

一种能有效降低 NiCr 薄膜 TCR 的工艺

电子工业部43研究所 姜贵云 吴成倚 王 梓

中国科技大学 季明荣 吴建新



【摘要】利用固相扩散的原理,我们试验出了一种能有效降低 NiCr 薄膜电阻 TCR 的新工艺——蒸发-扩散法。

采用蒸发-扩散法工艺制作了一种 TCR 优于 $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ($-55 \sim 125^\circ\text{C}$) 的改性 NiCr 薄膜电阻,其性能达到了 MIL-83401C 中 H 级的要求。

采用转靶 X 射线衍射仪,测得改性 NiCr 薄膜为一种无序多晶结构。采用 XPS (光电子能谱) 和 AES (俄歇电子能谱) 法对改性的 NiCr 薄膜进行了微观研究,发现 Au 在 NiCr 薄膜中进行了深度扩散。随着 Au 的扩散, NiCr 薄膜的电阻率提高,而温度系数 (TCR) 明显下降,从而提高了 NiCr 薄膜电阻器的稳定性和可靠性。

一、前 言

现在,混合集成电路在电子技术中获得了广泛的应用。随之而来的是:对混合集成电路中的膜式电阻器在高精度、高稳定性、高可靠性方面也提出了越来越严格的要求。

NiCr 薄膜,目前仍然是薄膜混合集成电路中应用得最多的电阻材料之一。因此,对 NiCr 薄膜的深入研究一直是人们较为关注的课题之一。长期以来,人们一直在致力于降低 NiCr 薄膜电阻器的温度系数 TCR。

早期的研究工作着重在于改变成膜时的工艺参数,从而调整 NiCr 薄膜中各组分的比例,以达到降低其 TCR 的目的。这种工作是有成效的,使得 NiCr 薄膜电阻器的 TCR 降到了 $\pm 50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 左右。但要继续降低,特别是要使 TCR 下降至 $10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下,单纯用调整工艺参数的方法,看来是相当困难的,必须另辟途径,方能奏效。

70年代中期,发展了一种掺杂工艺。即是以 NiCr 为本底,向其掺入少量的杂质,如 Al、Au、Si 等,制作成改性的 NiCr 薄膜,结果使 NiCr 薄膜电阻器的 TCR 得到了明显的改善。

如:1979年,文献〔1〕的作者,在蒸发 NiCr 时加入适量的 Au,二者进行蒸发,得到了 TCR 优于 $10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 的 NiCr 薄膜电阻器。1980年,日本报导了在 NiCr 合金靶上嵌入 Al 金属,采用磁控溅射工艺,也获得了 TCR 优于 $10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 的 NiCr 薄膜。1983年文献〔3〕的作者则是在蒸发 NiCr 时加入适量的 Al,同样获得了满意的结果。

看来,采用掺杂工艺,制作改性的 NiCr 薄膜,是一条能明显降低 NiCr 薄膜 TCR 的有效途径。

我们工作的基本出发点与上述报导相同,也是采用掺杂方法,但其工艺却与上述报导不同。我们考虑,采用溅射工艺,掺杂

靶的制作困难, 价格昂贵。如采用共蒸发工艺, 则由于诸成分蒸气压相差甚远, 在蒸发过程中必然发生分馏现象, 而这种分馏现象又十分敏感地受工艺参数制约, 因而难于控制, 重复性较差。

我们利用固相扩散原理, 采用蒸发-扩散法, 对NiCr薄膜进行掺杂, 以改善NiCr薄膜电阻器的TCR。

试验结果证明, 采用此工艺制作的NiCr薄膜电阻器其TCR明显改善, 得到了TCR优于 $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 的改性NiCr薄膜, 且重复性好。

为了证实蒸发-扩散法的掺杂效果, 用光电子能谱仪和俄歇电子能谱仪对蒸发-扩散法制作的改性NiCr薄膜进行了实验研究。

二、试验过程

(一) 样品制备

设备: 瑞士产BA-500高真空镀膜机。

材料: $\phi 0.4 \text{ mm}$ NiCr合金丝, 成份为Ni/Cr = 80/20;

$\phi 0.4 \text{ mm}$ Au丝 纯度99.99%;

基片: 国产微晶玻璃。

工艺流程: 基片清洗、材料清洗→蒸发NiCr, 蒸发Au(一次抽真空, 完成二项蒸发)→光刻→热处理→性能测试。

为比较掺Au后, 对电阻性能的影响, 采用一般的NiCr薄膜电阻蒸发工艺制备不掺Au的NiCr薄膜。

(二) 检测及分析方法

1. 用高精密的电阻测试仪, 测试薄膜电阻的电性能。

2. 采用转靶X射线衍射仪, 从 $0^\circ \rightarrow 180^\circ$ 转靶分析改性NiCr薄膜的金相结构。

3. 采用离子溅射剖析方法, 采用XPS(光电子能谱)法和AES(俄歇能谱)法, 从薄膜的表面开始, 向里层, 逐层分析每层中的Ni、Cr、Au含量的分布情况。

(三) 所用检测及分析仪表

电阻电性能测试: 美国产192型精密万用表, 其精度为0.01%。

金相分析: 日本产理光转靶X射线衍射仪

XPS和AES测试: 英国产ESCALAB MK-1型光电子能谱仪和俄歇电子能谱仪
膜厚测量: 日本产M-100型埃表

三、试验结果

(一) 改性NiCr薄膜电阻性能

我们采用蒸发-扩散法工艺研制生产了近2000只电阻网络(阻值分别为5 k Ω 、50 k Ω 、100 k Ω , 8位等值网络。阻值绝对精度为0.1%), 从中随机抽取210只样品送电子工业部第五研究所进行性能试验。测试结果: $\text{TCR} < \pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ($-55 \sim 125^\circ\text{C}$), 70 $^\circ\text{C}$ 满负荷寿命试验1900 h, $\Delta R/R < \pm 0.5\%$ 。

(二) 微观分析结果

1. 采用转靶X射线衍射仪测得改性NiCr薄膜的金相结构如图1所示。显示出其金相结构为一种无序多晶状态。

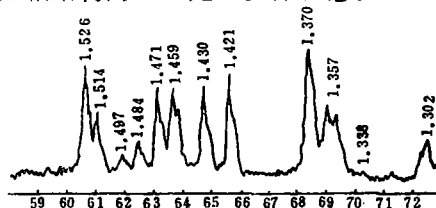


图1 改性NiCr薄膜的金相结构
(转靶射线仪电压40kV, 电流150mA)

2. 采用深度剖析法, 用XPS法。测得的改性NiCr薄膜中Ni、Cr、O、Au随薄膜厚度的分布信息如图2所示。

从图2看出, 薄膜中明显有Au存在, 而且已经扩散到薄膜的里层。在不同厚度上, 其Ni、Cr、O、Au的分布是不均匀的。其中Au的分布规律是, 薄膜表层Au含量最高, 向里层逐渐递减, 基本符合固相扩散的规律。由于O₂的存在, 使得薄膜中一部分Cr变成了Cr₂O₃。

3. 在改性NiCr薄膜中, 由于有O₂存

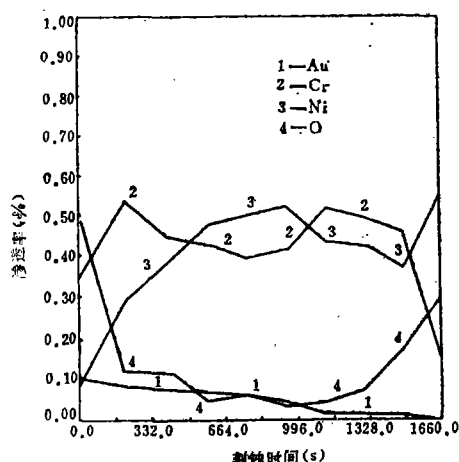


图2 Ni、Cr、O、Au 随薄膜厚度的分布

在,有相当一部分Cr被氧化变成了 Cr_2O_3 ,其结果表现在Cr的结合能峰值发生移动,测量分析结果示于图3。

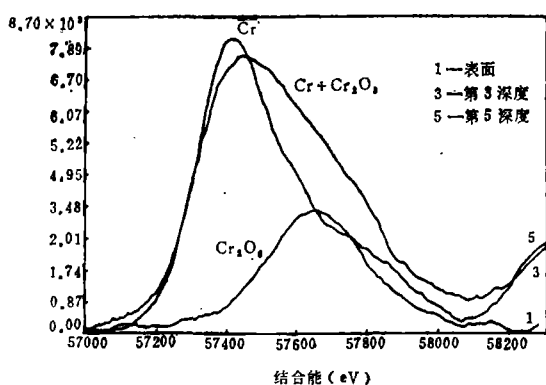


图3 用XIS方法测得的Cr结合能变化情况

四、结果讨论

(一) 关于改性NiCr薄膜金相结构的讨论

金相结构分析结果表明,在我们的工艺条件下获得的NiCr薄膜为一种无序的多晶体结构。

从金属的蒸发理论得知: 熔点在 $600\sim 1900\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的金属蒸发成膜, 当膜层很薄时, 是一种无定向的子晶粒组成。随着膜厚的增加, 其晶粒尺寸增大, 但无择优取向。

经查, NiCr合金熔点为 $1320\text{ }^\circ\text{C}$, 单质

Ni熔点为 $1450\text{ }^\circ\text{C}$, 单质Cr的熔点为 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 。可以看出, 无论是NiCr合金体, 还是单质Ni、Cr, 其熔点均在 $600\sim 1900\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 按上述理论, 其蒸发成膜时, 应该是一种无序的多晶体结构。

从图3中看出, 蒸发的NiCr薄膜中, 在不同厚度上, Ni、Cr成分是各不相同的。整个NiCr薄膜中, Ni、Cr成分比偏离了其原始成分比。在我们的工艺条件下, NiCr薄膜中 $\text{Ni/Cr} = 49.3/48.3$, 显然偏离了其原始成分比($\text{Ni/Cr} = 80/20$)。这是由于Ni、Cr的饱和蒸汽压不同且相差甚远之故。在蒸发成膜时, 将发生“分馏现象”。NiCr合金蒸发成膜时, 实质上是Ni、Cr单独蒸发的成分居多, 而且在整个蒸发过程中的不同时刻, 蒸发出来的Ni、Cr多少是各不相同的, 因此造成了在不同厚度上Ni、Cr成分各不相同; 且成膜后, 整个薄膜中Ni与Cr之比偏离了原始组份比。

由我们分析的结果得知, 在我们的工艺条件下获得的NiCr薄膜是一种无序的多晶薄膜。这种多晶薄膜由于晶界多, 缺陷多, 这些特点都将十分有利于Au在其间进行固相扩散。同时无序多晶膜的特点是电阻率高而其TCR低, 这亦是我们所欢迎的。

(二) 关于蒸发-扩散法可以实现向NiCr薄膜中固相扩金的讨论

从微观分析结果我们得知, 采用蒸发-扩散法工艺获得的NiCr薄膜中, 明显的掺入了Au(见图2)。薄膜中Au含量约占2.4%。

众所周知, 二种金属(或金属-半导体)相接触时, 在其接触的界面上将发生固相扩散。这种扩散, 在块体材料系统将是一种漫长的过程。要加速它的进程, 必须有足够高的温度。而在蒸发薄膜中, 由于存在大量的缺陷, 其薄膜的厚度又常常可以和扩散长度相比拟。所以, 蒸发薄膜系统中, 固相扩散可以比块体材料大许多倍, 而且在低温下

即可进行。

文献〔4〕的作者在研究了大量的薄膜系统的固相扩散现象后指出：在薄膜系统中，特别是在多晶薄膜系统中，由于存在大量的晶粒间界，沿晶粒间界的扩散要比晶格扩散快几个数量级。如前所述，在我们的工艺条件下所获得的 NiCr 薄膜正是一种无序多晶结构，其缺陷多，晶粒间界多，恰恰为 Au 向其里边扩散创造了一种极为有利的环境。

文献〔4〕的作者还指出：薄膜的成核过程和新晶粒的生成，或者是已有晶粒的增大，都会帮助一种薄膜的原子向另一种薄膜中渗透。蒸发-扩散法正是利用了这一作用，一次抽真空完成二次蒸发，NiCr 薄膜和 Au 薄膜双方都是处在成核过程和新晶粒的生长增大过程，从而加速其相互渗透，使 Au 向 NiCr 中进行深度扩散。

几位研究过 Au-Cr 薄膜系统扩散现象的学者指出〔4〕：在 Cr 薄膜上 Au 的扩散，晶粒间界扩散起着重要作用。而表面 Cr 的氧化则成为 Au 向 Cr 中扩散的助推力。我们的微观分析中得出：在 NiCr 薄膜中，Cr 大多数以一种 Cr_2O_3 形式存在，正是由于此种 Cr 的氧化，更加速了 Au 向 NiCr 薄膜中的固相扩散。

综上所述，我们认为，采用蒸发-扩散法可以达到向 NiCr 薄膜中掺金的目的。微观分析的结果也证实了 Au 在 NiCr 薄膜中存在着固相扩散。我们在文献〔4〕中，可以找到 NiCr-Au 薄膜系统中 Au 向 NiCr 中固相扩散的例子。

（三）关于掺金后，改性 NiCr 薄膜电阻率上升而 TCR 下降的讨论

为了比较掺金后，对 NiCr 薄膜电阻性能的影响，我们设计了一组对比试验。即采用与蒸发-扩散法蒸发 NiCr 薄膜时完全相同的工艺单独蒸发 NiCr 薄膜，然后在相同的工艺条件下进行光刻和热处理，二者性能进行对比，试验数据如下表所示。

参数名称	方阻 (Ω/\square)	TCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	膜厚 (nm)
掺金前	130	40~50	46~60
掺金后	200~300	<10	45~50

从上表可以看出：掺金后的改性 NiCr 薄膜，其方电阻增大，而 TCR 却明显下降，这与文献〔1〕报导的结果基本一致。我们认为，改性 NiCr 薄膜其特性的变化不能用膜厚的变化来加以说明，因为膜厚的微小变化，不足以引起方电阻和 TCR 如此大的变化。

关于掺杂后，可以改变改性 NiCr 薄膜的方电阻和 TCR 的机理，目前尚未看到有专文讨论。下面我们提出几点粗浅看法，供讨论研究。

1. 由于 Au 向 NiCr 薄膜中扩散，增加了 NiCr 多晶薄膜的晶粒间界，引起界面电阻增加，因而使改性的 NiCr 薄膜的方电阻增加。

由于界面处是一种氧化物，具有半导体性质，其 TCR 为负，即是说界面电阻的 TCR 是负值，正好可以与 NiCr 电阻的正 TCR 相补偿，因而使改性 NiCr 薄膜的 TCR 下降。

2. NiCr 薄膜中，Cr 一部分与 Ni 形成合金，另一部分则与 O 形成了一种 Cr-O 相，生成了 Cr_2O_3 （见图 3）。由于 Au 的固相扩散，增加了界面，从而增加了 Cr 的氧化，使更多的 Cr 生成了 Cr_2O_3 。如前所述， Cr_2O_3 的形成又可促进 Au 的扩散。二者互为因果，互相促进。 Cr_2O_3 是一种半导体性质的物质，其电阻率高而 TCR 为负值，因而使得掺 Au 后改性 NiCr 薄膜的方电阻增加而 TCR 下降。

3. Ni 和 Cr 均为过渡性元素，其特点是具有不满的 d 带。电子态为 Cr: $3d^5 4s$, Ni: $3d^8 4d^2$ ，它们的 d 带中电子全占满应该是 $3d^{10}$ ，所以在 NiCr 中，d 带是不满的，存在着“正空穴”。

Cr_2O_3 也是一种 P 型半导体，其导电机理也是空穴导电。Au 是一种双电性物质，

氮气氛烧成的厚膜浆料

混合集成电路用厚膜浆料分为导体浆料、电阻浆料、绝缘浆料、介质浆料及保护用玻璃浆料几大类。以往这些浆料几乎都是在空气气氛中烧成的，其方法是：在基板上进行丝网印刷后，通过燃烧使构成浆料的有机成份作为 CO_2 及 H_2O 而挥发掉；经过烧成，金属、金属氧化物、玻璃等无机成份与基板之间化学结合和机械结合，得到所需的电路图形。

常用的导体浆料有Ag系、Au系，考虑到经济合算，一般大多采用Ag系。但Ag浆料的迁移问题以及焊接适应性不怎么理想，

对此虽可用Pd-Ag系浆料得以弥补，然而Pd氧化后会影响焊接润湿性及导电率。有鉴于此，人们考虑到使用Cu浆料，因为它具有理想的作为导体浆料应有的特性。下面列举Cu导体的优点：

- (1) 具有理想的导电性；
- (2) 具有理想的焊接润湿性；
- (3) 具有理想的耐焊接性能；
- (4) 可以在导电膜上印刷、烧成；
- (5) 经济合算等。

各种厚膜的方阻值比较见图1。

但Cu导体也有不足之处，那就是非要

朱伟军译自《电子材料》(日)，1986，No.5，伍大志校。

在p半导体中，它是一种受主杂质。它的负电性为 -2.4 eV ，对空穴有很强的静电吸引作用，成为“空穴”的一种有效复合中心，因而掺Au后改性的NiCr薄膜的电阻率 ρ 提高，而TCR下降。

五、结 束 语

从一系列的微观分析结果得知：采用蒸发-扩散法工艺制作的改性NiCr薄膜中，Au向NiCr薄膜中进行了深度扩散。这与文献〔4〕中有关报导基本一致。

由于向NiCr中掺Au的结果，使得改性NiCr薄膜的方电阻增大而TCR明显降低。从理论上讲，这种工艺可以控制向NiCr薄膜中掺Au的量来达到控制其TCR的目的。该工艺的重复性较好，简单易行。

参加该项工作的还有陆惠芳、边新之、齐锦兰等同志。金相结构分析图承中国科大结构中心周贵恩副教授提供，特此致谢。

主要参考文献

- 〔1〕TCR Control of Ni/Cr Resistors, IEEE Transactions on components, CHMT-2, No.4, december, 1979.
- 〔2〕National Technical Repovt, Vol.26, No.2, 283~291, 1983.
- 〔3〕Properties of evaporated Ni-Cr film with an Aluminium content about 50%, Thin Solid Films, Vol.23 (1985)
- 〔4〕J.M. 波特等，薄膜的相互扩散和反应
- 〔5〕费昆、韩汝琦，半导体物理基础

【作者简介】

姜贵云工程师毕业于华中工学院无线电元件与材料专业，中国电子学会会员，中国仪器仪表学会会员，现在北京半导体器件一厂工作。从事过微型组件、混合集成电路、传感器技术的研究工作，擅长于薄膜混合集成技术，研制成功的新产品用于几项国防重点工程。在国内外刊物及学术会议上发表“金属氧化物钝化材料对金属膜电阻器性能的影响”(37届ECC会议论文集)等文章。“一种能有效降低NiCr薄膜TCR的工艺”一文在电子学会混合集成电路专业第五届学术会议上获得大会优秀论文奖。