

# The Current Development of Thin Film Thermistors

Mao-jin Dong, Tao Chen

(Science and Technology on Surface Engineering Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou, 730000)

Email: klmdmj@126.com 97# Weiyuan Road, Lanzhou City, China

**Abstract:** The development of electrical information industry required the sensors miniaturization and integration, so thin film thermistors were paid more attention on research. Reviewed was the progress of the research on the thin film thermistors, including the preparation technology, TCR and the time constant of the thin film thermistors, and meanwhile, thermistors on a flexible substrate; Infrared detectors based on thin film thermistor; multi sensing properties sensors were also introduced.

**Keywords:** thermistors; thin film; preparation technics; TCR; time constant

## 薄膜热敏电阻的研究进展

董茂进 陈焘

(表面工程技术重点实验室,兰州物理研究所,甘肃 兰州 730000)

Email: klmdmj@126.com 兰州市渭源路 97 号

**摘要:** 电子信息技术的发展对电子元器件提出小型化、集成化的要求,薄膜热敏电阻的研究受到人们的重视。本文就薄膜热敏电阻的最新发展,包括薄膜热敏电阻的制备工艺,电阻温度系数、响应时间等作了综述;并对柔性基底薄膜热敏电阻、红外探测用薄膜热敏电阻、多功能复合传感器热敏电阻等作了介绍。

**关键词:** 热敏电阻; 薄膜; 制备工艺; 电阻温度系数; 响应时间

### 1 引言

热敏电阻器因其在控温、测温、实时监测、电路保护等方面的作用,在现代电子信息技术中占有十分重要的地位,是目前用量最大的一类元器件,前景十分广阔。薄膜温度传感器体积小,响应快,精度高,集成度高,稳定性强,且性能独特,能够满足温度传感技术小型化、集成化、阵列化、多功能化、智能化、系统化及网络化的发展趋势,在集成电路、微纳器件等领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。同时由于块体材料是颗粒状,受粉体晶界的影响,导致材料的一致性和重复性较差,成品率低;而薄膜材料可以精确控制薄膜的成分和厚度,对于平整、致密的多晶薄膜材料来说这种影响晶粒间的不完全接触和空洞等缺陷的影响将大大减小<sup>[2]</sup>。热敏材料还有很多其它的用途<sup>[3]</sup>:利用其特有的伏安特性,可制作功率计、稳压器、限幅器、低频振荡器、放大器、调制器等;利用其耗散常数与环境介质的种类、状态有关的特性,可制作气压计、流量计、液位计等;利用热惰性,可制作时间延迟器件等。

采用Pt金属元素薄膜热敏电阻已经产品化<sup>[4]</sup>,随着电子技术的发展,对热敏电阻的灵敏度,响应常数提出不同要求,负温度系数高灵敏度的薄膜热敏电阻引起人们的重视,同时为装配方面柔性基底的薄膜热敏电阻,综合热敏、湿敏等的多功能复合传感器也引起人们的重视,以下按采用材料不同对薄膜热敏电阻研究现状进行阐述,并对下一步发展方向作了展望。

### 2 薄膜热敏电阻的研究现状

#### 2.1 无机非金属薄膜PTC热敏电阻

大规模集成电路的快速发展,要求传感器元件适宜采用半导体工艺安装,印度的Seema Vinayak等人采用溅射的方法,把Ni-Cr合金膜镀在GaAs基底的氮化硅涂层表面,然后再覆盖一层自旋聚酰亚胺膜,这样就做成了单片式微集成电路(MMICs)<sup>[5; 6]</sup>。聚酰亚胺与电阻层的电极采用Ti/Au溅射得到良好的欧姆接触。他们对接触点电阻,薄膜电阻(RS),和电阻温度系数(TCR)等与电阻的制备工艺的关系做了研究。若要想获得低电阻值(RS)和高的电阻温度系数

(TCR), 则单片式微集成电路 (MMIC) 制作过程不能承受多次热冲击, 研究还发现在制作 MMIC 过程 Ni-Cr 合金的组分对电阻值 (RS) 和温度系数 (TCR) 存在影响。

台湾的 Chi-Yuan Lee 等在柔性基底材料上制备的薄膜热敏电阻。利用 MEMS 技术, 把微型热敏和湿敏传感薄膜制备在聚对二甲苯塑料基底上, 敏感体为黄金线和聚酰亚胺<sup>[7]</sup>。传感薄膜被印刷在用等离子氧刻蚀的塑料基底上。薄膜传感器的厚度为  $7\pm 1\mu\text{m}$ , 可以很方便的粘帖在不规整物体的表面。传感器对温度和湿度的敏感系数为  $4.81\times 10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  和  $0.03\text{ pF}/\%RH$ , 此工作证明了在柔性基底制备集成传感器的可行性, 该传感器被用在燃料电池和其它要被褶皱的材料上。

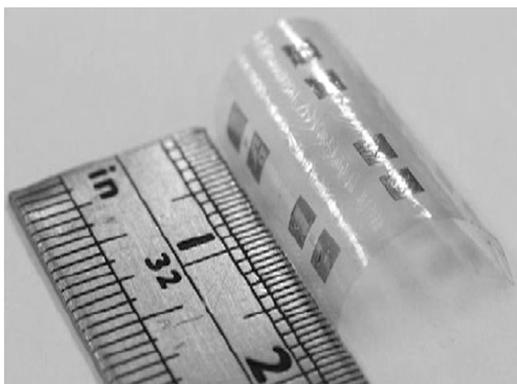


图 1 柔性基底上的热敏电阻器实物图

Figure 1. Thermistor on flexible substrate practicality view

日本的 Nobuo SAITO 等采用磁控溅射  $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$  靶 (1:1 摩尔比例)。在氧气和氩气的气体氛围下, 定义氧气在混合气体中的压强比为 R, 随着 R 增大, XRD 测试显示 Ni (220) 含量增高, 光学带宽减小, 直流电阻率和温度系数增大。在 R 值为 10% 时, 可以得到高电阻率和高灵敏度温度系数的红外探测器。

钛酸钡是被关注最多的 PTC 热敏材料, 欧洲的 S.R. Syrtsov 等研究发现可以把热敏材料用在电子器件或是集成电路表面的加热器上<sup>[8]</sup>。采用射频溅射技术, 沉积  $\text{BaTiO}_3$  薄膜厚为  $1.5\text{-}2\mu\text{m}$ , 然后退火得到钛酸钡的多晶。在  $50\text{-}80^{\circ}\text{C}$  的温度范围内, 钛酸钡 PTC 电阻器电阻值随温度升高而线性增大。

美国的 J.E. Sundeen 等采用有机金属沉积技术 (MOD) 制备的  $\text{Ni-ZrO}_2$  陶瓷薄膜<sup>[9; 10]</sup>, 热敏特性优于 Pt 和 Ni 薄膜, 薄膜厚约  $1\mu\text{m}$ , 基底为硅片。真空环境

下  $750\pm 50^{\circ}\text{C}$  烧结 30min。电阻率  $\rho$  的值 (Ni 含量  $55\pm 10\text{vol.}\%$ ) 为  $2.5\times 10^{-4}\text{-}6.5\times 10^{-2}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ , 温度系数  $\alpha$  呈线性为  $4200\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。电阻率和温度系数的乘积  $\rho\cdot\alpha$  的值  $2.6\times 10^{-7}\text{-}4.4\times 10^{-8}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}/^{\circ}\text{C}$ , 优于 Pt 和 Ni 薄膜热敏电阻器。这种电阻器由于其优越的性能被用于热量计和流量计, 包括低能焦耳加热系统, 高速气流响应系统, 高测辐射热仪和红外辐射仪。

## 2.2 有机高分子 PTC 热敏电阻

近年来有机高分子材料的传感器研究也得到极大发展, 韩国的 Il Woong Kwon 对有机高分子乙烯和苯乙烯 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) 有机薄膜材料特性进行研究。这种有机材料被做成希腊十字架和条状, 在  $30\text{-}70^{\circ}\text{C}$  具有热敏特性<sup>[11]</sup>, 薄膜被镀在氧化处理过的 Si 片表面, 在连接处采用传统的干法刻蚀工艺, 用铬/金来做电极材料, 随着薄膜图层和插入层的层数增加, 温度-电阻特性的灵敏度降低, 温度-电阻特性与层数的增加成反化。在 PEDOT:PSS 厚度为  $60\text{nm}$  时, 薄膜的温度敏感系数最大, 比 Au 和 Pt 制作的薄膜热敏电阻灵敏度要高。

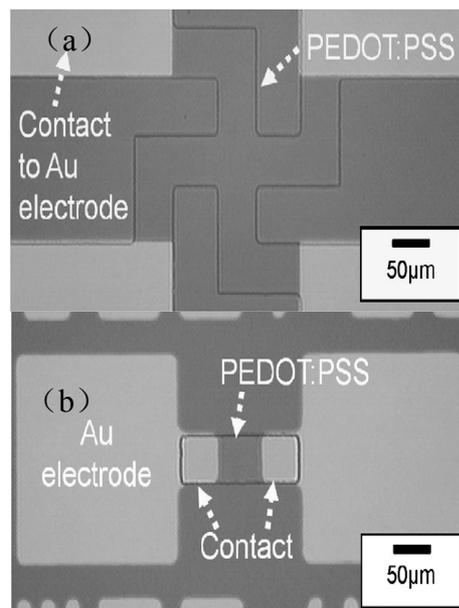


图 2 PEDOT:PSS 制作的电阻器的光学图案

(a) 希腊十字架形 (b) 条状

Figure 2. Optical images of fabricated PEDOT:PSS patterns (a) Greek-cross pattern and (b) bar pattern

### 2.3 氧化物陶瓷NTC薄膜热敏电阻

传统基于块材非金属陶瓷热敏电阻材料的温度传感器在实际的应用中用量最大,测温的机理是利用非金属陶瓷材料的半导体特性,根据其电阻随温度变化呈指数规律变化,制备出灵敏度高、性能稳定的温度传感器。其优点在于温度系数大、灵敏度高、响应快;不足之处在于这些材料由于晶粒间的不完全接触而使得它们的稳定性、重复性差。而基于陶瓷的非金属材料是当今研究的最多的薄膜热敏材料,过渡金属氧化物半导体陶瓷材料热敏电阻,一般是由NiO、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CoO、CuO等过渡族金属氧化物组成,这种薄膜结构由于能够达到平整、致密,所以可得到温度系数大、灵敏度高、响应快,且重复性、稳定性俱佳的,用半导体工艺和MEMS技术加工安装的热敏传感器。

非致冷红外成像技术代表了新型红外成像技术的发展方向,而微测辐射热计为非致冷红外成像的核心部件,用于非致冷红外微测辐射热计的热敏薄膜材料要求有较低的形成温度和较高的电阻温度系数TCR。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>氧化物薄膜的形成温度较低,因而使氧化钒成为非致冷红外焦平面热敏材料较理想的选择<sup>[12]</sup>。此外,氧化钒具有优异的光、电、磁性质,可用于光开关、电开关、磁开关、气敏、热敏传感器、全息存储等方面,已成为敏感材料及元器件的研究热点。

印度的D. Mangalaraj等在室温下,采用激光脉冲(低于1.4J/cm<sup>2</sup>)的方法,在高真空条件下,在玻璃基底上沉积氧化钒薄膜<sup>[13; 14]</sup>,XPS测试显示制备的薄膜材料较之V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>化学剂量比氧原子要少一些,XRD测试显示薄膜为无定形;AFM测试显示表面形貌平滑,温度系数 $\alpha$ 为28000 ppmK<sup>-1</sup>,B值为2623 K。

以Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO、CoO三重组分,采用离子束溅射技术,制作满足电学特性的薄膜热敏材料用来制备红外探测器<sup>[15]</sup>。基底是在硅<100>面上热生长形成的SiO<sub>2</sub>。为使这种薄膜热敏电阻器处在一个隔热的结构里,采用了湿化学微机械方法进行工艺加工。XPS测试显示这种方法制备的薄膜材料元素的化学剂量比与预期要求非常接近,氧原子有少许的偏离。当薄膜材料中的氧化锰含量高,氧化镍含量低时,薄膜的温度常数为3600k,电阻值3×10<sup>7</sup>Ω/sq。当Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>含量低,NiO含量高时,具有中间的温度系数2186k,电阻值5×10<sup>5</sup>Ω/sq。制备的微机械隔热系统,采用SEM观测

其具有孤立的桥式结构。在偏压为10V时,电压-电流曲线呈线性,响应时间为0.53ms。

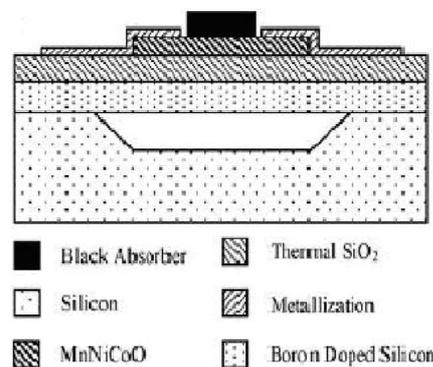


图3 热敏电阻器结构图

Figure 3.. Schematic of the thermistor sensor die

英国以Schmidt R为首的课题组,采用了电子束蒸发、溅射、丝网印刷等镀膜方法,对NTC热敏材料Ni-Mn-O进行了广泛、深入的研究<sup>[1; 16-18]</sup>。电子束蒸发具有工艺简单,但是得到薄膜元素的化学计量比和原始靶材发生变化,采用较低的沉积速率可以控制镀膜厚,并与蒸发几何模型理论相符合,这一理论基于Hertz-Knudsen公式和变型的余弦方程。射频溅射的沉积速率为5-10nm/min,厚度可达到700-800nm;电子束蒸发速率50nm/min,厚度可达1-2mm,丝网印刷达到25mm,这一厚度包括玻璃基底的厚度。这三种不同镀膜方法各有各得优缺点。电子束蒸发最简单,蒸发源的粒度和粒度分布可以任选,蒸发过程不需要特殊气体环境,蒸发速率随电子流大小改变。薄膜的表面光滑,多晶,退火厚薄膜没有多孔现象出现。在RF溅射中,Mn、Ni的化学计量比几乎恒定,表面也很光滑,但是溅射环境需要Ar等离子体,需要氩气和氧气比率恒定,气体流量计和探测器恒定准确。电子束蒸发和溅射的沉积速率低,形成的薄膜一般电阻率在室温下为108Ω。丝网印刷,工艺简单,成本低,化学剂量比恒定,但是形成薄膜电阻多孔,且形状体积较大。

### 2.4 耐高温金刚石薄膜热敏电阻

金刚石薄膜热敏电阻,由于本身特性,适用于超高温温度条件。德国和英国科学家Paul R Chalker, Colin Johnston等做了很多这方面的研究。金刚石薄膜

属于高温结晶，测温范围很广，性能稳定，导热系数高，热容量少，对温度反应快，缺点是黏附性差<sup>[19-22]</sup>。用微波等离子体方法制作了掺硼金刚石薄膜热敏电阻器。该器件的结构由Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基底和2μm厚的掺硼金刚石薄膜组成，并采用了经退火处理的钛/金双金属层制作欧姆接触。结果在室温到600℃范围内获得了欧姆接触、温度响应以及电阻温度系数优良的热敏电阻器。

## 2.5 多功能复合传感器

钙钛矿型半导体陶瓷材料是一种良好的介质材料并具有多种敏感特性，已被广泛研究。其不仅具有PTC特性，研究发现通过不同掺杂也可以得到具有NTC特性的材料。近年，随着电子技术和自动控制技术的迅速发展，传感器的应用日益广泛，传感器的微型化和集成化已成为一个重要的研究课题。作为传感器的支柱，对敏感材料或敏感元件的研究已广泛深入<sup>[23]</sup>。如：对金属氧化物陶瓷的敏感特性研究已十分广泛。目前，寻求一种具有多功能可集成的敏感元件已成为传感器领域关注的焦点。华南理工大学的刘玉荣、李观启等做过深入的研究。其中以硅衬底的ABO<sub>3</sub>薄膜的光、热、湿敏等特性的研究引起了广泛兴趣。这是因为薄膜型传感器的敏感特性不同于相同材料制成的厚膜和体材料型传感器。而且，薄膜传感器更容易与半导体集成电路结合而制成混合集成的功能传感器。BaTiO<sub>3</sub>掺入SrTiO<sub>3</sub>可制造具有正温度系数的热敏电阻器，烧结型SrTiO<sub>3</sub>具有湿敏特性和热敏特性。以硅为衬底的SrTiO<sub>3</sub>淀积膜的湿敏特性已有报道。采用氩离子束溅射的Nb掺杂Sr<sub>0.98</sub>La<sub>0.02</sub>TiO<sub>3</sub>薄膜沉积在SiO<sub>2</sub>/Si基底上，这种薄膜具有光敏和热敏特性<sup>[24]</sup>。

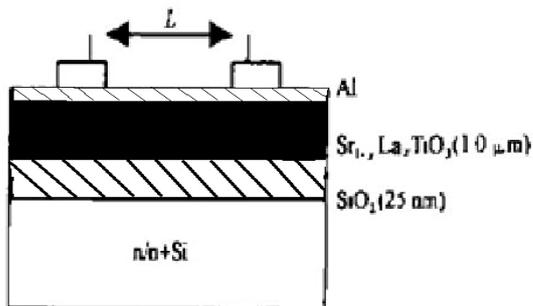


图 4 SrTiO<sub>3</sub>薄膜电阻器剖面图  
Figure 4. Cross section of SrTiO<sub>3</sub> thin film resistor

除对可见光敏感外，从常温到200℃对温度具有负温度系数特性。温度系数为-6.0%℃<sup>-1</sup>在30℃。随着Nb掺杂浓度增大，光电导增大，温度常数减小。对温度敏感的原因在于存在境界缺陷和掺入的杂质。钛酸锶薄膜具有负电阻温度系数，在30℃时其温度系数最高达-2.15%℃<sup>-1</sup>，热敏特性比较明显；薄膜介电常数随外加信号频率的增大而减小，且具有较好的热稳定性。在SiO<sub>2</sub>/Si衬底上制作的SrTiO<sub>3</sub>薄膜热敏电阻器具有较好的应用前景，且便于与周边电路集成，实现多功能集成化。

## 3 结论与展望

随着微机电系统(MEMS)和微系统技术(MST)的发展，需要响应时间短，精度高，工艺重复性好，环境污染小，长期稳定性好的热敏电阻。而薄膜电阻正好解决这一难题。与国外相比，国内薄膜热敏电阻的研究起步较晚，目前还存在一定的差距，温度敏感膜的测温范围、测量精度还有待于进一步提高，性能稳定、测温范围更高、响应时间微秒量级以下的功能薄膜是有待于进一步开展研究的方向；同时，薄膜热敏材料的制备工艺，包括敏感膜与衬底间的绝缘度和附着力，薄膜的强度、耐受性也是研究的重点；热敏薄膜的物理和化学机理、电学特性等方面的理论研究还有很多工作要做。

## References (参考文献)

- [1] Xiujuan Song, Chuanren Yang, Jihua Zhang, et al. Research progress of the thin films for NTC thermistor[J]. *Electronic Components and Materials*, 2008 27(8): 13-15.  
宋秀娟, 杨传仁, 张继华, 等. NTC热敏薄膜的研究进展[J]. *电子元件与材料*. 2008 27(8): 13-15.
- [2] Schmidt R, Basu A, Brinkman A. W. Production of NTCR thermistor devices based on NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+[delta][J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004 24(6): 1233-1236.
- [3] Jinbo Zhu, Jicheng Zhou. The Current Development of the Sensor Film of NTC Thermistor[J]. *Materials Review*, 2006 (11):28-31  
朱金波, 周继承. NTC电阻器热敏功能薄膜材料研究进展[J]. *材料导报*, 2006 (11):28-31
- [4] Hongren Zhou, Xiurong Liu. Resistance Film of Platinum by D.C. Magnetron Sputtering[J]. *Journal of UEST of China*, 2006 (11):28-31  
周鸿仁, 刘秀蓉. 直流磁控溅射铂电阻薄膜[J]. *电子科技大学学报*, 1997 26(6): 662-665.
- [5] Vinayak S, Vyas H. P, Muraleedharan K, et al. Ni-Cr thin film resistor fabrication for GaAs monolithic microwave integrated circuits[J]. *Thin Solid Films*, 2006 514(1-2): 52-57.
- [6] Vinayak S, Vyas H. P, Vankar V. D. Microstructure and electrical characteristics of Ni-Cr thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2007 515(18): 7109-7116.
- [7] Lee C.-Y, Wu G.-W, Hsieh W.-J. Fabrication of micro sensors on a flexible substrate[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*,

- 2008 147(1): 173-176.
- [8] Syrtsov S. R, Shut V. N, Kashevich I. F, et al. Positive temperature coefficient of resistivity in thin films of barium titanate[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 5(2-3): 223-225.
- [9] Sundeen J. E, Buchanan R. C. Electrical properties of nickel-zirconia cermet films for temperature- and flow-sensor applications[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1997 63(1): 33-40.
- [10] Sundeen J. E, Buchanan R. C. Thermal sensor properties of cermet resistor films on silicon substrates[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2001 90(1-2): 118-124.
- [11] Kwon I. W, Son H. J, Kim W. Y, et al. Thermistor behavior of PEDOT:PSS thin film[J]. *Synthetic Metals*, 2009 159(12): 1174-1177.
- [12] Bowu Yan. Study on Thermally Sensitivity Properties of Vanadium Oxide Thin Films[J] *Materials Review*. 2006 (05):15-17  
晏伯武. 氧化钒薄膜热敏特性的研究[J]. *材料导报*, 2006 (05):15-17
- [13] kumar R. T. R, Karunagaran B, Mangalaraj D, et al. Properties of pulsed laser deposited vanadium oxide thin film thermistor[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6(5-6): 375-377.
- [14] Rajendra Kumar R. T, Karunagaran B, Mangalaraj D, et al. Pulsed laser deposited vanadium oxide thin films for uncooled infrared detectors[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2003 107(1): 62-67.
- [15] Karanth S, Sumesh M. A, Shobha V, et al. Infrared detectors based on thin film thermistor of ternary Mn-Ni-Co-O on micro-machined thermal isolation structure[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2009 153(1): 69-75.
- [16] Schmidt R, Parlak M, Brinkman A. W. Control of the thickness distribution of evaporated functional electroceramic NTC thermistor thin films[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008 199(1-3): 412-416.
- [17] Schmidt R, Brinkman A. W. Preparation and characterisation of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001 3(8): 1215-1217.
- [18] Schmidt R, Basu A, Brinkman A. W, et al. An investigation into the surface topology and thickness profile of functional ceramic spinel manganate sputtered, evaporated and screen-printed layers[J]. *Applied Surface Science*, 2006 252(24): 8760-8767.
- [19] Werner M, Schlichting V, Obermeier E. Thermistor based on doped polycrystalline diamond thin films[J]. *Diamond and Related Materials*, 1992 1(5-6): 669-672.
- [20] Bade J. P, Saha S. R, Stoner B. R, et al. Fabrication of diamond thin-film thermistors for high-temperature applications[J]. *Diamond and Related Materials*, 1993 2(5-7): 816-819.
- [21] Chalker P. R. Physical properties of diamond for thermistors and pressure transducers[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2003 Vol.18(No.3 Suppl S):113-116
- [22] Changzhi Gu, Zengsun Jin. Characteristics of Thermal—Sensitive Device Made of Diamond Film[J]. *Journal of Jilin University: Sci Ed*, 1994 (2): 76-78.  
顾长志, 金曾孙. 金刚石薄膜热敏器件特性[J]. *吉林大学自然科学学报*, 1994 (2): 76-78.
- [23] Yurong Liu, Guanqi Li, Meiqian Huang et al. Thermal Sensitivity Characteristics of SrTiO<sub>3</sub> Thin Film on Si Substrate[J]. *Journal Of South China University Of Technology(Natural Science Edition)*, 1994 (2): 76-78.  
刘玉荣, 李观启, 黄美浅, 等. 硅衬底 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜的热敏特性[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2001 29(3): 35-38.
- [24] Liu Y. R, Lai P. T, Li G. Q, et al. Effects of Nb on the photo- and thermal sensing characteristics of Sr<sub>0.98</sub>La<sub>0.02</sub>TiO<sub>3</sub> thin-film resistor[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2004 116(1): 178-182.