

碱性溶液环境中 CrSi(Ni, Al) 电阻薄膜的电学稳定性及劣化机理

张玉勤¹, 董显平², 吴建生², 蒋业华³, 周 荣³

- (1. 昆明理工大学 云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明 650093;
2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030;
3. 昆明理工大学 机电工程学院, 昆明 650093)

摘要: 研究磁控溅射法制备的 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 电阻薄膜在模拟的碱性环境(NaOH 溶液)中, 介质溶液浓度和温度对薄膜电学稳定性的影响及其机理。结果表明: 经热处理后呈纳米晶结构的 2 种薄膜在低温低浓度的碱性溶液中具有较好的电学稳定性和耐腐蚀性能, 但是, 随着溶液浓度和温度的增大其电学稳定性和耐腐蚀性能急剧下降, 特别是在高温高浓度的碱性溶液中薄膜在很短时间就出现性能劣化现象; 2 种薄膜在低温低浓度的碱性溶液中能够迅速地在膜层表面形成稳定的钝化保护层, 从而有效地抑制溶液离子对薄膜内层的进一步腐蚀; 而在高温或高浓度的碱性溶液中薄膜表面难以形成稳定的钝化保护层。

关键词: CrSi(Ni, Al); 电阻薄膜; 碱性环境; 电学稳定性; 腐蚀行为; 劣化机理

中图分类号: TM 241.1; TG 172.6

文献标识码: A

Electrical stability and degradation mechanism of CrSi(Ni, Al) resistive films in alkaline aqueous environments

ZHANG Yu-qin¹, DONG Xian-ping², WU Jian-sheng², JIANG Ye-hua³, ZHOU Rong³

- (1. Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China;
3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Influence of solution concentration and temperature of the medium on electrical properties stability and degradation mechanism of magnetron sputtered Cr-Si-Ni and Cr-Si-Ni-Al resistive films were investigated in simulated alkaline environments. The results reveal that the nanocrystalline Cr-Si-Ni and Cr-Si-Ni-Al films in lower temperature and solution concentration of alkaline solutions have better electrical properties stability and corrosion properties. However, with increasing solution concentration and temperature of the medium solutions, the electrical properties stability and corrosion properties of the two types of films are decreased steeply. Especially, the degradation of the films can be observed in very short time in higher temperature and solution concentration of the alkaline solutions. The surface of the two types of films can form a dense and stable passive protective layer in lower temperature and solution concentration of alkaline solutions, and that the formed passive layer exhibits a good corrosion inhibition effects. Nevertheless, in higher temperature or solution concentration of the alkaline solutions, the formation of stable passive layer is very difficulty.

Key words: CrSi(Ni, Al); resistive film; alkaline environment; electrical stability; corrosion behavior; degradation mechanism

近年来, 随着薄膜材料的不断开发和各类薄膜器件的推广应用, 功能薄膜材料的服役行为与失效现象引起了越来越多的关注^[1-3]。Cr-Si 系硅化物薄膜由于具有较高的片层电阻、较小的电阻温度系数 (Temperature coefficient of resistance, TCR) 以及良好的热稳定性, 作为精密电阻薄膜材料被广泛应用于集成电路和微电子器件中^[4-6]。另外, Cr-Si 薄膜也应用于一些光电探测器、热电传感器、低温探测器、平板显示器、发热元器件以及作为保护涂层应用在微电子器件中^[7-8]。在实际应用过程中, Cr-Si 系薄膜元器件有时需要在一些比较苛刻的环境中使用, 例如高温或低温环境、潮湿水汽环境、不同气候环境及化学工业环境。尽管在使用过程中 Cr-Si 薄膜元器件表面有良好的封装保护, 但是当元器件暴露在一些腐蚀环境中时(例如碱性、酸性、海洋或工业环境等), 由于环境介质中的离子具有很强的腐蚀穿透能力, 薄膜的表面结构和电性能仍然会因腐蚀而发生改变。腐蚀严重时, 会导致薄膜元器件出现性能劣化或失效现象。因此, 研究功能薄膜材料在不同环境介质中的电学稳定性和劣化机理, 对延长微电子设备的寿命以及发展适合的保护涂层具有重要意义。

本文作者采用磁控溅射方法制备 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 电阻薄膜, 研究热处理后的 2 种薄膜在模拟的碱性环境(NaOH 溶液)中, 介质溶液浓度和温度对薄膜电学稳定性的影响, 进一步分析薄膜的腐蚀行为与劣化机理。

1 实验

采用真空熔炼结合精密铸造法制备 $\text{Cr}_{17}\text{Si}_{80}\text{Ni}_3$ 和 $\text{Cr}_{16}\text{Si}_{74}\text{Ni}_3\text{Al}_7$ 合金靶材, 利用 MOS-9090 型磁控溅射仪在 Al_2O_3 基底上制备薄膜样品, 制备工艺参数如表 1 所示。经 EMPA 多点分析, Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 溅射薄膜的平均化学成分(摩尔分数)分别为: Cr 22.93%, Si 73.03%和 Ni 4.04%; Cr 22.56%, Si 65.57%, Ni 3.16%和 Al 8.72%。由于选择溅射方式, 溅射薄膜成分与靶材合金设计成分存在稍许差异。根据前期研究^[9-11], 上述成分的 2 种薄膜分别在 410 °C 和 500 °C 热处理时

可以获得最佳电性能。因此, 将所制备的薄膜在箱式电阻炉中进行热处理, 氩气气氛保护, Cr-Si-Ni 薄膜退火温度 410 °C, Cr-Si-Ni-Al 薄膜 500 °C, 保温时间 180 min。采用数字式直流电桥(QJ-84 型)测量 2 种薄膜的电阻值和电阻温度系数 TCR。从表 2 可以看出, 热处理后 2 种薄膜的 TCR 值均达到了电子工业中对电阻薄膜 TCR 的要求($\pm 10^{-4}/^\circ\text{C}$), 而在 Cr-Si-Ni 薄膜中添加 Al 元素使得薄膜的电阻值提高约 25%。

沉积在 Al_2O_3 基底上的 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜试样用于浸泡实验、电化学测量、表面 AES 成分和 SEM 形貌分析; 利用相对电阻变化($\Delta R/R$)方法来检测评价 2 种薄膜在碱性环境中的电学稳定性。浸泡实验在自行设计的装置上进行^[9], 实验前先将薄膜试样两端压帽(Fe-Ni 合金, 尺寸 $d 3.52 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$), 然后在铁帽上焊接铜导线引出, 接着用环氧树脂将铁帽和铜导线密封, 最终暴露在腐蚀溶液中的薄膜面积为 0.6 cm^2 。将处理好的试样分别浸泡在配制好的 NaOH 溶液(0.1 mol/L、1.0 mol/L)中, 实验温度分别为 25 和 50 °C, 薄膜浸泡过程中的电阻值变化采用直流电桥测量。薄膜的电化学测量在 Solartron 1287 型电化学综合测量仪上进行, 采用的介质溶液与浸泡实验相同。测量极化曲线时扫描速率为 1 mV/s, 扫描范围相对于腐蚀电位(ϕ_{corr})从 -250 mV 到 2 000 mV。饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 铂电极作为计数电极, Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜试样作为工作电极。实验前薄膜试样的预处理过程与浸泡实验相同, 但仅将试样一端压帽, 暴露在腐蚀溶液中的薄膜面积为 0.9 cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜在碱性溶液环境中的电学稳定性

图 1 所示为在氩气气氛热处理后的 Cr-Si-Ni 薄膜浸泡在 NaOH 溶液中时薄膜相对电阻变化值($\Delta R/R$)随

表 1 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜的制备工艺参数

Table 1 Preparation of processing parameters of Cr-Si-Ni and Cr-Si-Ni-Al films

Base pressure/	Work pressure/	DC power/	Argon flow rate/	Size of target	Size of substrate	Pro-sputtering time/	Deposition time/min	Thin film thickness/
----------------	----------------	-----------	------------------	----------------	-------------------	----------------------	---------------------	----------------------

mPa	Pa	W	(mL·min ⁻¹)			min		nm
2.7	0.51	700	38	380 mm× 127 mm× 10 mm	<i>d</i> 3.5 mm× 10 mm	15	75	150

表 2 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜的电阻值和电阻温度系数
Table 2 Electrical resistance and TCR of Cr-Si-Ni and Cr-Si-Ni-Al films

Sample	R/Ω	TCR/ ($10^{-6} K^{-1}$)
Cr-Si-Ni film	As-deposited	180—210
	Annealed in Ar	390—410
Cr-Si-Ni-Al film	As-deposited	170—200
	Annealed in Ar	480—500

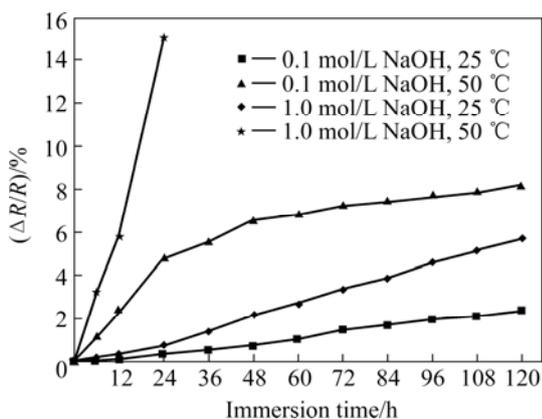


图 1 碱性溶液环境中 Cr-Si-Ni 薄膜的 $\Delta R/R$ 随浸泡时间的变化

Fig.1 Variation of $\Delta R/R$ for Cr-Si-Ni films with immersion time in alkaline aqueous environment

浸泡时间的变化规律。从图中可以看出, 不论 NaOH 溶液的浓度和温度如何变化, Cr-Si-Ni 薄膜的 $\Delta R/R$ 值均随着浸泡时间的延长而持续增大。溶液浓度为 0.1 mol/L 时, 在 25 °C 和 50 °C 的溶液中浸泡 120 h 后薄膜的 $\Delta R/R$ 值分别为 2.39 % 和 8.15 %; 溶液浓度为 1.0 mol/L 时, 在 25 °C 的溶液中浸泡 120 h 后薄膜的 $\Delta R/R$ 值为 5.67 %, 而在 50 °C 的溶液中仅浸泡 24 h 后薄膜的 $\Delta R/R$ 值就已经达到 15.04%。薄膜试样在腐蚀溶液中的电阻值变化与其电学稳定性和耐腐蚀性能有直接的关联, 电阻值变化的大小和规律反映了相关性能的优劣程度。在相同浸泡时间时, 电学稳定性和耐腐蚀性能好的薄膜的相对电阻变化值小。从图 1 可知, Cr-Si-Ni 薄膜在低温低浓度的碱性溶液中具有较好的电学稳定性和耐腐蚀性能, 随着溶液温度和浓度的增大薄膜的电学稳定性和耐腐蚀性能急剧下降, 而在高温高浓度的碱性溶液中薄膜在很短时间就出现了性能劣化现象。

图 2 所示为在氩气气氛热处理后的 Cr-Si-Ni-Al 薄膜浸泡在 NaOH 溶液中时薄膜的 $\Delta R/R$ 随浸泡时间的变化规律。与 Cr-Si-Ni 薄膜相比, Cr-Si-Ni-Al 薄膜

在 25 °C、浓度为 0.1 mol/L 和 1.0 mol/L 的溶液中的 $\Delta R/R$ 值都随浸泡时间的延长呈先下降后升高的趋势, 浸泡 120 h 后薄膜的 $\Delta R/R$ 绝对值分别为 1.76% 和 3.69%。可以看出, 在浸泡起始后一定的浸泡时间内, Cr-Si-Ni-Al 薄膜的 $\Delta R/R$ 为负值, 而且 $\Delta R/R$ 绝对值大于 Cr-Si-Ni 薄膜; 但是随着浸泡时间的进一步延长, 薄膜的 $\Delta R/R$ 开始向正值方向变化, $\Delta R/R$ 绝对值开始小于 Cr-Si-Ni 薄膜。这说明在 Cr-Si-Ni 薄膜中添加 Al 元素后对薄膜的耐长期腐蚀能力有一定的提高, 同时也表明 2 种薄膜在低温的碱性溶液中腐蚀机理是有区别的。当溶液温度提高到 50 °C 后, Cr-Si-Ni-Al 薄膜在 2 种浓度溶液中的 $\Delta R/R$ 变化趋势与 Cr-Si-Ni 薄膜相同, 其绝对值都随浸泡时间的延长持续增大, 浸泡 120 h 后薄膜的 $\Delta R/R$ 绝对值分别为 6.65 % 和 14.06 %, 薄膜的电学稳定性和耐腐蚀性能急剧下降。在高温高浓度的碱性溶液中 Cr-Si-Ni-Al 薄膜在很短时间也出现了性能劣化现象, 但是在高温低浓度的碱性溶液中 Cr-Si-Ni-Al 薄膜的电学稳定性和耐腐蚀性能均优于 Cr-Si-Ni 薄膜。

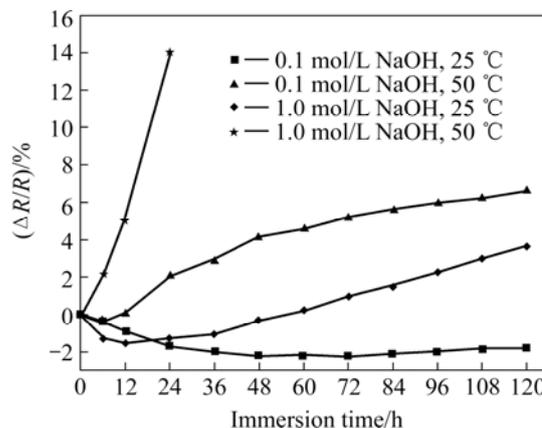


图 2 碱性溶液环境中 Cr-Si-Ni-Al 薄膜的 $\Delta R/R$ 随浸泡时间的变化

Fig.2 Variation of $\Delta R/R$ for Cr-Si-Ni-Al films with immersion time in alkaline aqueous environment

2.2 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜在碱性溶液环境中的腐蚀行为与劣化机理

碱性环境中 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜的 $\Delta R/R$ 变化数值大小和规律取决于薄膜的耐腐蚀性能, 而薄膜的腐蚀性能与材料的微观结构、表面形貌和缺陷(孔洞、凹坑等)密切相关。在成分一定的情况下, 材料的微观结构是影响腐蚀性能的主要因素。对于本研究中的富 Si Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜($n(\text{Si}):n(\text{Cr}) > 2$)的微观结构, 前期已经采用 XRD 和 TEM 做了分析^[9]。

利用动电位极化曲线研究了 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜在碱性溶液中的钝化能力。图 3 所示为 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜在 25 °C 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中的动电位极化曲线。从图中可以看出, 2 种薄膜在低温低浓度的碱性溶液中具有相似的极化行为, 都迅速地发生自钝化现象在薄膜表面形成稳定的钝化保护层, 从而有效地抑止溶液中的离子对薄膜内层的进一步腐蚀。Pardo 等^[12-13]对比研究了材料在非晶、纳米晶和完全晶化 3 种状态时的耐腐蚀性能, 结果表明纳米晶结构的材料比非晶和完全晶化的材料具有更好的耐腐蚀性能, 主要是由于纳米晶结构的材料在腐蚀过程中存在自钝化倾向而更容易形成保护膜。其它研究结果^[14]也表明在纳米晶结构的溅射薄膜或涂层中由于各相的尺寸都为纳米尺度, 因而在材料中存在大量晶界和自由表面, 晶界处原子排列不规则, 晶格畸变能大, 具有较高的活性, 容易与腐蚀溶液中的离子发生化学反应形成钝化膜。因此, 热处理后呈纳米晶结构的 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜在在 25 °C 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中很容易发生自钝化现象而在薄膜表面形成保护膜。但是进一步的电化学实验发现,

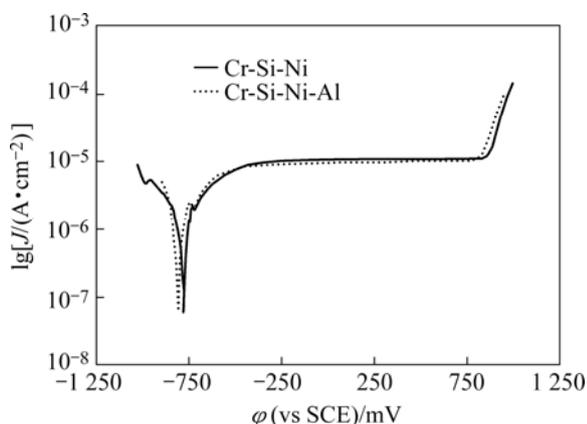


图 3 25 °C 时在 0.1 mol/L NaOH 溶液中 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜的动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of Cr-Si-Ni and Cr-Si-Ni-Al films in 0.1 mol/L NaOH solution at 25 °C

当 2 种薄膜样品在 50 °C 的 0.1 mol/L NaOH 溶液、25 °C 和 50 °C 的 1.0 mol/L NaOH 溶液中时, 动电位极化曲线始终无法形成稳定的钝化电流, 随着扫描电位的增加不停地上下波动, 即 2 种薄膜均难以形成稳定的

钝化保护层。薄膜表面由于没有钝化膜的保护作用, 将无法有效地抑制溶液中的离子对薄膜内层的进一步腐蚀, 最终会使得薄膜的耐腐蚀性能下降, 这与前面的浸泡实验结果是相吻合的。

采用 AES 分析了 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜在碱性溶液中钝化后形成的表面保护层的成分。图 4 所示为 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜在 25 °C 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中钝化后的表面 AES 成分深度分布。通过对 Si、O、Cr 以及 Al 元素 Auger 谱线随氩离子剥离深度的变化可以判定, 在 Cr-Si-Ni 薄膜表面形成了一层稳定的 SiO₂ 钝化保护层, 而在 Cr-Si-Ni-Al 薄膜表面形成的是 Al 和 Si 的混合氧化物保护层, 且主要以 Al₂O₃ 和 SiO₂ 为主。上述氧化物保护层都具有非常好的化学稳定性, 可有效地抑制溶液离子对薄膜内层的进一步腐蚀穿透, 从而提高薄膜的耐腐蚀性能。但是

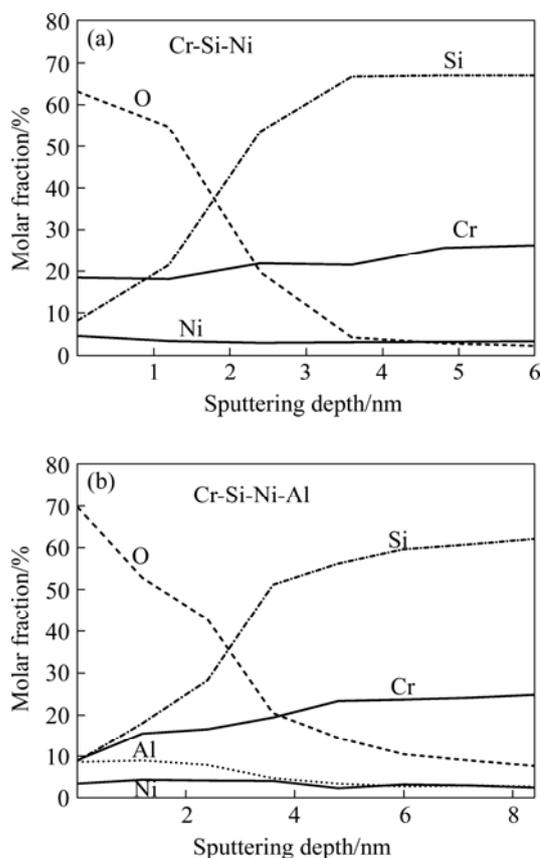


图 4 25 °C 时在 0.1 mol/L NaOH 溶液中钝化后 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜的表面 AES 成分深度分布

Fig.4 Auger depth profiles of Cr-Si-Ni(a) and Cr-Si-Ni-Al(b)

films after polarization in 0.1 mol/L NaOH solution at 25 °C 在碱性溶液中, 形成的氧化物钝化膜会进一步与 OH⁻ 发生反应, 在 Cr-Si-Ni 薄膜表面最终形成的腐蚀产物为 Na₂SiO₃; 而在 Cr-Si-Ni-Al 薄膜表面最终形成的腐蚀产物为 NaAlO₂ 和 Na₂SiO₃ 的混合物。对于 Cr-Si-Ni 薄膜来说, 表面形成的钝化膜主要是 SiO₂, 其与 OH⁻ 反应形成的 Na₂SiO₃ 会不断溶解剥落在腐蚀溶液中, 在薄膜表面形成腐蚀孔洞, 导致薄膜的电阻值随着浸泡时间的延长而持续增大。动电位极化曲线表明: Cr-Si-Ni 薄膜中由于添加 Al 元素, 薄膜表面形成了钝化膜, 该钝化膜在腐蚀过程中具有一定的自修复能力, 其它研究结果也证实了这一现象^[15-16], 这对薄膜耐腐蚀性能的提高是有益的。从而将使得在 Cr-Si-Ni-Al 薄膜表面形成的钝化膜与 OH⁻ 反应形成的 NaAlO₂ 和 Na₂SiO₃ 在腐蚀溶液中溶解剥落的速度要比 Cr-Si-Ni 薄膜要慢一些。这样 Cr-Si-Ni-Al 薄膜表面形成的腐蚀产物在浸泡起始阶段就比较容易吸附在试样表面, 而且其电阻要小于薄膜内层电阻, 与薄膜层形成了某种“并联”效应, 导致薄膜电阻值在腐蚀的起始阶段有所下降。但是随着浸泡时间的延长, Cr-Si-Ni-Al 薄膜表面形成的腐蚀产物不断溶解剥落在腐蚀溶液中, 钝化膜的修复速度难以赶上溶解速度, 薄膜表面开始形成腐蚀孔洞, 薄膜电阻值开始增大, 很好地解释了 Cr-Si-Ni-Al 薄膜 $\Delta R/R$ 值在浸泡过程中先下降后上升的原因。同时由于 Cr-Si-Ni-Al 薄膜表面形成的钝化膜具有一定的自修复能力, 因此比 Cr-Si-Ni 薄膜具有更好的耐长期腐蚀性能。

根据浸泡实验和电化学测量结果可知, 在高温或者高浓度的 NaOH 溶液中, 由于溶液温度和浓度的影响, 薄膜表面无法形成稳定的钝化保护膜, 因而对薄膜内层起不到明显的腐蚀保护作用。从薄膜的 $\Delta R/R$ 值随浸泡时间的变化规律上可知, 不论是 Cr-Si-Ni 薄膜还是 Cr-Si-Ni-Al 薄膜, 在 25 °C 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 薄膜的 $\Delta R/R$ 值存在缓慢变化的过程; 当溶液温度提高到 50 °C 后, 从浸泡起始阶段薄膜的 $\Delta R/R$ 值就迅速地持续增大。从图 5 中 2 种薄膜在 50 °C 的 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡后的 SEM 表面形貌可以看出, 薄膜表面腐蚀程度都非常严重, 出现了大块的膜层剥落现象, 使得薄膜层厚度减小, 因而导致薄膜的电阻值快速增大。随着 NaOH 溶液浓度的增大, 2 种薄膜的电学稳定性和耐腐蚀性能均下降。在 25 °C 的 1.0 mol/L NaOH 溶液中, 溶液浓度的增大导致 2 种薄膜的 $\Delta R/R$ 值增大的速度明显加快, 而温度的进一步升高则显著加剧了薄膜性能的劣化, 2 种薄膜在很短的时间内就出现了性能劣化现象。根据图 6 中

Cr-Si-Ni-Al 薄膜在 25 °C 和 50 °C 的 1.0 mol/L NaOH 溶液中浸泡后的 SEM 表面形貌可以明显看出, 相对于低浓度的溶液环境, 薄膜在高浓度的溶液中腐蚀更为严重, 特别是在 50 °C 的 1.0 mol/L NaOH 溶液中, 部分的薄膜层已经完全被腐蚀掉, 甚至露出了基底材料。同时根据实验结果还可以看出, 腐蚀溶液的温度比浓度对薄膜的电学稳定性和耐腐蚀性能的影响更大。

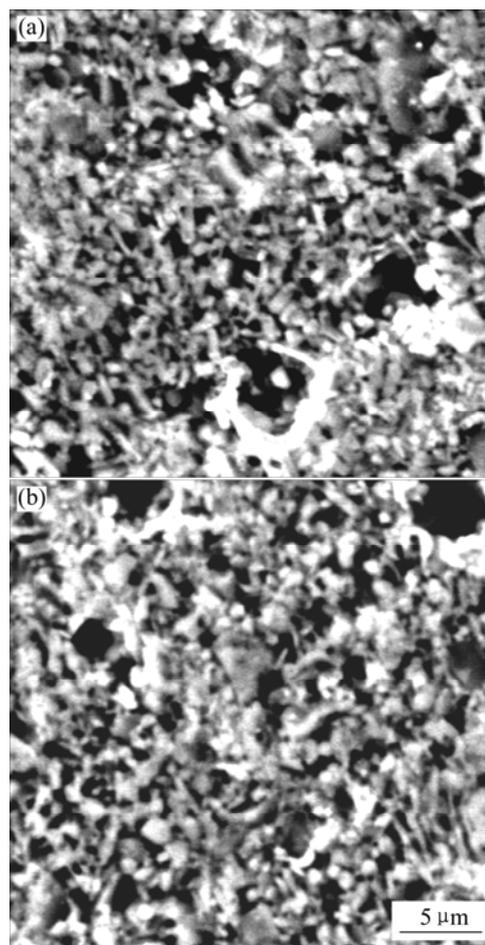


图 5 50 °C 时在 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 120 h 后 Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜表面的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of Cr-Si-Ni and Cr-Si-Ni-Al films after immersion in 0.1 mol/L NaOH at 50 °C for 120 h: (a) Cr-Si-Ni film; (b) Cr-Si-Ni-Al film

综上所述, Cr-Si-Ni 和 Cr-Si-Ni-Al 薄膜在低温低浓度的碱性溶液中具有较好的电学稳定性和耐腐蚀性能, 但是随着溶液浓度和温度的增大其电学稳定性和耐腐蚀性能急剧下降, 特别是在高温高浓度的碱性溶液中薄膜在很短的时间内就出现了性能劣化现象。因此, 2 种薄膜电阻器在高温或者高浓度的碱性环境中使用时, 应特别注意薄膜表面必须要有足够的保护措施,

否则薄膜电阻元器件很容易出现性能劣化或失效现

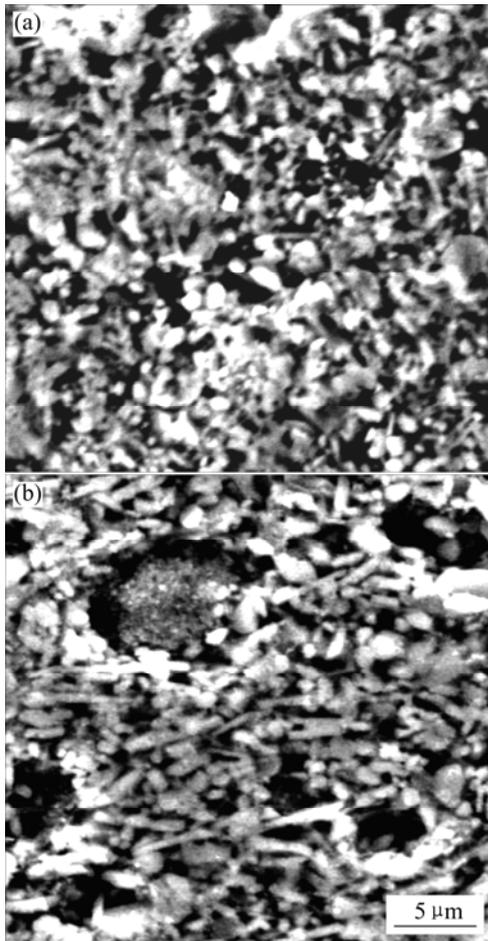


图6 25 °C(a)和50 °C(b)时在1.0 mol/L NaOH溶液中浸泡120 h后Cr-Si-Ni-Al薄膜表面的SEM形貌

Fig.6 SEM morphologies of Cr-Si-Ni-Al films after immersion in 1.0 mol/L NaOH: (a) Immersion at 25 °C for 120 h; (b) Immersion at 50 °C for 120 h

象。可采取的措施比如增加薄膜表面树脂涂敷保护层的厚度和使用在碱性溶液中有优异耐腐蚀性能的涂层等,以抑制NaOH溶液中离子对薄膜电阻层的腐蚀,提高薄膜的电学稳定性和耐腐蚀性能。

3 结论

1) 经热处理后呈纳米晶结构的Cr-Si-Ni和Cr-Si-Ni-Al薄膜在低温低浓度的碱性溶液中具有较好的电学稳定性和耐腐蚀性能,但是随着溶液浓度和温度的增大其电学稳定性和耐腐蚀性能急剧下降,特别是在高温高浓度的碱性溶液中薄膜在很短时间就出现性能劣化现象。

2) 在高温低浓度的碱性溶液中, Cr-Si-Ni-Al薄膜的电学稳定性和耐腐蚀性能优于Cr-Si-Ni薄膜。

3) 2种薄膜在低温低浓度的碱性溶液中能够迅速地在膜层表面形成稳定的钝化保护层,从而有效地抑制溶液离子对薄膜内层的进一步腐蚀穿透;由于溶液温度和浓度的提高会加速钝化膜的溶解,在高温或高浓度的碱性溶液中薄膜表面难以形成稳定的钝化保护层。

REFERENCES

- [1] Lane M W, Liu X H, Shaw T M. Environmental effects on cracking and delamination of dielectric films[J]. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, 2004, 4(2): 142-147.
- [2] Lane M W, Snodgrass J M, Dauskardt R H. Environmental effects on interfacial adhesion[J]. Microelectronic Reliability, 2001, 41: 1615-1624.
- [3] de Rosa L, Perugini N, Mitton D B, Monetta T, Bellucci F, Springer J. Degradation of zinc oxide thin films in aqueous environment: part I—Bare films[J]. Materials and Corrosion, 2001, 52: 844-852.
- [4] Brückner W, Griebmann H, Schreiber H, Vinzelberg H, Heinrich A. Degradation of CrSi(W)-O resistive films[J]. Thin Solid Films, 1992, 214: 84-91.
- [5] Brückner W, Griebmann H, Monch J I, Schubert G, Heinrich A. High temperature stability of CrSi(W)-N films[J]. Thin Solid Films, 1992, 221: 140-146.
- [6] Wu F, McLaurin A W, Henson K E, Managhan D G, Thomasson S L. The effect of the process on the electrical and microstructure characteristics of the CrSi thin resistor films: part I [J]. Thin Solid Films, 1998, 332: 418-422.
- [7] Jhabvala M, Babu R S, Monrov C, Freund M M, Dowell C D. Development of low-noise high value chromium silicide resistors for cryogenic detector applications[J]. Cryogenics, 2002, 42: 517-526.
- [8] Cho Nam-Ihn, Kim Min-Chul. Preparation of Cr-Si multilayer structures for thin film heater applications[J]. Thin Solid Films, 2005, 475: 235-238.
- [9] 张玉勤. CrSi(Ni, Al)硅化物薄膜微观结构与性能稳定性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2006.
ZHANG Yu-qin. Study on microstructure and property stability of CrSi(Ni,Al) silicide thin films[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2006.
- [10] ZHANG Yu-qin, DONG Xian-ping, WU Jian-sheng. Microstructure and electrical characteristics of Cr-Si-Ni films deposited on glass and Si(100) substrates by RF magnetron sputtering[J]. Mater Sci Eng B, 2004, 113: 154-160.
- [11] 张玉勤, 董显平, 吴建生. (Cr-Si-Ni)/Si 薄膜微观组织和电阻

- 率[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 746-750.
- ZHANG Yu-qin, DONG Xian-ping, WU Jian-sheng. Microstructure and electrical resistivity of Cr-Si-Ni films deposited on Si substrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(5): 746-750.
- [12] Pardo A, Otero E, Merino M C, Lopez M D, Vazquez M, Agudo P. The influence of Cr addition on the corrosion resistance of $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ metallic glass in SO_2 contaminated environments[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 689-705.
- [13] Pardo A, Otero E, Merino M C, Lopez M D, Vazquez M, Agudo P. The influence of Cr addition on the corrosion resistance of $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ metallic glass in marine environments[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 1193-1211.
- [14] 李雪莉, 李 瑛, 王福会. Fe-20Cr 溅射纳米涂层的腐蚀电化学性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(2): 84-88.
- LI Xue-li, LI Ying, WANG Fu-hui. Study on the electrochemical corrosion behavior of sputtered Fe-20Cr nanocrystalline coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(2): 84-88.
- [15] 李 瑛, 屈 力, 王福会, 邵忠宝. TiN 涂层电化学腐蚀行为研究(I): TiN 涂层的保护性能与失效机制[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(2): 65-69.
- LI Ying, QU Li, WANG Fu-hui, SHAO Zhong-bao. Study on the electrochemical corrosion behavior of TiN coating in acid and salt solution(I): The corrosion resistance and failure mechanism of TiN coating in acid and salt solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(2): 65-69.
- [16] 李 瑛, 屈 力, 王福会, 邵忠宝. TiN 涂层电化学腐蚀行为研究(II): 添加 Al 对 TiN 涂层保护性能与失效机制的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(3): 134-138.
- LI Ying, QU Li, WANG Fu-hui, SHAO Zhong-bao. Study on the electrochemical corrosion behavior of TiN coating in acid and salt solution(II): The effect of Al addition on the corrosion resistance and failure mechanism of TiN coating in acid and salt solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(3): 134-138.

(编辑 李向群)