

影响NiCr薄膜电阻器TCR与长期 稳定性的主要因素

电子工业部第二十研究所 赵志海

引言

利用真空淀积技术制作金属膜电阻器已有三十年历史。三十年来，尽管作了大量的研究与探索，但至今广泛用来制作精密薄膜电阻器的材料，仍然只有二种：NiCr和Ta基。NiCr膜可以得到很低的温度系数（TCR），Ta基膜的稳定性（ $\Delta R/R$ ）很好。目前，在精密薄膜电阻制作上，美、日以Ta基为主，西欧则广泛应用NiCr材料。国内很多单位用NiCr薄膜作电阻器网络，而Ta基精密电阻的应用实例很少，这大概是因为NiCr薄膜工艺简单，而性能又较好的缘故吧。

精密薄膜电阻器的主要要求是低的TCR、良好的长期稳定性（即 $\Delta R/R$ 要小）和材料具有利于小型化的高电阻率。

以NiCr为原材料的主要问题是薄膜参数的重复性。因为，这种薄膜参数与合金成分、淀积气氛、淀积参数、基片材料与基片温度密切相关，只有十分小心控制，才能达到预期的重复性。本文主要根据国外近年来的报道及我们的一些粗浅经验，论述影响NiCr薄膜电阻器TCR、 $\Delta R/R$ 的主要因素。

一、影响NiCr电阻器膜TCR的主要因素

影响NiCr薄膜电阻器TCR的主要因素有：淀积膜合金的Ni/Cr比、基片温度、膜中Au的含量、膜厚，以及蒸发速率和气氛、退火气氛、基片的热膨胀系数等。

1. 膜中Ni/Cr比

一般采用Ni/Cr = 80/20的NiCr电阻丝材作源材，但是，不同的冶炼厂家，甚至同一个厂、不同的冶炼批次，NiCr中含杂质（Si、Cu、Al、Fe等）并不相同，而在冶炼上，只要符合标准⁽¹⁾（杂质含量低于某一数值），就是合格的产品。但正是这些杂质，导致了膜电阻器TCR很大的差别⁽²⁾。因此，为了得到良好的重复性，NiCr原材料必须采用电子级纯度。

标称为80/20的Ni/Cr丝材，在蒸发时，由于分馏作用，所得的膜成分与蒸发工艺密切相关。根据文献⁽¹⁾研究，NiCr中的含Cr量对TCR影响极大。图1是康宁7059玻璃基片上试验时得到的TCR与Ni成分的关系。试验发现，含Ni量在30~50%时，TCR最低。这一结论被文献⁽⁴⁾所证实，即含Cr

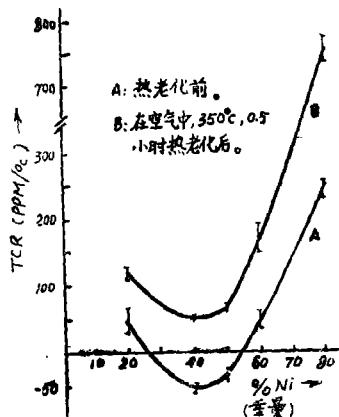


图1 NiCr成分对TCR的影响

量在50~70%范围内变化时，TCR几乎不变。

2. Au含量对TCR的影响⁽⁴⁾

图2示出了膜中Au含量对NiCr膜TCR的影响。图中NiCr总量恒定(31毫克)*曲线仅反映改变Au含量时对TCR的影响(基片为Al₂O₃，基片温度150°C)，含Au量增加到20%以前，TCR的变化缓慢，而后，随Au含量的增加，TCR迅速减小，并向负方向增大。图3示出了膜中Au含量与薄层电阻ρ_t的关系曲线。从曲线中看到，当NiCr含量恒定(31MG)时，ρ_t随膜中含Au量的增加而增加。

Au可用共蒸掺入，也可用先蒸NiCr后蒸Au，然后通过300°C以上退火扩入。以前者为好，后者不易控制。

3. 基片温度的影响

不同的基片温度对TCR的影响，存在着很宽的变化范围(见图4、5)。图4是无Au时的情况，图5是含35%Au的情况。图6是加Au和不同基片温度对TCR的影响，显然，在其它条件相同时，降低基片温度(150°C)和提高Au含量(<40%)，都可使TCR降低。文献⁽⁵⁾与我们的实践也发

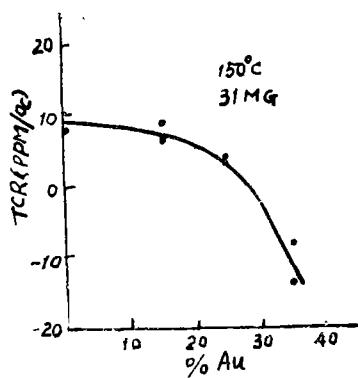


图2 Au含量对TCR的影响

现，降低蒸发时微晶玻璃基片的温度也使TCR减小，不过，由于其它沉积参数的变动，往往分散性较大。

4. 膜层厚度的影响

图7、8示出了膜厚(以基片上的沉积量表示)对TCR和薄层电阻的影响(基片温度150°C，膜中含25%Au)，从图中看到，TCR与薄层电阻强烈地依赖于厚度，膜层厚度增加，薄层电阻和TCR将迅速下降。图7是文献⁽⁴⁾的试验结果，与许多文献资料的结论相反，然而，我们认为，富Cr的(Cr/Ni=60/40)NiCr电阻膜中，由

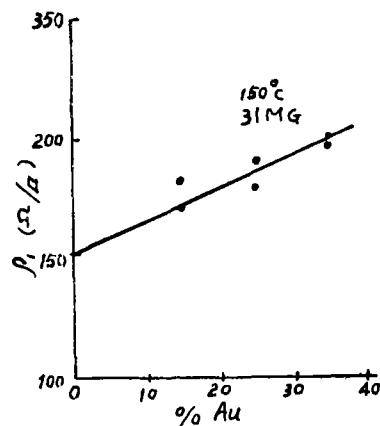


图3 Au含量对薄层电阻的影响

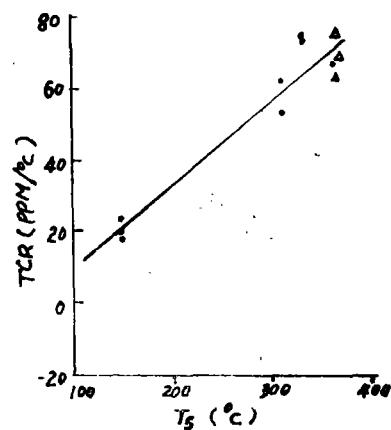


图4 无Au时基片温度的影响

*以基片上的沉积量表示。

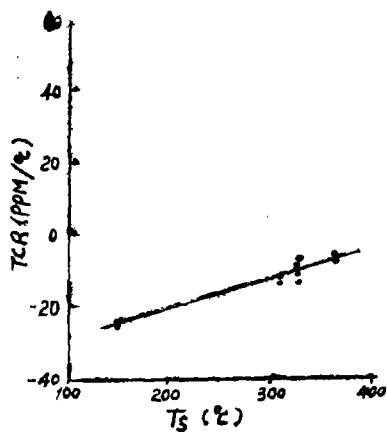


图 5 加35% Au时基片温度的影响

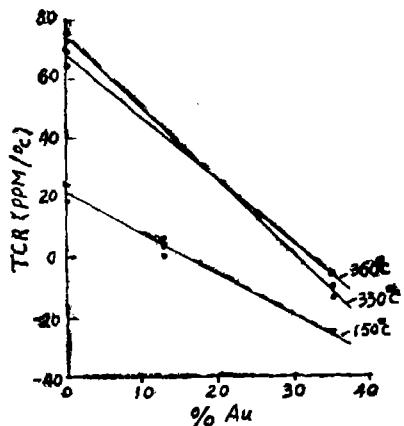


图 6 加Au和基片温度的影响

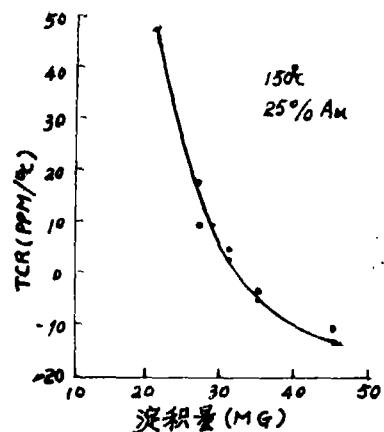


图 7 厚度对TCR的影响

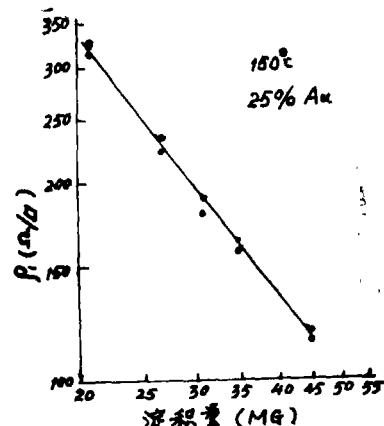


图 8 厚度对薄层电阻的影响

于Cr的强氧化性，使膜中金属晶粒间存在着半导体相，从而在中等厚度的薄膜（一百至几百埃）观察到了TCR的反常特性。

图9示出了不含Au时厚度对TCR的影响。图2~9中的曲线（直线）关系，均采用99.6% Al₂O₃基片，源材Ni/Cr=40/60，由高纯NiCr制成丝材，闪蒸（快速蒸发）。

5. 蒸发速率与蒸发气氛的影响

图10示出了蒸发速率对电阻率与TCR的影响。从图中看到，快速蒸发使电阻率下降，TCR增加。这是因为在蒸发气氛中，总存在残余的H₂O、O₂、N₂等杂质，NiCr膜中的Cr跟氧有很强的亲合力，形成的氧化

铬对膜的结构性能以及电性能（TCR、电阻率以及稳定性）有影响。根据文献^[7]指出，薄膜的非金属性增强，使薄膜的TCR呈现负的特性，而块状NiCr的TCR具有较大的正值（≈150PPM/°C）*，因此，快速蒸发显然使膜中Cr的氧化物减少，从而使膜的TCR正向上升；反之，使膜中氧化物增多，TCR减小。膜中氧化物增多，膜电阻率上升，因此，快速蒸发使电阻率下降，这种解释仅在其它条件不变的情况下才适用。在很高的真

*文献[19]认为标准块状NiCr的TCR
≈110 PPM/°C

则TCR明显增加,见图1)。

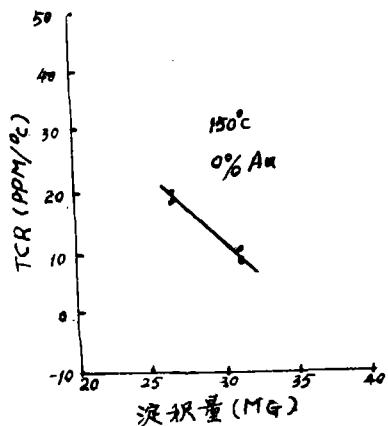


图9 不含Au时厚度对TCR的影响

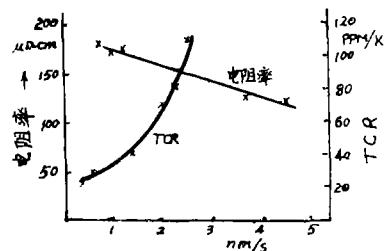


图10 蒸发速率对TCR和电阻率的影响

空下(压力 $< 1 \times 10^{-6}$ 托),有些文献⁽⁴⁾认为蒸发速率对TCR影响不大。

6. 退火气氛的影响

图11示出了350°C退火时氧分压和退火时间对TCR的影响。从图中曲线看出,退火时间增长,TCR向正方向迅速增加。这是因为退火使膜层结构变得紧实,晶粒长大,并消除了膜层中部分缺陷,减小应力等。当氧分压增大时(从 5×10^{-7} 托增大至 1×10^{-6} 托),则在膜中可能生成的氧化物增多,从而使TCR向正向增大,速度减慢。图中看到,采用 $8 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ 托能得到接近于零的温度系数。

图12,A示出了在高真空中退火时,使TCR显著增加;B是在空气中退火,使增加的TCR因形成 Cr_2O_3 而降低(富Ni的膜),

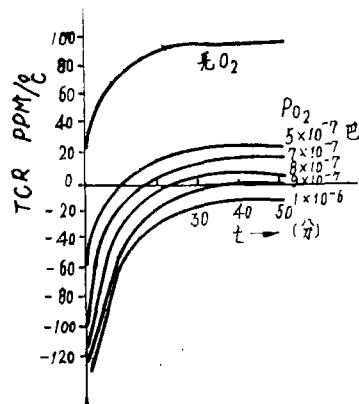


图11 氧分压和移定化处理对TCR的影响

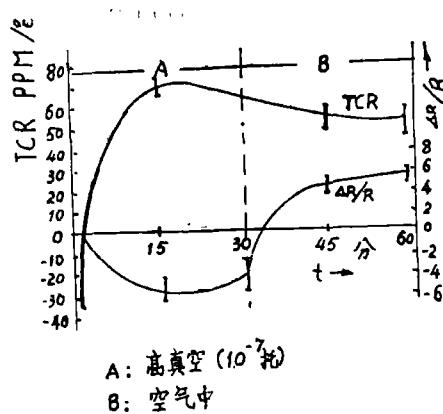


图12 350°C热处理时TCR和电阻率的变化

7. 基片热膨胀的影响

根据HALL推出公式:

$$C = \frac{3}{2} - \frac{V_f + (1 + 2V_f)r}{1 - V_f} \quad (1)$$

$$\Delta TCR = TCR_2 - TCR_1 = C(\beta_{s2} - \beta_{s1}) \quad (2)$$

式中, β_{s1} 和 β_{s2} 是两种不同基片的温度膨胀系数, V_f ——膜材的泊松比, r ——恒定温度时,由于某个量(薄膜电阻的长、宽、厚)改变时电阻率的变化。

文献⁽⁸⁾则利用实验测出常数C, 从而求出温度膨胀系数不同的基片材料, 对同种膜材料的TCR亦不同。因此, 对Al₂O₃与玻璃基片所测得的NiCr的TCR(即使表面光洁度一样)也是不同的。

基片热胀系数 β_s 对电阻膜温度系数TCR_t的影响, 可用(3)式来描述⁽¹⁰⁾:

$$TCR_t = TCR + 1.4(\beta_s - \beta_t) \quad (3)$$

式中: TCR——与膜同纯度、同种材料的块状电阻的温度系数;

β_t ——膜电阻的热胀系数。

从公式(3)看到, 对NiCr薄膜电阻(与膜同成分缺陷相同的块状TCR一般为正值)来说, 可以通过选用小的 β_s 和大的 β_t 来调节TCR_t, 但是, β_s 、 β_t 不要相差太大, 以避免膜与基片热胀失配而影响膜的长期稳定性, 所以, 最好选用 β_s 略小于 β_t 的基片材料。

根据上述对影响TCR诸因素的讨论, 要得到最小的TCR值可选用下述工艺: Ni/Cr比为40/60(电子纯)的源材, 其淀积量为32毫克, 膜中含25%Au(即相应于方电阻180Ω/0), 基片温度150°C, 淀积真空度 1×10^{-6} 托, 蒸发速率90A⁰/分, 可以得到TCR接近于零的膜电阻。⁽⁴⁾但实际工艺中, 为减小膜的热应力, 基片温度一般选用300°C左右, 这时, 可以用提高含Au量来降低TCR。

二、影响NiCr电阻稳定性的因素

影响NiCr电阻器稳定性的因素, 除了Ni/Cr电阻材料本身之外, 还有接触端头、互连、基片、设计布排、密封与环境等。

1. 成分的影响

图13示出了在350°C、0.5小时稳定化处理时, NiCr成分对电阻变化的影响。当含Ni量在40~50%时, $\Delta R/R$ 最小, 即稳定性最好。

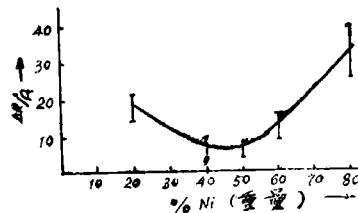


图13 350°C, 0.5小时稳定化处理时NiCr成分对电阻变化的影响

2. 薄膜与块体的比较

薄膜与块体金属相比, 其结构不完整、缺陷多, 以及含有一些与淀积气氛相关的杂质化合物(如氧化物、氮化物等), 除此之外, 薄膜还有二个接触界面(膜与基片, 膜与空气或保护层)等, 因此, 其长期稳定性($\Delta R/R$)一般比块体金属(如丝材)差得多。图14⁽⁸⁾是不同工艺条件制得的NiCr薄膜与块体NiCr, 在125°C无负载老化试验时, $\Delta R/R$ 与时间的关系曲线。显然, 块体电阻的稳定性好得多。

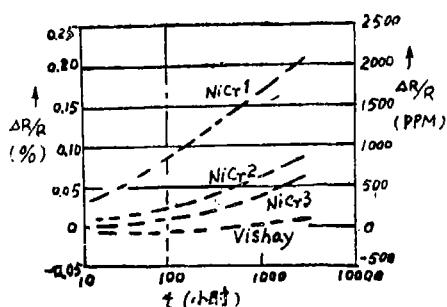


图14 在125°C无负载时, 三种不同工艺条件制得的NiCr膜和10KΩ的Vishay电阻器的电阻漂移。

注: 此图引自文献[3], 指三种不同工艺得到的NiCr膜层。

NiCr薄膜电阻器在125°C、无载1000小时试验时, $\Delta R/R$ 约在0.5~0.05%之间^(10, 11)。为了提高NiCr薄膜电阻器的长

期稳定性，需要300°C，半小时以上保温退火，或180°C、24小时退火。

3.退火温度与气氛

退火温度与气氛的选择必须考虑：

(1) 改善膜的结构，使其变得更加致密，因为越致密，膜的稳定性越好。据报导，为了提高重复性，一般以快速蒸发表为好，这样会使膜结构产生更多的缺陷，淀积后的退火就更加必要。

(2) 尽量使TCR变化到最小值，或者使电阻网络跟踪温度系数最小。

(3) 要考虑与薄膜接触部分在退火时的作用，如互扩散影响、氧化反应或降低可焊性等。

退火规程可按接触端头材料作选择：

(1) 对Au系接触材料，包括Ti/Pd/Au、Mo/Au、Ni/Au等，采用300~350°C，空气中退火。如果退火温度提高，则Pd、Mo、Ni对Au、Cr互扩散的阻挡作用减弱。

(2) 对Cu系接触材料，包括以焊料复盖的Cu/Fe/Cu、Ti/Cu/Ni/Au等，在空气中退火温度必须低于250°C，也有建议150°C、48小时退火的⁽⁹⁾。

在真空中高温(300~350°C)退火，显然有利于消除淀积时产生的缺陷，有利于膜晶粒生长，但电阻率将降低，TCR将增加。在空气中退火，就能弥补真空中的不足。

4.接触材料的影响

对精密电阻器系统，为保证欧姆接触，必须认真选用接触材料。当前比较成熟的接触材料是Au，因为Au的稳定性好、电阻率低、可焊性好。随着退火或长期老化的研究，发现Au、Cr互扩(特别是在300°C以上退火)，使接触电阻增加，因此，在NiCr与Au之间需要增加阻挡层，如Ni、Pd、Mo⁽¹²⁾、Pt、W、Ti/W等。

文献⁽¹²⁾指出，对Cr/Au与Mo/Au界面，在300°C、6小时加热，利用俄歇电子

分光仪得到了两种膜层的分布：对Cr/Au，离界面100毫微米处Au含量为90% (原子量)，而Mo/Au，则离界面2.7毫微米处已达99.9% Au (原子量)，说明Mo能有效地阻挡Cr、Au互扩散。

近年来，为了降低耗Au量，除了在工艺上以镀代蒸提高利用率外，还用贱金属Cu、Ni、Ag、Al等，代替Au作混合电路中的导体和接触端头。已经研究的几种复合材料有：Ti/Pd/Cu/Ni/Au⁽¹³⁾、NiCr/Cu/Pd/Au⁽¹⁴⁾、Ti/Cu/Ni/Au⁽¹⁵⁾、Cu/Ni/Au⁽¹⁶⁾和Cu/Fe/Cu⁽¹⁷⁾。Cu作接触材料必须注意氧化，因此，前几种复合材料都用Au作表面层来防止氧化。

接触材料是近几年来研究较为活跃的领域。

5.基片材料的影响

用作NiCr薄膜基片的材料很多，如：玻璃(康宁7059、微晶玻璃)、氧化铝、以SiO₂作绝缘层的硅片、搪瓷钢、兰宝石、聚酰亚胺等，但目前用得最多的仍是氧化铝陶瓷基片和康宁7059玻璃基片。这两种基片跟NiCr薄膜有良好的粘附性(氧化物基片跟易于生成氧化物的金属Cr粘附性好)。玻璃基片的优点是，烧结精度可达10⁻⁶英寸⁽²⁾，易于制成精密电阻和薄膜电容。应其抗碱金属离子迁移性能差，从而使薄膜电阻器长期稳定性变差。导热性差。使电路密度和功率受到限制。

文献⁽¹⁸⁾报道，允许功率与NiCr膜的宽度和方阻有关(见图15、16)。因为膜电阻总存在缺陷或弱斑，它们使膜的横截面减小，而对宽度小厚度薄的电阻器膜条，缺陷的横截面与电阻膜条的横截面之比增大，使有效导电截面减小，从而使允许功率减小，这一点在设计版图时必须加以考虑。

因为玻璃的化学稳定性差，易与典型的薄膜工艺中使用的许多腐蚀剂、清洗剂起化

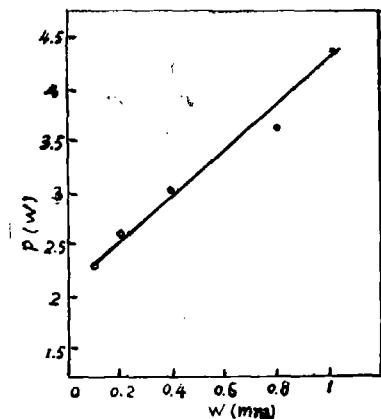


图15 敞开的电路的允许功率与电阻膜宽度的关系（实验值）。

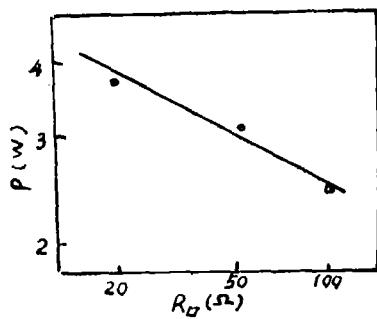


图16 敞开的电路的允许功率与薄膜电阻的关系。

学作用。例如，微晶玻璃经 NiCr 膜刻蚀 ($H_2O:SeSO_4:HNO_3 = 10:1:2$) 后，表面光洁度受到损伤，不经抛光重用，将使方阻显著增大。玻璃机械强度差，热压焊时，易因急热而使基片开裂。氧化铝陶瓷则有优越的强度和热导率，抗离子迁移，耐化学性强，能耐热冲击等，但要注意表面光洁度与表面缺陷。目前，采用高氧化铝 (99.5% Al_2O_3) 基片，表面质量烧结精度可达 4×10^{-6} 英寸，适宜于制作精密电阻器。这样，在高氧化铝基片上，可以制成更稳定的电阻器，实现高密度、高功率电路。这就是

高 Al_2O_3 基片目前在国外应用得最广泛的原因。

6. 环境的影响

由于 NiCr 中 Cr 的氧化性较强，因此，在潮湿和温度较高的环境下，电阻器膜是不稳定的，为此，需要采用保护层。对保护层的要求：

(1) 绝缘性要好，这样就减小了并联效应。

(2) 与 NiCr 膜有良好的粘附性。

(3) 保护层致密而又不跟 NiCr 膜起任何化学反应。

(4) 有良好的耐热、耐寒性，化学稳定性良好，能抗酸碱盐及潮湿等。

目前，一般采用蒸发或溅射的 SiO 和 SiO_2 ，也有采用树脂涂复或防漆内涂作保护层的。

本文经我所工艺副总工程师涂延林同志审阅，在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] J.ROLKE "Nichrome Thin Film Technology and Its Application," *Electrocompon.Sci. & Technol.* Vol 9 (1981), PP51—57
- [2] W.Class and G.T.Murray, "Materials Control for the Manufacture of Thin-Film Hybrid Circuits" Vol 18, No.5 PP34-41 1975.译文见公安部科技情报所编“电子应用技术”1982年第二期P69-89.
- [3] G.Zinsmeister "Materials and Applications for Thin Films in Hybrid Microelectronics," *Electrocompon.Sci. & Technol.* Vol.b(1980), PP209-214
- [4] Ronald A.Thiel and Edward H. Maurer, "TCR Control of Ni/cr Resistors," *IEEE CHMT-2(1979)*

- №4, PP 467-475
- [5] 郑开甲、徐爱卿, “微电子学动态” 1973 №3-4, P1
- [6] YB253-64
- [7] 曲喜新, “钽基电阻薄膜的进展,” 电子元件与材料, 1982, №1, P3
- [8] H.Helms and A.Scheite. Thin Solid Films vol78(1981), L49-L53
- [9] R.K.NAHAR, V.K.KHANNA and B.R.MARATHE, “Contact Resistance Characteristics of The Low Cost Cu/Ni-cr Thin Film Resistor System,” Thin Solid Films, vol.78 (1981), №2, PP/47-152
- [10] See e.g. D.o.Spiller and j.Griess- ing proc. Europ. Hybrid Microelec. Conf. (1977); ISHM-Deutschland e. V. Munehen 40
- [11] L.Groth, Solid State Technol. vol 20(1977) №3, P45
- [12] J.M.K. Horwood “Molybdenum-Gold Conductors for Nickel Chromium Alloy Thin Film,” Proc. of The Technical programme of INTERNE-
- PCON U.K'80 International Electronic packaging and production Conferences, Brighton England, 14-16, Oct. 1980, P268.
- [13] R.W.Berry, Proc. Int. Conf. on Thin and Thick Film Technology Augsberg, 1977. VDE, Berlin, P. 7
- [14] J.S.Fisher and P.M.Hall, proc. IEEE, V01.59(1971). P1418
- [15] J.M.Morabito, J.H.Thomsas and N. G.Lesh, IEEE Trans. parts, Hybrids and packag, Vol 11(1975), P253
- [16] L.G.Feinstei and R.J.pagano. IEE-E Trans, Components, Hybrids Manuf Technol. Vol. 3(1980), P134
- [17] G.Kriiger, Thin Solid Films, Vol 12 (1972), P325
- [18] T.Berlicki and E.prociow, “Allowable power in Nicr Film Resistors” Electrocompon.Sci. & Technol. Vol9(1982) P209
- [19] Robert W.Berry, Peter M.Hall, Murray, T.Harris “薄膜工艺”, 科学出版社 1972 P193

欢迎订阅《电子科学技术》

《电子科学技术》是中国电子学会主办的综合性中级技术刊物, 内容丰富、栏目众多, 面向经济建设, 注重实际应用。

《电子科学技术》的读者对象是广大科技工作者, 大专院校师生、管理干部、技术工人及电子爱好者等。

《电子科学技术》报道电子科学技术的发展情况, 交流国内国民经济各部门应用电子科学技术的经验, 普及电子技术基础知识。辟有专题、讲座、电路集锦、高校通讯、电子科技外语、经验点滴、问与答、科技简讯、集思广益等栏目。重点报道微型计算机和集成电路的应用, 同时兼顾广播电视和音响技术方面的内容。

《电子科学技术》为月刊, 16开本、48页, 国内外公开发行。国内代号 2—890, 国外代号M—187, 每月10日出版。1985年定价0.40元, 全国各地邮局均可订阅。