

# 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<sup>(1)</sup>(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<sup>(2)</sup>。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<sup>(1)</sup>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<sup>(4)</sup>所证实, 即含Cr

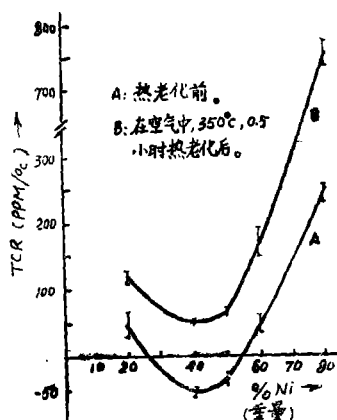


图1 NiCr成分对TCR的影响

量在50~70%范围中变化时,TCR几乎不变。

## 2.金含量对TCR的影响<sup>(4)</sup>

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 $Al_2O_3$ ,基片温度 $150^{\circ}C$ ),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 $\rho_1$ 的关系曲线。从曲线中看到,当NiCr含量恒定(31MG)时, $\rho_1$ 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 $300^{\circ}C$ 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( $150^{\circ}C$ )和提高Au含量( $<40\%$ ),都可使TCR降低。文献<sup>(5)</sup>与我们的实践也发

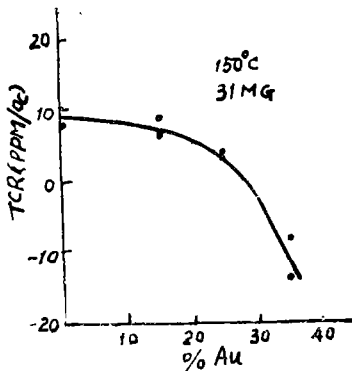


图2 Au含量对TCR的影响

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

## 4.膜层厚度的影响

图7、8示出了膜厚(以基片上的淀积量表示)对TCR和薄层电阻的影响(基片温度 $150^{\circ}C$ ,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<sup>(4)</sup>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

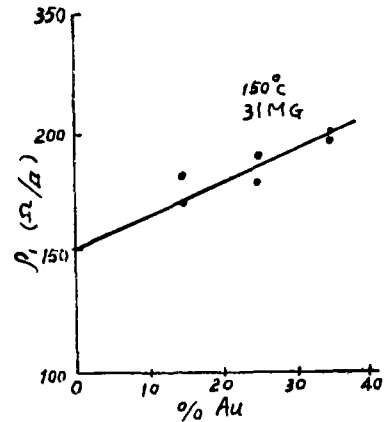


图3 Au含量对薄层电阻的影响

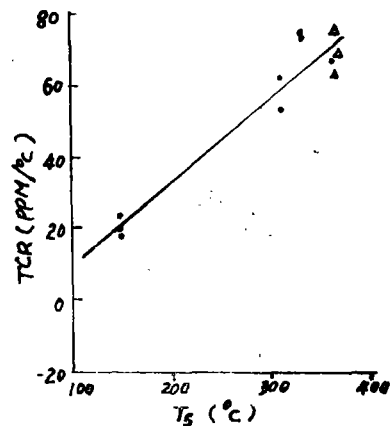


图4 无Au时基片温度的影响

\*以基片上的淀积量表示。

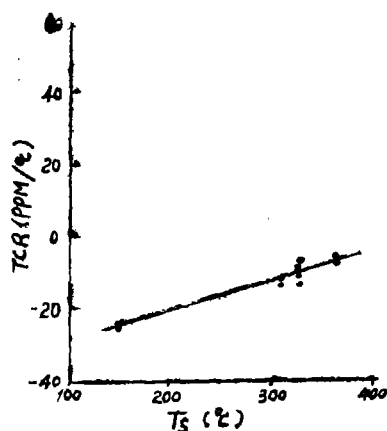


图5 加35% Au时基片温度的影响

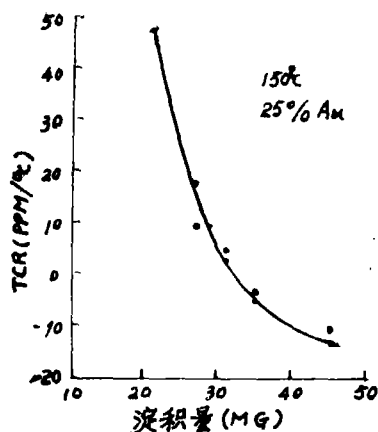


图7 厚度对TCR的影响

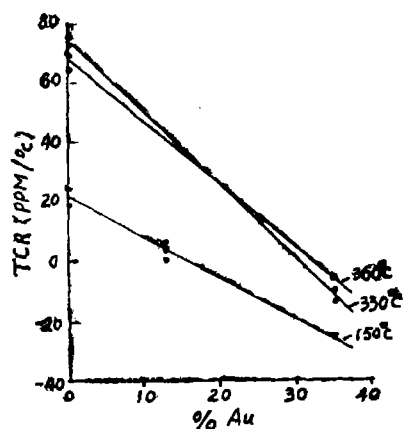


图6 加Au和基片温度的影响

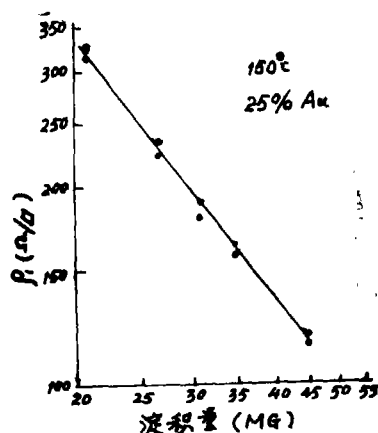


图8 厚度对薄层电阻的影响

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%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>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<sup>(7)</sup>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  
~110PPM/°C

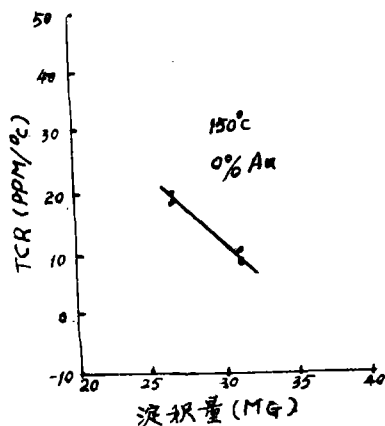


图9 不含Au时厚度对TCR的影响

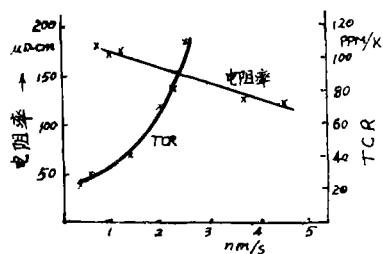


图10 蒸发速率对TCR和电阻率的影响

空下 (压力  $< 1 \times 10^{-6}$  托), 有些文献<sup>(4)</sup>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  $5 \times 10^{-7}$  托增大至  $1 \times 10^{-6}$  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 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 而降低 (富Ni的膜,

则TCR明显增加, 见图1)。

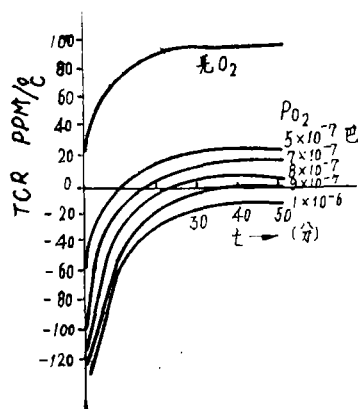


图11 氧分压和移定化处理对TCR的影响

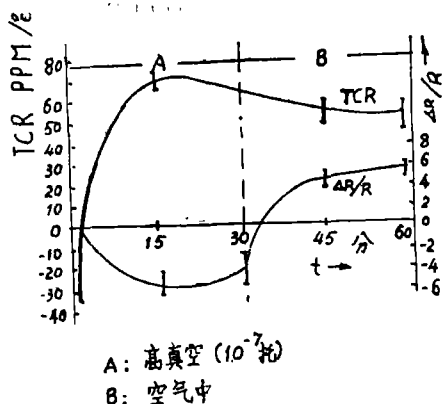


图12 350°C热处理时TCR和电阻率的变化

## 7. 基片热膨胀的影响

根据HALL推出公式:

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

$$\Delta TCR = TCR_2 - TCR_1 = C(\beta_{.2} - \beta_{.1}) \dots\dots\dots (2)$$

式中,  $\beta_{.1}$  和  $\beta_{.2}$  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<sup>(8)</sup>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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\beta_s$ 对电阻膜温度系数 $\text{TCR}_f$ 的影响, 可用(3)式来描述<sup>(10)</sup>:

$$\text{TCR}_f = \text{TCR} + 1.4(\beta_s - \beta_f)$$

..... (3)

式中: TCR——与膜同纯度、同种材料的块状电阻的温度系数;

$\beta_f$ ——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 $\beta_s$ 和大的 $\beta_f$ 来调节 $\text{TCR}_f$ , 但是,  $\beta_s$ 、 $\beta_f$ 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 $\beta_s$ 略小于 $\beta_f$ 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 $180\Omega/\square$ ), 基片温度 $150^\circ\text{C}$ , 淀积真空度 $1 \times 10^{-6}$ 托, 蒸发速率 $90\text{Å}/\text{分}$ , 可以得到TCR接近于零的膜电阻。<sup>(4)</sup>但实际工艺中, 为减小膜的热应力, 基片温度一般选用 $300^\circ\text{C}$ 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 $350^\circ\text{C}$ 、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。

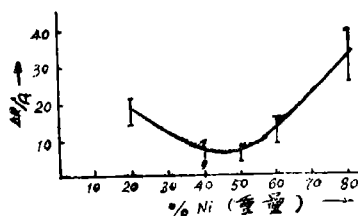


图13  $350^\circ\text{C}$ 、0.5小时稳定化处理时 NiCr成分对电阻变化的影响

### 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<sup>(8)</sup>是不同工艺条件制得的NiCr薄膜与块体NiCr, 在 $125^\circ\text{C}$ 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。

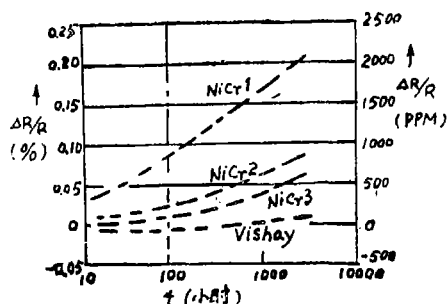


图14 在 $125^\circ\text{C}$ 无负载时, 三种不同工艺条件制得的NiCr膜和10K $\Omega$ 的ViShay电阻器的电阻漂移、

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 $125^\circ\text{C}$ 、无载1000小时试验时,  $\Delta R/R$ 约在0.5~0.05%之间<sup>(10,11)</sup>。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。据报道,为了提高重复性,一般以快速蒸发为好,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TiPdAu、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<sup>(9)</sup>。

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<sup>(12)</sup>、Pt、W、Ti/W等。

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

分光仪得到了二种膜层的分布: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<sup>(13)</sup>、NiCr/Cu/Pd/Au<sup>(14)</sup>、Ti/Cu/Ni/Au<sup>(15)</sup>、Cu/Ni/Au<sup>(16)</sup>和Cu/Fe/Cu<sup>(17)</sup>。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SiO<sub>2</sub>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<sup>-6</sup>英寸<sup>(2)</sup>,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<sup>(18)</sup>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

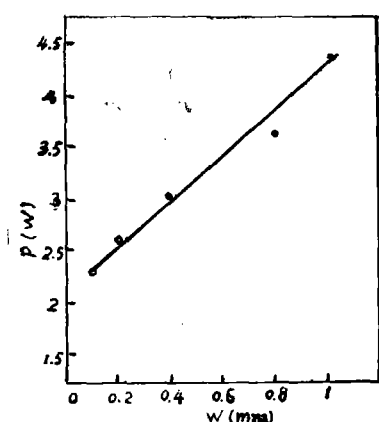


图15 敞开的电路的允许功率与电阻膜宽度的关系（实验值）。

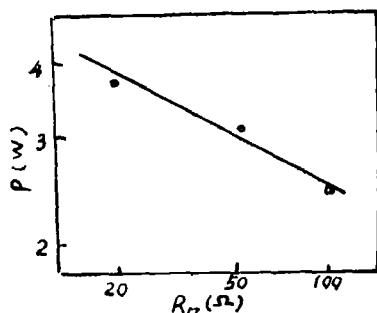


图16 敞开的电路的允许功率与薄膜电阻的关系。

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  $4 \times 10^{-6}$  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<sub>2</sub>，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, PP467-475

[5] 郑开甲、徐爱卿,“微电子学动态”1973  
№3-4, P1

[6] YB253-64

[7] 曲喜新,“钼基电阻薄膜的进展,”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 Resista-  
nce 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 “Molybdenium-Go-  
ld Conductors for Nickel Chromi-  
um Alloy Thin Film,” Proc.of The  
Technical programme of INTERNE-

PCON U.K'80 International Electr-  
onic packaging and production Con-  
ferences,Brighton England,14-16,  
Oct.1980,P268.

[13] R.W.Berry,Proc.Int.Conf.on Thin  
and Thick Film Technology Augs-  
berg,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.Feinstein 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,“Allow-  
able power in Nicr Film Resistors”  
Electrocompon.Sci. & Technol.  
Vol9(1982)P209

[19] Robert W,Berry,Peter M.Hall, M-  
urray,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。