

文章编号: 1004-0609(2005)11-1770-05

多层片式 PTCR 热敏陶瓷注凝成型工艺^①

郑志平, 周东祥, 龚树萍, 刘 欢
(华中科技大学 电子科学与技术系, 武汉 430074)

摘 要: 研究了用注凝成型工艺制备片式 PTCR 热敏陶瓷。采用 PMAA-NH₄ 为分散剂, 丙三醇为增塑剂, 并加入适量的有机单体 AM 制备了高固相含量、低粘度的 BaTiO₃ 半导瓷浆料, 研究了浆料粘度及坯体的性能与浆料固相体积分数、有机单体含量及增塑剂含量之间的关系。研究表明: 浆料固相体积分数对坯体的干燥及烧结行为有较大影响, 当浆料固相体积分数在 45% 以上时, 可有效避免制品干燥和烧结过程中收缩过大而产生的变形开裂缺陷; 当有机单体的质量分数为 2%~4%, 丙三醇的体积分数为 3%~6% 时, 可获得有一定强度和柔韧性的生坯; 研究了注凝成型 PTCR 陶瓷的微观结构及陶瓷元件的 PTCR 性能, 成功地制备了层数为 5、室温电阻为 0.8 Ω、电阻温度系数为 13.40%/℃、升阻比大于 10⁵ 的多层片式 PTCR 元件。

关键词: 片式 PTCR; 叠层结构; 注凝成型; 固相体积分数; 粘度

中图分类号: TQ 174

文献标识码: A

Fabrication of multilayered chip PTCR thermistors by gelcasting

ZHENG Zhi-ping, ZHOU Dong-xiang, GONG Shu-ping, LIU Huan
(Department of Electronic Science and Technology,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Gelcasting was used for the fabrication of chip PTCR thermistors. BaTiO₃-based ceramic slurries with high solid loading and low viscosity were prepared by using ammonium salt of poly (methacrylic acid) (PMAA-NH₄) as a dispersant, glycerol as plasticizer and adding some monomers. The influence of solids loading, content of monomers and plasticizer on the viscosity of slurry and the physical characterization of green sheets was investigated. The results show that increasing the solids loading of slurry up to 45% allows minimizing deformation of green sheets during drying and sintering process effectively. When the content of monomers in slurry is 2%~4% (mass fraction), and the content of plasticizer in slurry is 3%~6% (mass fraction), green sheets with good strength and flexibility are obtained. The microstructures and the electric characteristics of PTCR chip thermistors were investigated. A five-layer chip PTCR thermistor with room resistance of 0.8 Ω, temperature coefficient of resistance of 13.40%/℃, and ratio of maximum to minimum of resistance larger than 10⁵ is successfully fabricated.

Key words: PTCR chip thermistors; multilayered structure; gelcasting; solids loading; viscosity

随着表面安装技术的发展, 片式元器件已成为一个重要的发展方向^[1~3]。对于热敏 PTCR 元件, 除要求小型化、片式化以外, 还要求低的电阻率和高升阻比, 多层片式 PTCR 元件通过将多个片式 PTCR 元件并联的叠层结构实现低阻化且满足表面

贴装, 另外还可明显改进热敏电阻的耐电压、耐电流冲击特性^[4~6]。相对于体式元件来说, 多层片式 PTCR 元件由于其瓷体较薄, 对坯体结构的均匀性要求更高, 为此制备厚度满足要求、结构均匀且具有一定机械强度和致密度的坯片是片式 PTCR 实

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA32G090)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 郑志平(1969-), 女, 博士

通讯作者: 郑志平, 博士; 电话: 027-87557447-604; E-mail: pinger87@163.com

现叠层结构的重要环节^[7, 8]。胶态成型工艺能较好地控制陶瓷颗粒的团聚, 因而能制备显微结构均匀的坯体及陶瓷制品, 其中注凝成型工艺是胶态成型工艺中的杰出代表, 有着操作简单、成本低、效率高、劳动强度小、污染小等优点, 已成为近年来国内外关注的成型方法之一^[9, 10]。本文作者将注凝成型应用于片式 PTCR 热敏陶瓷的制备, 采用高温烧成、低温粘和技术制作多层片式 PTCR 元件, 克服了共烧法制备独石结构 PTC 时存在的电极非欧姆接触问题^[11]。

1 实验

称取一定量预烧好的 BaTiO_3 基 PTCR 陶瓷粉料。选择对 BaTiO_3 浆料有较好静电空间分散效果的聚甲基丙稀酸铵 (PMAA-NH_4) 作为分散剂^[12, 13]。按照一定的质量比将 BaTiO_3 基 PTCR 陶瓷粉料与溶剂水、分散剂混合, 并在其中加入一定量的有机单体、交连剂、增塑剂及氨水得到浆料, 其中有机单体为丙烯酰胺 (AM), 交联剂为亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM), 丙三醇作为增塑剂, 氨水用于浆料 pH 值的调节。将制备好的浆料直接浇注到玻璃板上, 在引发剂和催化剂的作用下使有机单体原位聚合形成均匀的膜, 然后于室温下干燥 12~24 h, 形成 0.3~1.0 mm 的生坯。干燥后, 用刀片切割若干样品, 于空气气氛下烧结。再将所得瓷片印刷 Al 内电极, 叠片后在端头涂覆 Al 外电极, 在 600 °C 进行电极烧渗, 得到叠层 PTCR 热敏电阻器。

浆料粘度测量使用 NDJ-75 型粘度计, 测试剪切速率为 344 s^{-1} 。注凝成型所得生坯的强度采用三点弯曲法测量, 仪器为 SJ-1A 三轴剪切仪。生坯的柔韧性采用圆筒测试法^[14]。PTCR 的微观形貌用 SX-40 型扫描电镜观测。PTCR 的电阻温度特性及伏安特性的测试采用华中科技大学自行开发的 PTCR 热敏电阻系列参数测试系统。

2 结果与讨论

2.1 浆料固相含量的确定

在分散剂比例相同的条件下, 即 PMAA-NH_4 含量为 0.40%~0.45% (占粉料的质量分数), 制备固相体积分数为 30%~50% 的浆料, 注凝成型后脱模, 室内环境下干燥一周, 测量生坯干燥线收缩

率, 观察变形开裂程度, 对无开裂变形的坯体进行烧结, 考察坯体的烧结收缩率, 结果如图 1 所示。

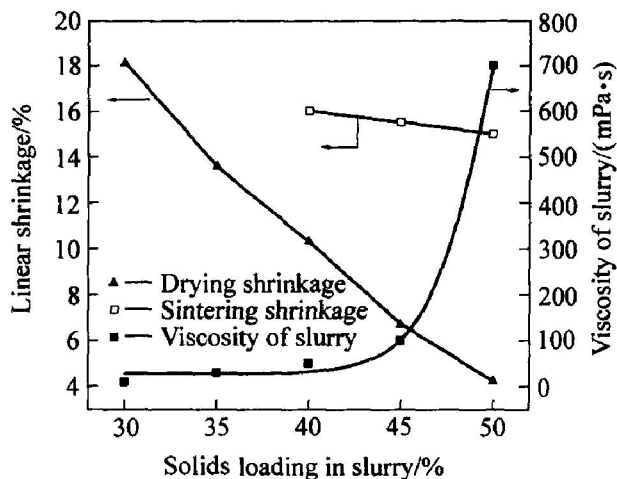


图 1 浆料固相含量对浆料粘度及坯体收缩的影响

Fig. 1 Change of viscosity of slurry, drying linear shrinkage and sintering linear shrinkage of green sheet with solid loading of slurry

结果表明浆料固相含量对注凝成型生坯的干燥收缩及开裂影响很大, 而坯体的烧结收缩随固相体积分数的变化较小。随着固相含量的增加, 干燥收缩率和变形程度逐渐降低, 固相体积分数在 45%~50% 范围内, 线收缩率和变形程度较小, 因此注凝成型要求浆料具有较高的固相含量, 这样生坯不易变形和开裂。从图 1 中可以看出, 体积分数为 45% 的浆料粘度比 50% 的低得多, 表明用体积分数为 45% 的浆料注凝成型生坯也就容易得多, 因此适宜在体积分数为 45% 左右制备浆料, 而体积分数为 50% 的浆料制备的样品虽可比较好地避免制品变形, 但由于浆料粘度较大, 在成型过程中容易包裹气体, 使陶瓷元件产生宏观气孔缺陷。

2.2 单体和交连剂含量对注凝成型生坯性能的影响

浆料中所含的有机单体 AM 在固化成型过程中与交联剂 MBAM 共聚形成三维网络结构, 将均匀分散于其中的陶瓷粉料原位固化形成生坯。因此, 浆料中 AM 的含量应保证能在聚合过程中形成有效的网络结构。表 1 表示了固相体积分数为 45% 的浆料中丙烯酰胺含量与生坯物理特性的关系。当 AM 在水浆料中的质量分数小于 1.0% 时, 有机单体聚合时不能形成有效的网络结构来包裹陶瓷粉料, 所成生坯无法与玻璃基片脱膜, 并可见没被网

络包裹的陶瓷粉料。当 AM 在水浆料中的质量分数为 1.0%~2.0% 时,所成生坯有一定的强度,但强度较差,不能与玻璃基片很好地脱离,脱模过程中生坯易出现断裂。当 AM 在水浆料中的质量分数为 2.0%~4.0% 时,所得厚膜坯片有较高的强度,能很好地与玻璃基片脱膜。因而,在高固相含量浆料的固化过程中,为了使聚合的生坯具有良好的物理特性,有机单体和交联剂的质量分数应在 2%~4% 的范围内。同时,为了使注凝成型生坯有一定的柔韧性,便于生坯的切割、叠层等操作,浆料中还应加入适量的增塑剂,由于浆料粘度随丙三醇含量的增加而增加(如图 2 所示),因此丙三醇体积分数应控制在 10% 以下,一般为 3%~6%。

表 1 丙烯酸胺含量与生坯物理特性的关系

Table 1 Relationship between physical properties of green sheets and content of monomers

Slurry	$\alpha(\text{AM} + \text{MBAM})/\%$	Physical properties of green sheets	
		Peeling	Strain strength/kPa
A	0.5~1	Bad	—
B	1.0~2.0	Bad	—
C	2.0~4.0	Good	> 10

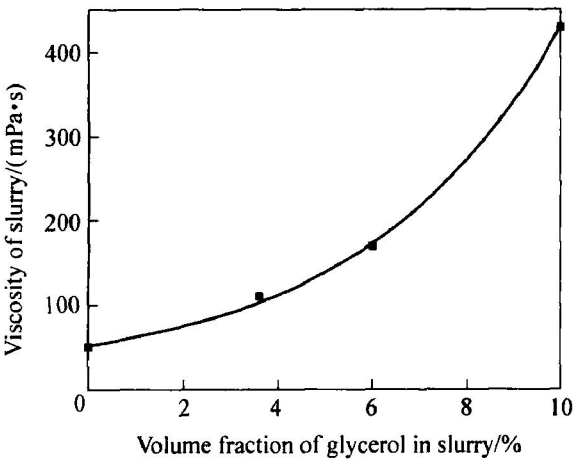


图 2 增塑剂含量对浆料粘度的影响

Fig. 2 Effect of content of glycerol on viscosity of slurries

2.3 注凝成型多层片式 PTCR 元件的性能

采用固相体积分数为 45% 的 BaTiO₃ 浆料注凝成型制备坯片,图 3 和 4 所示分别为注凝成型单个片式 PTCR 瓷片及所得多层片式 PTCR 的显微结构照片。从图 3 可看出瓷片显微结构均匀,图 4 所示的内电极和陶瓷片结合紧密,内电极的厚度约 50 μm 左右。

图 5 所示是不同层数的叠层片式 PTCR 的电阻—温度曲线图。由图可见,利用电极玻璃釉粘结

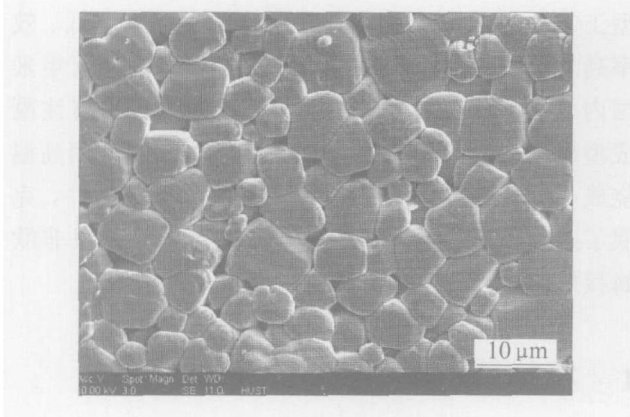


图 3 片式 PTCR 陶瓷表面的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photograph of chip thermistor

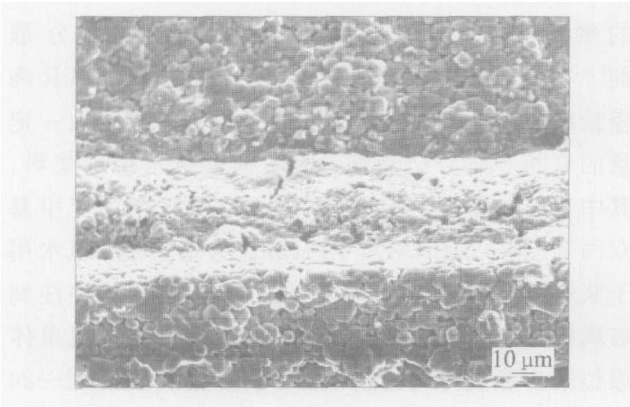


图 4 多层片式 PTCR 元件的断面扫描电镜照片

Fig. 4 SEM photograph of cross section of multilayered PTCR thermistor

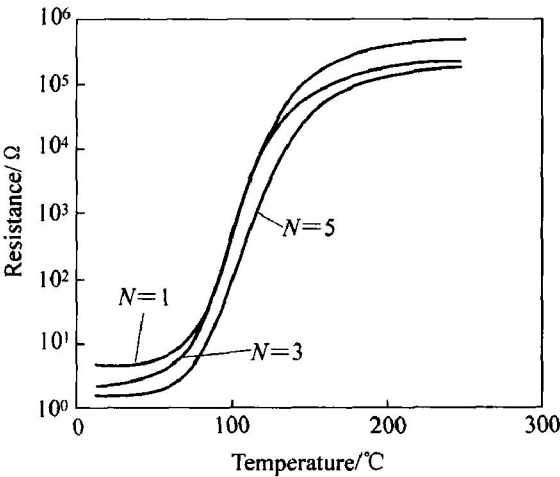


图 5 不同层数试样的阻温特性曲线

Fig. 5 Curves of resistivity versus temperature of multilayer PTCR thermistors with different layers

法实现的叠层片式 PTCR 元件, 其电阻—温度特性曲线和单片 PTCR 有类似的形状, 叠层 PTCR 的室温阻值随层数增加而减小, 陶瓷其它性能变化较小, 如升阻比 $\beta (R_{\max}/R_{\min})$ 和电阻温度系数 α 。这是由于 PTCR 元件利用的是 BaTiO_3 半导体瓷的晶界特性, PTCR 元件的性能主要与两电极间所有晶界的数目直接相关, 而每个片式元件均在相同的氧化气氛下烧成, 其升阻比 β 和 α 系数均变化不大。

多层片式 PTCR 的静态伏安特性关系如图 6 所示。与单层元件相比, 多层片式 PTCR 对应的电流增大, 这表明了随着电阻值降低, 功率增加。同时从图中还可看出, 多层片式 PTCR 最大通流电压的峰值向低电压方向移动, 因此, 多层片式 PTCR 在低电压技术有广泛应用, 例如用于程控交换机、计算机、手提电脑、移动电话等^[15]。从图 7 中多层片式 PTCR 元件的结构设计形式可以看到, 厚度方向的温度梯度小, 热破坏情况大大减小, 这种

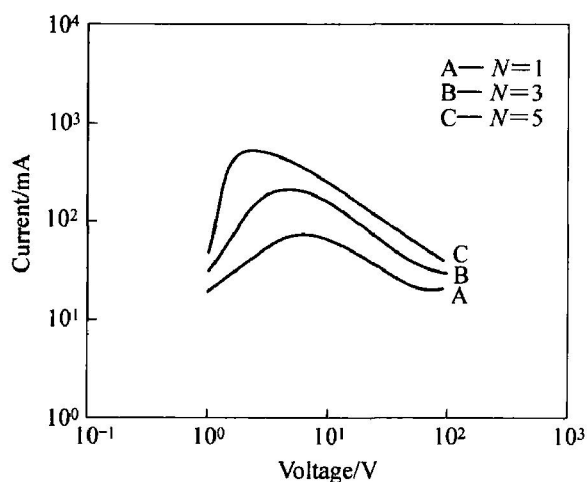


图 6 多层片式 PTCR 的伏安特性曲线

Fig. 6 Curves of $I-V$ of multilayer PTCR thermistors

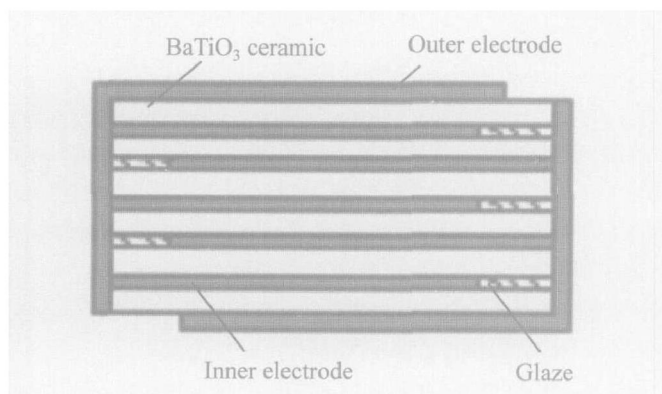


图 7 多层片式 PTCR 元件的结构示意图

Fig. 7 Schematic diagram of multilayered PTCR thermistor

结构的单层瓷体虽薄, 但它最终可形成一个整体形式, 完全达到实用化的要求。同时, 电极密封在瓷体内, 避免了氧化、脱落、焊锡侵蚀以及外界造成损伤等弊端, 提高了可靠性。

3 结论

采用注凝成型技术制作瓷片, 先烧成后叠制的方法制备出层数为 5, 室温电阻为 0.8Ω , 电阻温度系数为 $13.40\%/^{\circ}\text{C}$, 升阻比大于 10^5 的多层片式 PTCR 元件。利用该方法制备的多层片式 PTCR 元件, 在保持较高 PTCR 效应的同时, 能明显地降低材料的室温电阻。

REFERENCES

- [1] 周东祥, 龚树萍. PTCR 材料及应用[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1989. 162.
ZHOU Dong-xiang, GONG Shu-ping. PTCR materials and their applications[M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 1989. 162.
- [2] 曹明贺, 周东祥, 龚树萍. 叠层片式陶瓷元件发展概述[J]. 材料导报, 2000, 14(5): 33-35.
CAO Ming-he, ZHOU Dong-xiang, GONG Shu-ping. Review on development of multilayer chip devices[J]. Materials Review, 2000, 14(5): 33-35.
- [3] 王利臣, 周志刚. 独石结构 PTCR 陶瓷材料与器件的研究[J]. 压电与声光, 1997, 19(4): 254-257.
WANG Li-chen, ZHOU Zhi-gang. Research of multilayer PTCR materials and thermistors[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 1997, 19(4): 254-257.
- [4] Arakawa J, Tashiro S, Igarashi H. Fabrication of multilayer positive temperature coefficient resistor by electrode bonding method[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1991, B30(9): 2230-2232.
- [5] Tashiro S, Arakawa J, Igarashi H. Dynamic characteristics of BaTiO_3 ceramic semiconductors with a multilayer structure[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1992, B31(9): 3102-3107.
- [6] Kanda A, Tashiro S, Igarashi H. Effect of firing atmosphere on electrical properties of multilayer semiconducting ceramics having positive temperature coefficient of resistivity and Ni-Pd internal electrodes[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1994, B33: 5341-5344.
- [7] Zhou D X, Chen Y, Zhang D L, et al. Fabrication and characterization of the multilayered PTCR ceramic thermistors by slip casting[J]. Sensors and Actuators

- A, 2004, 116: 450 - 454.
- [8] Gong S P, Zheng Z P, Zhou D X, et al. Preparation of BaTiO₃ chip thermistors by gelcasting approach[J]. Materials Science and Engineering B, 2003, B99: 408 - 411.
- [9] Omatete O O, Janney M A, Strehlow R A. Gelcasting - a new ceramic forming process[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1991, 70 (10): 1641 - 1649.
- [10] 周东祥, 郑志平, 胡云香, 等. 原位聚合法制备 BaTiO₃ 厚膜的研究[J]. 压电与声光, 2002(3): 214 - 217.
- ZHOU Dong-xiang, ZHENG Zhi-ping, HU Yun-xiang, et al. The preparation of BaTiO₃ thick films by in situ polymerization[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2002(3): 214 - 217.
- [11] Tashiro S, Osonoi A, Igarashi H. Reduction reoxidation firing of (Ba, Ca, Sr, Pb) TiO₃ semiconducting ceramics with iridium foil internal electrode[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1999, 107(1): 15 - 20.
- [12] Jean J H, Wang H R. Dispersion of aqueous barium titanate suspensions with ammonium salt of poly (methacrylic acid) [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81 (6): 1589 - 1599.
- [13] Jean J H, Wang H R. Effect of solids loading, pH, and polyelectrolyte addition on the stabilization of concentrated aqueous BaTiO₃ suspensions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(2): 277 - 280.
- [14] Szafran M, Rokicki G. Effect of acrylic-styrene copolymer chemical structure on the properties of ceramic tapes obtained by tape casting[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(6): 1231 - 1235.
- [15] 冯玉萍. 全球片式热敏电阻器技术发展市场前景[J]. 电子质量, 2003, 2: 77 - 79.
- FENG Yu-ping. Prospect for global chip thermistor technology[J]. Electronics Quality, 2003, 2: 77 - 79.

(编辑 龙怀中)