

銅 錳 热 敏 电 阻

刘惠周 张世宏

热敏电阻是一种其电阻值随温度变化而剧烈变化的元件。它由半导体材料制成。所以，其电阻值随温度的变化规律是指数律，即

$$R_T = R_{\infty} e^{\frac{B}{T}} \quad (1)$$

式中 T ——绝对温度

R_T ——在温度 $T^{\circ}\text{K}$ 时电阻值

B ——常数，与材料的成份、结构有关。

R_{∞} ——常数，与材料性质、几何形状大小有关。相当于由外推法在 $T = \infty$ 时 R_T 值。我们可引入参量 α 来描述热敏电阻的灵敏度：

$$\alpha = \frac{1}{R_T} \frac{dR_T}{dT}$$

α 称为电阻温度系数。将 (1) 式代入上式得

$$\alpha = -\frac{B}{T^2}$$

热敏电阻的应用基础即为它的 α 值为负而且很大。

我们可将热敏电阻做成不同形状而应用在不同的用途上。

下面将介绍我们做杆状和珠状热敏电阻的一些情况。

杆状热敏电阻

各种电阻温度系数较大的半导体材料均可作为热敏电阻的原料。但一般采用过渡元素〔由原子序 22 (钛) 到 29 (铜)〕的氧化物和这些氧化物的混合物作为原料。它们的特点是半导体特性显著 (电阻温度系数大)，同时在空气中也较稳定。

我们对氧化铜——氧化锰和氧化钴——氧化锰这两种材料进行了一些试验。其中以前者为主。

制造杆状热敏电阻的工艺大致可分七个步骤：1. 配料 2. 压制 3. 热处理 4. 焊接 5. 老化 6. 防护涂层 7. 测量。

1. 配料：若以两种或两种以上氧化物的混合体作为原料时，其间的比例不同会导致高温烧结后的结构不同、电阻值和 α 值不同。所以，当我们改变材料间的比例时可使电阻值与 α 值在某一范围内改变。

我們所采用的原料是： MnO_2 为工业純， CuO 是由化学純 CuSO_4 用 NaOH 沉淀而得， CoO 是由 CoSO_4 用 NaOH 沉淀而得。

称取一定比例的 CuO 、 MnO_2 后（对 CoO 、 MnO_2 一样），將它們混和研細，应混和均匀和顆粒磨得細小，以保証各处的比例均匀和压制时获得較好的机械性能。

在混和方面，我們試驗过用化学沉淀法。即將 CuSO_4 与 MnSO_4 一起用 NaOH 沉淀。这样得到的原料会混和得均匀和顆粒細小。所以它比机械研磨好些。

我們认为，要想获得重复性好的样品，应该采用同一厂号、品質較純的材料。

2. 压制：压制为热敏电阻成型的手段。做杆状热敏电阻我們采用挤压方法。

在压制前，要在已配制好的材料里加入粘結剂，粘結剂可用一般有較大粘性的有机物，其作用是使材料較好成型。但粘結剂不能加得太多，过多会使材料易于熔融，一般以加入4—6%为宜。

为增大材料的可塑性而易于压出，要再加入适量的水或酒精。加水过多会使压制出来样品不結实、粗細不均，而过少則表面不光滑，有裂紋甚至不能压出。只有适量样品才均匀光滑。这种情况对氧化鈷——氧化錳材料尤为显著。

材料中加入粘結剂与水后即可进行压制，我們所用的压力約2頓/平方厘米。压力的大小会影响顆粒間紧密程度，所以压力过小会使样品的电阻值变大，机械牢度变小。

3. 热处理：可分为低温处理与高温燒結。

一、低温处理：i) 放在室温里凉干一天或在 $60^\circ\text{--}70^\circ\text{C}$ 烘干2小时，ii) 然后在 $200^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$ 下烘2小时。

低温处理目的在于使样品內水分和有机物慢慢揮发。否則，加温过快会使水分和有机物蒸发过猛，而使样品产生很多小孔、裂紋甚至断裂。同时，低温处理不好亦会使样品易于熔化。

二、高温燒結：高温燒結可分升温、恒温、降温三个过程：

i) 升温：將样品加热至一定温度。通常是 $1000^\circ\text{--}1100^\circ\text{C}$ 。

ii) 恒温：当温度升至最高时，保持該温度在一段时间內不变，我們一般保温40分钟。在恒温过程里，样品內分子排列被热运动所打乱，与之相应的，样品的体积縮小，机械牢度变强。

iii) 降温：恒温后即将样品冷却。在这过程里样品內原子将按照新的結構重新排列， CuO--MnO_2 在这过程里將变成銅—錳—氧体。

4. 焊接：燒結后就可焊接上引綫。如果引綫与工作体間的接触电阻大，就会使 α 值降低，同时，还可能因接触不良而使热敏电阻不稳定。所以保証良好电接触是很重要的。我們采取了A. B桑杜洛娃提供的良膏配方作为密接剂*，試用結果觉得滿意。

5. 老化：要使热敏电阻性能稳定，必須进行人工老化。人工老化为在 $100^\circ\text{--}120^\circ\text{C}$ 下老化250小时。

6. 防护涂层：潮湿对热敏电阻影响相当大，可使其电阻值改变几倍。所以对热敏电

* 参看A. B桑杜洛娃著半导体工艺学第118頁

阻密封很重要。我們以涂漆作为密封。对漆料要求是防潮性能好、耐温高于 120°C 、产生应力小等等。我們认为高温清漆和环氧树脂都可采用。

7. 測量：本步骤是对热敏电阻的性能进行鉴定。热敏电阻的特性与很多因素有关，但主要的因素有两个：材料成份和燒結条件。

材料成份不同很显著地反映在它的两个基本参量—— α 值与电阻值上不同。

表一：材料成份与 $R_{20^{\circ}\text{C}}$ 、 $\alpha_{20^{\circ}\text{C}}$ 关系

材料比例 CuO : MnO ₂	1 : 9	2 : 8	3 : 7	4 : 6	5 : 5	6 : 4	7 : 3
20 $^{\circ}\text{C}$ 时电阻值 $R_{20^{\circ}\text{C}}$ (千欧姆)	500	100	10	2	2	4	6
20 $^{\circ}\text{C}$ 时温度系数 $\alpha_{20^{\circ}\text{C}}$ (%/度)	-3.4	-3.2	-2.9	-2.8	-2.8	-2.9	-3.1
$B = -\alpha T^2$ (度)	2900	2800	2500	2400	2400	2500	2700

表一列出了各种比例不同的CuO—MnO₂的 $R_{20^{\circ}\text{C}}$ 与 $\alpha_{20^{\circ}\text{C}}$ 。表中比例数是重量比，其数据是在燒結温度为 1050°C 左右条件下给出的平均值，个别样品的数据可因工艺条件不同而有相当大出入。从表一可看出5 : 5的 $R_{20^{\circ}\text{C}}$ 与 $\alpha_{20^{\circ}\text{C}}$ 值最小。

表二： $R_{20^{\circ}\text{C}}$ 、 $\alpha_{20^{\circ}\text{C}}$ 与燒結温度关系

CuO : MnO ₂	2 : 8		3 : 7		4 : 6		5 : 5		6 : 4		7 : 3	
燒結温度	800 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	1004 $^{\circ}\text{C}$
$R_{20^{\circ}\text{C}}$ (千欧姆)	110	100	55	19	30	9	14	4.5	28	8.5	150	45
$\alpha_{20^{\circ}\text{C}}$ (%/度)	-3.2	-3.2	-3.0	-2.9	-3.0	-2.9	-2.9	-2.8	-3.0	-2.9	-2.9	-2.9
B (度)	2800	2800	2600	2500	2600	2500	2500	2400	2600	2500	2500	2500

材料比例不同不仅影响了它的 $R_{20^{\circ}\text{C}}$ 与 $\alpha_{20^{\circ}\text{C}}$ ，而且，在燒結后其体积收縮率和顏色亦不同。收縮率以5 : 5为最大，其机械性能亦較好。其顏色按CuO的减少由灰黑色（带有一些金属光泽）到带紅再到全黑。

表二给出了在燒結温度为 800°C 和 1000°C 时各种比例的 $R_{20^{\circ}\text{C}}$ 与 $\alpha_{20^{\circ}\text{C}}$ 。一般來說，燒結温度增大，其电阻值减小，而其 α 值变化不大。

图1给出了电阻温度曲线，若我們画成 $\ln R - \frac{1}{T}$ 的关系（图2、3），就可以看

出它能很好符合 $R_T = R_{\infty} e^{\frac{B}{T}}$ 关系，其斜率等于 B 值。

图4给出了它們的伏安曲线。

氧化鈷——氧化錳热敏电阻的电阻温度曲线在图5和图6示出。

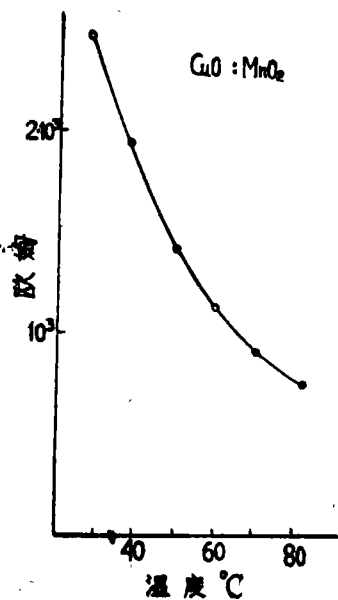
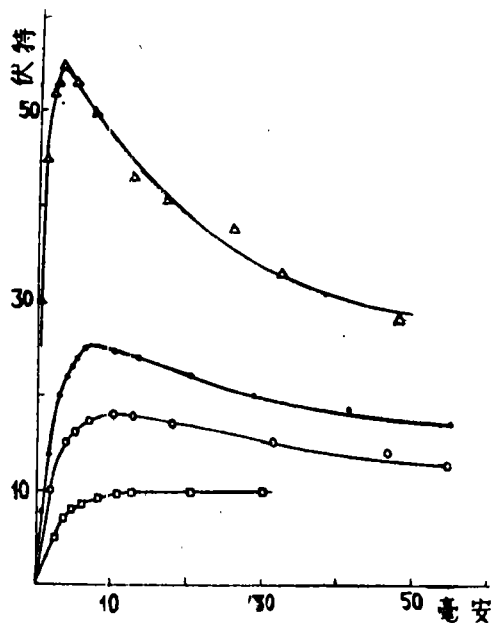


图1：銅錳熱敏電阻的電阻——溫度曲線



(a) 1:9 (b) 3:7 (c) 5:5 (d) 7:3
CuO:MnO₂

图4：銅錳熱敏電阻的伏安曲線。
在30°C、靜態空氣中測量。

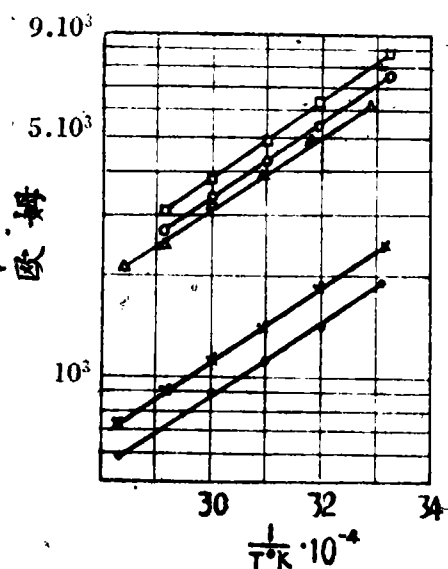


图2

(b) 3:7, (x) 4:6, (c) 5:5
(d) 6:4, (Δ) 7:3 CuO:MnO₂

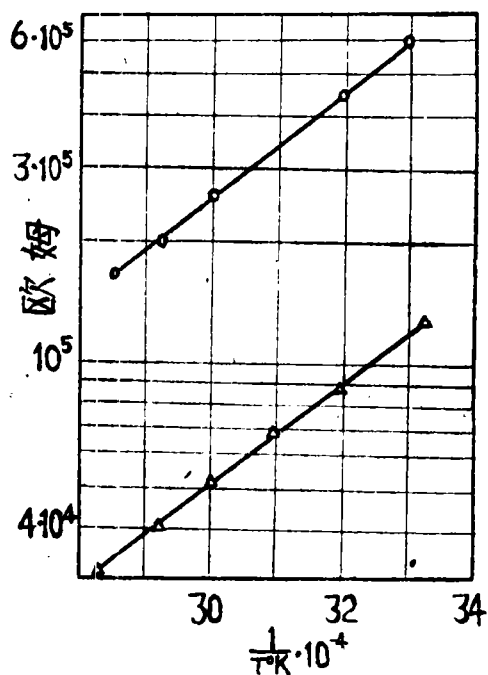


图3

(o) 1:9, (Δ) 2:8
CuO:MnO₂

图2、3：銅錳熱敏電阻的電阻——絕對溫度倒數曲線

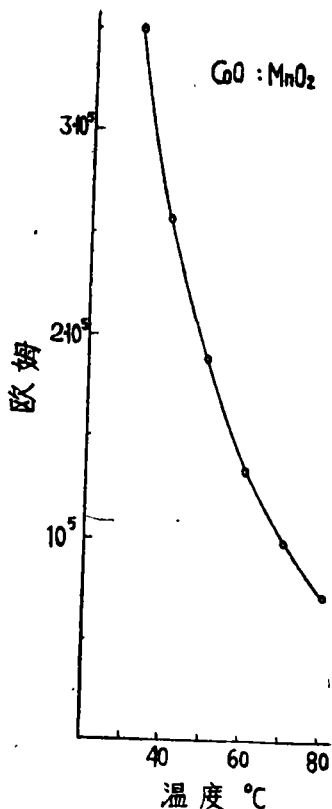


图 5: 鈷錳熱敏電阻的電阻——溫度曲線

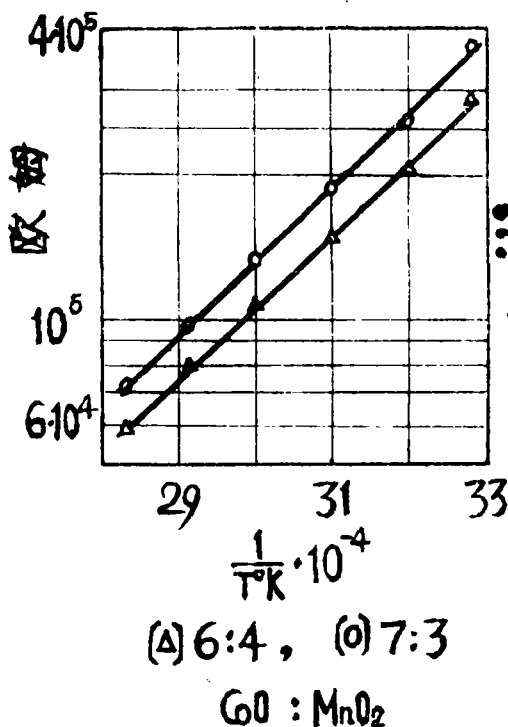


图 6: 鈷錳熱敏電阻的電阻——絕對溫度倒數曲線。

珠狀熱敏電阻

當我們要求熱敏電阻的體積小、熱慣性小時，宜於將熱敏電阻做成珠狀。點狀測溫熱敏電阻和測高頻輻射功率熱敏電阻一般就是做成珠狀的。前者做成單側引綫，後者做成雙側引綫，如圖 7 所示。

其工藝如下：

1. 配料：稱出一定比例的氧化銅—氧化錳（譬如 $\text{CuO} : \text{MnO}_2$ 的重量比為 4—6），將它們混和研細，再加水成為漿狀。（這裡不需要加粘結劑）

2. 將白金絲牢固於杜美絲一端上，然後塗上配料，在酒精燈上燒便成。燒時要注意，移入和移出火焰時都應緩慢進行。

3. 安裝：i) 點狀測溫熱敏電阻：將工作體固定於一直徑約 3 mm 的、一端拉成尖端的玻璃管內，尖端處玻璃應很

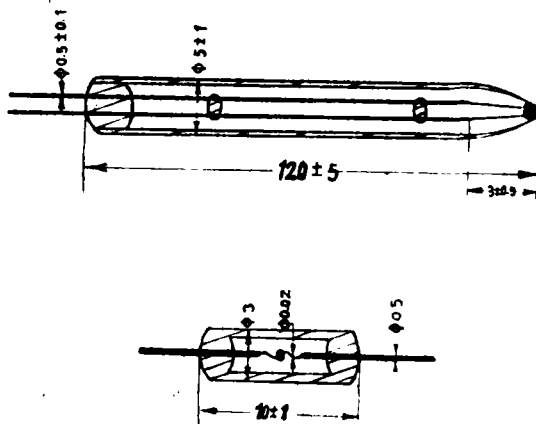


图 7 (上) 點狀測溫熱敏電阻 (下) 測高頻輻射功率熱敏電阻。圖中尺度單位：毫米

薄，并使小球刚好位于頂端，以减少其热慣性。

ii) 測高频輻射功率热敏电阻：要提高本热敏电阻的灵敏度除去选取 α 值大的材料外，其結構亦要注意。对結構要求是和外界的热交換尽量减小。所以，小球应放置于高度真空中。

4. 老化：要获得性能稳定，就需进行深度老化。

5. 測量：点状测温热敏电阻：其特性与杆状热敏电阻差不多， $R_{20^{\circ}\text{C}}$ 約1—50千欧， α 值約—3.2%/度左右。

測高频輻射功率热敏电阻工作我們还做得很少，对其性能研究很不够。图8給出它的伏—安曲綫。

結語：个别热敏电阻的性能很不稳定，变化很大，据我們估計可能三个因素：i) 引綫接触不良ii) 工作体的裂紋所致iii) 防护涂层不好

到现在我們的工作仍是很粗糙，尤其完全没有涉及导电机构方面的研究。所以本文只是作为前一阶段工作的工艺总结。今后应进一步进行细致的工作。

热敏电阻的广泛应用，在我国，尤其华南地区，亦是一个有意义的课题。

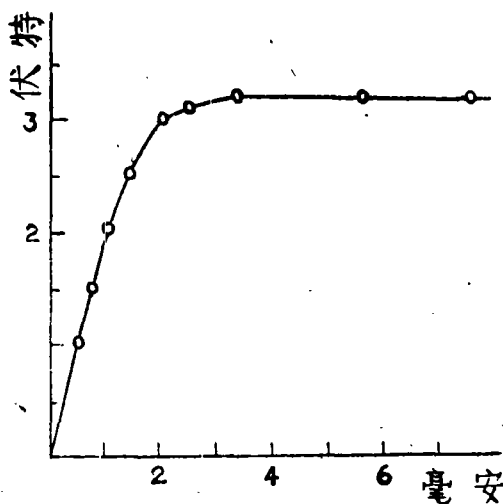


图8：測高频輻射功率热敏电阻的伏安曲綫。

CU-MN THERMISTOR

Liu Hui-chou Chang Shih-hung

ABSTRACT

Thermistor is a device made of some semiconducting materials, of which the resistance varies sensitively with the temperature. Such a device has been widely applied in self-control installations.

This paper is a technological summary of the work done for preparing Cu-Mn thermistor in our semiconductor manufactory; the situation and experience of our present work are also introduced.