速冷凝成更小的氧化锡颗粒吸附在膜层表面,如图 4(f)所示。这些小颗粒的存在会导致 XRD 晶粒大小计算结果偏小,如表 1 所示。

### 3.3 气敏性能

试样的工作温度选定在 150~350 °C 之间,测量气敏膜在不同温度下对体积分数为 2×10<sup>-3</sup> 乙醇气体的灵敏度。工作温度的高低对气敏膜的灵敏度

有明显影响。如图 5 所示,工作温度在 150~250 °C 之间,试样的灵敏度随着工作温度的升高逐渐变大,工作温度升至 250 °C 时,灵敏度达到最大值。此时,激光微熔覆的气敏膜(膜厚为 5 μm)灵敏度为 8.6,传统烧结的试样(膜厚为 8.5 μm)灵敏度为 7.4。继续升高工作温度,气敏膜的灵敏度逐渐变小。

激光功率对气敏膜灵敏度的影响规律曲线如图 6 所示。随着激光功率的升高,气敏膜灵敏度逐渐下降。这一变化规律与气敏膜微观结构息息相关。当激光功率为 3.24 W 时,气敏膜灵敏度达最大值。激光功率越高,灵敏度越小,这是因为激光功率越

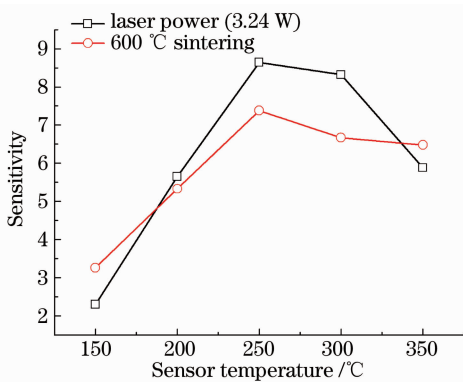


图 5 不同工作温度下气敏膜对体积分数为 2×10<sup>-3</sup> 乙醇气体的灵敏度

Fig. 5 Variations of sensor sensitivity with operating temperature (2×10<sup>-3</sup> ethanol vapor)

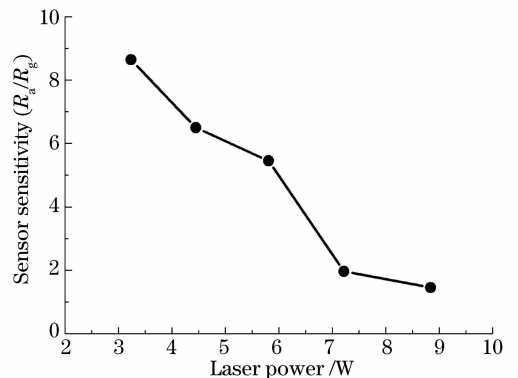


图 6 激光功率对气敏膜灵敏度的影响规律曲线 (工作温度为 250 °C, 体积分数为 2×10<sup>-3</sup> 乙醇气体)

Fig. 6 Sensor sensitivity to 2×10<sup>-3</sup> ethanol vapor versus laser power of SnO<sub>2</sub> gas sensors working at 250 °C

高,气敏膜平均晶粒越大,颗粒大,表面能量就低,同时膜层中孔洞也变少,所以灵敏度变小。

## 4 结 论

1) 通过激光微熔覆,不需要掩膜和高温烧结,可以实现 SnO<sub>2</sub> 气敏膜的制备; 2) 激光功率对 SnO<sub>2</sub> 气敏膜微观结构影响较大,激光功率小于 8.84 W 时,随着激光功率的升高,纳米 SnO<sub>2</sub> 的晶粒逐渐长大;激光功率大于 8.84 W,强激光束使纳米 SnO<sub>2</sub> 小颗粒大量蒸发,形成更小的 SnO<sub>2</sub> 颗粒吸附在膜层表面; 3) 随着激光功率的升高,气敏膜灵敏度逐渐下降;激光功率为 3.24 W,工作温度为 250 ℃ 时,对体积分数为  $2 \times 10^{-3}$  乙醇气体的灵敏度达最大值 8.6;激光微熔覆制备的 SnO<sub>2</sub> 气敏膜与传统厚膜工艺制备的气敏膜性能相当。

## 参 考 文 献

- Yang Yong, Bai Zikui, Xie Changsheng. Development on stability study of metal oxide gas sensor [J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2007, **26**(2):1~4  
杨 勇,柏自奎,谢长生. 金属氧化物气敏元件稳定性的研究发展[J]. *传感器与微系统*, 2007, **26**(2):1~4
- Sang Woo Lee, Ping Ping Tsai, Haydn Chen. Comparison study of SnO<sub>2</sub> thin-and thick-film gas sensors [J]. *Sens. Actuator B*, 2000, **67**(1-2):122~127
- Y. C. Lee, Hui Huang, O. K. Tan *et al.*. Semiconductor gas sensor based on Pd-doped SnO<sub>2</sub> nanorod thin films [J]. *Sens. Actuator B*, 2008, **132**(1):239~242
- G. Williams, G. S. V. Coles. The gas-sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique [J]. *MRS Bulletin*, 1999, **24**(6):25~29
- Fu Jun, Dong Mingyou. Study on the effects of film thickness on the gas-sensing properties of SnO<sub>2</sub> thick film sensor [J]. *J. Inorganic Materials*, 2001, **16**(6):1255~1259  
傅 军,董名友. 膜厚影响 SnO<sub>2</sub> 厚膜型气敏元件敏感特性的研究[J]. *无机材料学报*, 2001, **16**(6):1255~1259
- X. Y. Zeng, X. Y. Li, J. W. Liu *et al.*. Direct fabrication of electric components on insulated boards by laser micro-cladding electronic pastes [J]. *IEEE Trans. Advanced Packaging*, 2006, **29**(2):291~294
- 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
- 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
- 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
- Cai Zhixiang, Li Xiangyou, Hu Qianwu *et al.*. Study of laser sintering of thick-film PTC thermistor paste [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4):1011~1015  
蔡志祥,李祥友,胡乾午等. 激光烧结厚膜正温度系数热敏电阻浆料的研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4):1011~1015
- Zhou Bing, Zhao Yimin, Wu Guofeng *et al.*. Application of selective laser sintering in fabricating nasal prostheses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10):1644~1648  
周 冰,赵敏民,吴国锋等. 选区激光烧结成型技术在鼻腭复体制作中的应用[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10):1644~1648
- Qi Heng, Wang Xiansong, Chen Tao *et al.*. Fabrication and application of PMMA continuous-flow PCR microfluidic chip with CO<sub>2</sub> laser direct-writing ablation micromachining technique [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5):1239~1245  
祁 恒,王贤松,陈 涛等. PMMA 基连续流式 PCR 微流控芯片的 CO<sub>2</sub> 激光直写加工与应用[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5):1239~1245
- Wang Lin, Zhang Tanyi, Zhu Bailin *et al.*. Laser sintering ZnO nanoparticles gas sensors and their gas sensitivities [J]. *Chinese J. Sensors and Actuator*, 2003, **16**(4):491~495  
王 林,张覃轶,祝柏林等. 激光烧结纳米 ZnO 气敏传感器制备及其气敏特性研究[J]. *传感技术学报*, 2003, **16**(4):491~495
- Sun Ke, Zhao Yan, Shen Wenfeng *et al.*. Gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> films sintered by laser [J]. *Chinese J. Materials Research*, 2003, **17**(2):180~186  
孙 克,赵 岩,沈文峰等. 用激光烧结法制备的 SnO<sub>2</sub> 薄膜的气敏性质[J]. *材料研究学报*, 2003, **17**(2):180~186
- 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