

# High Temperature Resistant Thick Film Temperature Sensors Based on Precursor Ceramics

Zaifu Cui

School of Mechanical and Electrical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guangdong, 524048, China

## Abstract

Precursor ceramic thick-film sensors can be used in high-temperature applications such as engine blades, chemical plants, etc. However, precursor ceramics oxidize slowly at high temperatures, which affects the electrical stability at high temperatures, thus making the precursor ceramic thick-film sensors insufficiently temperature-resistant. For the problem of insufficient temperature resistance of the precursor ceramic thick film sensor, this paper designs a precursor ceramic thick film sensor, which has a thickness of about 60  $\mu\text{m}$ , and the precursor ceramic thick film sensor is prepared by the method of direct writing and printing, and its high temperature reproducibility, stability, and sensitivity are analyzed after several rounds of temperature resistance testing, and its high temperature repeatability, stability, and sensitivity are found to be good at a high temperature of 1000 $^{\circ}\text{C}$ , and it has a certain sensitivity. A method of preparing a temperature sensor with a temperature resistance of 1000 $^{\circ}\text{C}$  is provided.

## Keywords

precursor ceramics; high temperature resistant; thick film; temperature sensors

# 基于先驱体陶瓷的耐高温厚膜温度传感器

崔在甫

岭南师范学院机电工程学院, 中国 · 广东 湛江 524048

## 摘 要

先驱体陶瓷厚膜传感器可以用于发动机叶片、化工厂等高温场合,然而先驱体陶瓷在高温下缓慢氧化,影响高温电学稳定性,从而使得先驱体陶瓷厚膜传感器耐温不足。针对先驱体陶瓷厚膜传感器耐温不足的问题,本文设计了一种先驱体陶瓷厚膜传感器,该传感器厚度约为60 $\mu\text{m}$ ,采用直写打印的方法制备了该先驱体陶瓷厚膜传感器,经过多轮温阻测试,分析了其高温重复性、稳定性和灵敏度,发现其1000 $^{\circ}\text{C}$ 高温重复性、稳定性良好,具有一定的灵敏度。提供了一种耐温1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度传感器的制备方法。

## 关键词

先驱体陶瓷; 耐高温; 厚膜; 温度传感器

## 1 引言

先驱体陶瓷具有良好的耐高温、耐腐蚀和抗热冲击性能,同时具备良好的电学性能,是一种负电阻温度系数的热敏电阻,在室温至 1300 $^{\circ}\text{C}$ 的高温环境可以保持非晶态,是一种非晶半导体,先驱体陶瓷已在高温传感方面表现出很好的应用前景<sup>[1]</sup>。

目前,先驱体陶瓷已经被制备成块体和薄膜温度传感器。如马超制备了块体 SiCN 温度传感器,并最高测试到了 1000 $^{\circ}\text{C}$ <sup>[2]</sup>。也有课题组制备了薄膜温度传感器,如 Cui 等人制备了厚度仅为 10 $\mu\text{m}$  的先驱体陶瓷薄膜温度传感器<sup>[3]</sup>,耐

温达到了 800 $^{\circ}\text{C}$ 。

然而,当先驱体陶瓷薄膜厚度小于 20 $\mu\text{m}$  时,容易存在缺陷或者被氧化。Wu 研究了填充不同质量分数 TiB<sub>2</sub> 纳米粉末的 SiCN 薄膜<sup>[4]</sup>,发现填充 70% 质量分数 TiB<sub>2</sub> 纳米粉末的厚度为 20 $\mu\text{m}$  左右的 SiCN 薄膜可以耐温到 800 $^{\circ}\text{C}$ 。

将先驱体陶瓷制备成厚膜温度传感器,还少有报道。Seo 报道了采用 SiCN 填充微米粒度的 TiB<sub>2</sub> 粉末的浆料,用光固化聚合的方法制备了厚度约为 200 $\mu\text{m}$  的厚膜热敏电阻,测试到了 300 $^{\circ}\text{C}$ <sup>[5]</sup>。

为了提高聚合物先驱体陶瓷薄膜的耐温性能,设计了一种聚合物先驱体陶瓷厚膜温度传感器,采用实验室组装的直写 3D 打印机将填充纳米 TiB<sub>2</sub> 粉末的先驱体陶瓷浆料打印到氧化铝衬底上,在空气中热解,并制备高温引线连接结构,形成传感器,测试其室温到 1000 $^{\circ}\text{C}$  的温阻特性,本文进一步分析其重复性和高温稳定性以及灵敏度。

【作者简介】崔在甫(1987-),男,中国河南许昌人,博士,讲师,从事微纳米耐高温传感器的设计、制造和测试研究。

## 2 厚膜温度传感器的设计及制备

如图1所示为设计的厚膜温度传感器,主要由氧化铝衬底、敏感薄膜、陶瓷连接、氧化铝圆片和铂金丝构成。氧化铝衬底为含量99%的氧化铝,尺寸为 $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 1\text{mm}$ 。采用直写3D打印的方法在氧化铝衬底上打印出厚度为 $60\mu\text{m}$ 、线宽为 $1\text{mm}$ 的栅形敏感厚膜浆料。浆料为聚硅氮烷PSN2(中科院化学所)填充70%质量分数的粒径为 $50\text{nm}$ 的 $\text{TiB}_2$ 纳米粉末(上海超威纳米科技有限公司),并经过磁力搅拌形成的泥状物。将厚膜浆料图案连同氧化铝衬底一起放到管式炉中从室温以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热到 $1000^\circ\text{C}$ ,保温1小时,然后再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温到室温,厚膜浆料经过高温热解成为自带保护层的敏感厚膜。采用膜厚仪测得敏感厚膜的厚度为 $60\mu\text{m}$ 。

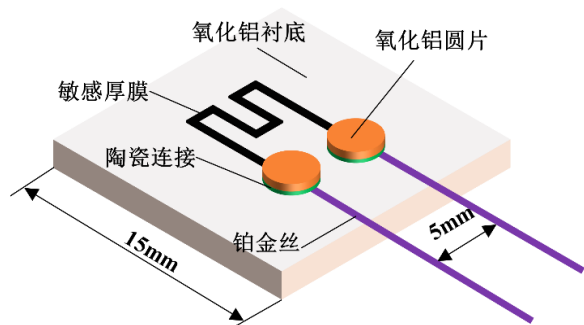


图1 厚膜传感器的结构示意图

将引脚处用砂纸打磨,去掉氧化层。采用敏感厚膜浆料涂在引脚处,然后放置铂丝和氧化铝小圆片,采用200g重直径为 $20\text{mm}$ 的不锈钢圆柱压住氧化铝小圆片3~4小时,直至浆料固化。氧化铝小圆片一面开有 $0.25\text{mm} \times 0.25\text{mm}$ 的小槽,铂金丝的直径为 $0.2\text{mm}$ 。将固化浆料的样品放到管式炉中加热到 $1000^\circ\text{C}$ ,温度曲线跟敏感厚膜的温度曲线一致,得到了厚膜温度传感器。

## 3 测试结果与分析

### 3.1 重复性测试

搭建了温阻测试平台,选择高温管式炉作为加热源,制备的厚膜热敏电阻和一个商用热电偶同时放到管式炉的均温区,数据采集仪吉时利DAQ6510配合数据采集卡7710同时采集热电偶的温度和热敏电阻的电阻,管式炉的温度以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升温到 $1000^\circ\text{C}$ ,保温10分钟,然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温到室温,这样获得电阻随温度和时间变化的数据。如图2所示为厚膜热敏电阻的电阻随温度变化的测试曲线。可以看出,升降温时电阻温度曲线重复性良好,说明了该厚膜热敏电阻在室温至 $1000^\circ\text{C}$ 具有良好的高温重复性。

### 3.2 稳定性分析

图3为室温至 $1000^\circ\text{C}$ 的电阻和温度随时间的变化曲线,在 $492^\circ\text{C}$ 、 $595^\circ\text{C}$ 、 $698^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $902^\circ\text{C}$ 和 $1003^\circ\text{C}$ 分

别保温30分钟,计算得到在这几个温度的电阻变化率分别为 $-1.2\%$ 、 $0.2\%$ 、 $0.3\%$ 、 $0.3\%$ 、 $-0.4\%$ 和 $-0.9\%$ 。根据上述结果,可以看出该传感器具有良好的稳定性,图4为敏感厚膜热解前后的XRD图谱。可以看出热解前敏感厚膜仅有 $\text{TiB}_2$ 纳米粉末,热解后出现了 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{B(OH)}_3$ 。这是由于 $\text{SiCN}$ 填充纳米 $\text{TiB}_2$ 后, $\text{TiB}_2$ 分散在 $\text{SiCN}$ 里面,空气中热解后,表层的 $\text{TiB}_2$ 氧化生成了 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3$ ,PSN2氧化成为 $\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ 在超过 $450^\circ\text{C}$ 时的高温下为液体,不停挥发,阻止了氧气进入内部, $\text{B}_2\text{O}_3$ 极易吸收空气中的水分,变成 $\text{B(OH)}_3$ 。而厚膜内部的PSN2在氧化层的保护下,热解生成了 $\text{SiCN}$ ,而 $\text{TiB}_2$ 不发生变化<sup>[3,4,6]</sup>,具体的化学反应式为<sup>[6]</sup>:

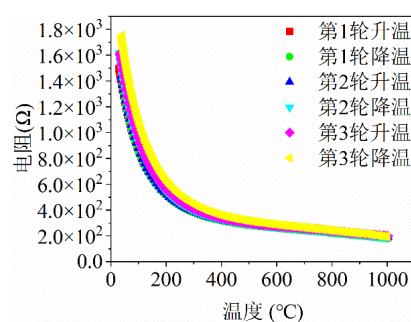


图2 电阻随温度的变化曲线

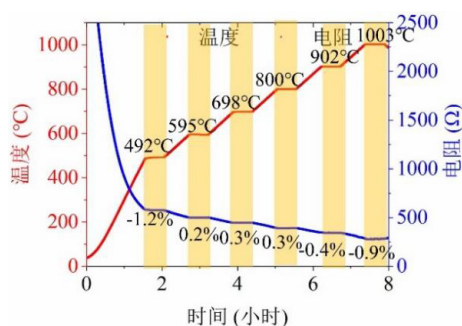


图3 室温至 $1000^\circ\text{C}$ 的稳定性测试结果

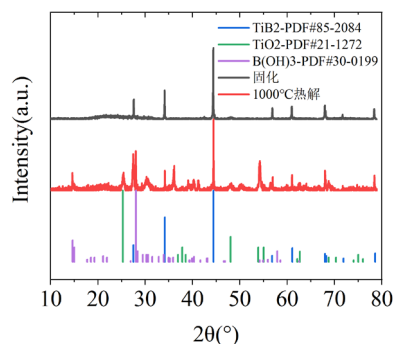


图4 敏感厚膜的热解前后的XRD图谱

### 3.3 灵敏度分析

先驱体陶瓷为负电阻温度系数的热敏电阻,其电阻随

着温度升高而下降,其可以采用公式(3)拟合<sup>[3]</sup>。从图2的温阻测试曲线可以看出,该传感器为典型的负电阻系数的热敏电阻,采用公式(3)对图2中的第三轮降温数据进行拟合的曲线,可以得到 $A=7.32 \times 10^{-3}$ ,  $B=1.63 \times 10^{-3}$ ,  $C=-4.00 \times 10^{-6}$ 。图5为采用公式(3)对图2中的第三轮降温数据进行拟合的曲线。

$$\frac{1}{T+273.15} = A + B \ln(R) + C(\ln(R))^3 \quad (3)$$

其中,  $T$  为温度, 单位 $^{\circ}\text{C}$ ;  $A$ 、 $B$ 、 $C$  分别为系数;  $R$  为电阻, 单位为 $\Omega$ 。

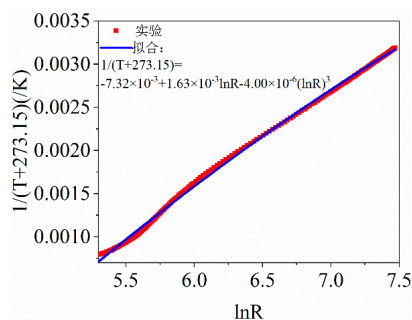


图5 室温至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的 T-R 拟合结果

负电阻温度系数的热敏电阻的灵敏度主要采用电阻温度系数 $\alpha$ 来衡量,其可以用公式(4)来表示<sup>[3]</sup>,材料常数 $\beta$ 也是衡量热敏电阻灵敏度的一个参数,其用公式(5)来表示<sup>[3]</sup>。

$$\alpha = \frac{dR}{R} / dT = -\frac{\beta}{(T+273.15)^2} \quad (4)$$

$$\beta = -\alpha(T+273.15)^2 \quad (5)$$

图6为图2的第三轮降温数据经过公式(4)获得的数据图,可以看出在低温段,该传感器的电阻温度系数达到了 $-8 \times 10^{-3}/\text{K}$ ,而超过 $600^{\circ}\text{C}$ 后,电阻温度系数逐渐趋于稳定,约为 $-1 \times 10^{-3}/\text{K}$ 。图7为图6的数据经过公式(5)获得的,可以看出该传感器的材料常数从低温段的1000K左右降低到 $600^{\circ}\text{C}$ 的500K左右,随后随着温度的增加,增加到了1500K左右。

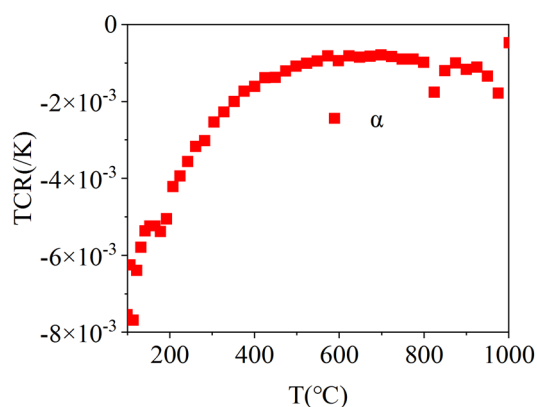


图6 室温至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的电阻温度系数

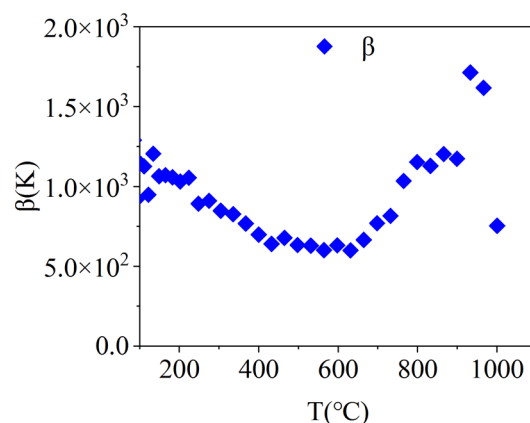


图7 室温至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的材料常数

## 4 结论

采用直写打印平台打印制备了的先驱体陶瓷厚膜温度传感器,敏感薄膜厚度约为 $60\mu\text{m}$ ,宽度约为 $1\text{mm}$ ,对该传感器进行温阻测试,发现该传感器可以耐温到 $1000^{\circ}\text{C}$ ,高温稳定性和重复性良好。该方法对于制备耐温 $1000^{\circ}\text{C}$ 的高温薄膜传感器奠定了基础。

## 参考文献

- [1] Baisheng Ma, Yejie Cao, Yan Gao, Yiguang %J Journal of Alloys Wang, Compounds. Fabrication of a thin double-layer thermistor based on DVB-modified polymer-derived SiCN ceramics[J], 2018, 732: 491-497.
- [2] 马超. SiAlCN聚合物先驱体陶瓷的电性能及温度传感特性研究[D]. 郑州大学, 2018.
- [3] Zaifu Cui, Xin Li, Guochun Chen, Chao Wu, Gonghan He, Zhenyin Hai, Qinnan Chen, Daoheng Sun. Thin-film temperature sensor made from particle-filled polymer-derived ceramics pyrolyzed in vacuum[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(6): 2735-2742.
- [4] Chao Wu, Fan Lin, Xiaochuan Pan, Zaifu Cui, Yingping He, Guochun Chen, Xianlong Liu, Gonghan He, Qinnan Chen, Daoheng Sun. TiB<sub>2</sub> - Modified Polymer - Derived Ceramic SiCN Double - Layer Thin Films Fabricated by Direct Writing for High - Temperature Application[J]. Advanced Engineering Materials, 2022, 24(10): 2200228.
- [5] Duckbong Seo, Sunghoon Jung, Stephen J. Lombardo, Z. C. Feng, J. K. Chen, Yuwen Zhang. Fabrication and electrical properties of polymer-derived ceramic (PDC) thin films for high-temperature heat flux sensors[J]. Sensors & Actuators A Physical, 2011, 165(2): 250-255.
- [6] Zaifu Cui, Guochun Chen, Xin Li, Chao Wu, Gonghan He, Zhenyin Hai, Qinnan Chen, Daoheng Sun. An anti-oxidative coating made from particle-filled SiCN precursor for applications up to  $800^{\circ}\text{C}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 913: 1-7.