

[文章编号] 1004- 0609(2002)04- 0668- 05

氮元素对 Cr-Si-Al 电阻薄膜晶化行为及电性能的影响^①

董显平, 吴建生, 毛立忠

(上海交通大学 材料科学与工程学院 教育部高温材料及高温测试重点实验室, 上海 200030)

[摘 要] 研究了 Cr-Si-Al 和 Cr-Si-Al-N 两种薄膜的微观结构及电性能。结果表明: 溅射态非晶 Cr-Si-Al 和 Cr-Si-Al-N 薄膜在加热到 700 ℃的过程中, 将析出两种晶化相, 即 Cr(Al, Si)₂ 和 Si 微晶相; 氮元素加至 Cr-Si-Al 非晶膜中, 将阻碍其中晶化相的形核与长大; 与 Cr-Si-Al 薄膜相比, Cr-Si-Al-N 薄膜欲获得较小电阻温度系数(TCR)需要更高的退火温度; Cr-Si-Al-N 电阻膜具有更高的电学稳定性。

[关键词] 电阻薄膜; 晶化; 氮; 电学稳定性

[中图分类号] TG 132.2

[文献标识码] A

Cr-Si 电阻薄膜具有较高的电阻率、较小的电阻温度系数以及良好的热稳定性和化学稳定性, 在电子工业中广泛地用作制造高精密电阻器^[1~4]。然而, 富 Si 系 Cr-Si 薄膜在高电阻率的同时欲获得高精密性却有其局限性; 在薄膜中加入铝元素, 这种局限性将被打破^[3]。至今为止, Cr-Si-Al 非晶薄膜中微晶相的形成机制在文献中较少涉及。此外, Cr-Si 电阻薄膜的特点是具有较好的稳定性, 为进一步提高 Cr-Si 电阻薄膜的稳定性, 薄膜中常加入氮元素以及一些难熔合金元素(如 Ti, Zr, W 等)^[5~8]。本文目的在于阐明氮元素对 Cr-Si-Al 薄膜中晶化相形成以及电性能的影响作用。

1 实验方法

Cr-Si-Al 和 Cr-Si-Al-N 非晶薄膜分别采用 Cr_{8.5}Si₈₄Al_{7.5}合金靶材利用 SPC-350 射频磁控溅射仪在 Ar 气氛及 Ar+ N₂ 气氛中溅射而成, 具体溅射工艺见表 1。薄膜沉积基片(面积尺寸 1.27 mm × 2.54 mm)分别采用抛光玻璃、Al₂O₃ 陶瓷以及 KCl 晶体等, 其中沉积在玻璃上的薄膜用于电子能谱分析成分、沉积在氧化铝陶瓷上的薄膜用于测试电性能、沉积在 KCl 上的薄膜待基片用水溶解后用于透射电镜(TEM)及差分扫描量热仪(DSC)分析。电子探针分析成分用薄膜沉积厚度控制在 2 μm 左右, 其余薄膜沉积厚度控制在 50 nm 左右。

以 DSC 检测薄膜在升温过程中的晶化行为, 加

表 1 Cr-Si-Al 与 Cr-Si-Al-N 电阻薄膜的制备工艺

Table 1 Sputtering process of Cr-Si-Al and Cr-Si-Al-N resistive films

Film	p / Pa	$p(\text{Ar}) / \text{Pa}$	$p(\text{N}_2) / \text{Pa}$	P / W
Cr-Si-Al	0.5	0.500	0	300
Cr-Si-Al-N	0.5	0.475	0.25	300

热速率分别为 5, 7, 10 和 20 ℃/min, 同时以 TEM 观察薄膜在加热过程中微观结构的变化。TEM 样品及电性能测试样品都以 10 ℃/min 的升温速率在氩气中升温处理至 700 ℃。薄膜样品室温电阻值的测定采用四探针测定仪; 为确定电阻温度系数(TCR), 样品放进温度试验箱中, 然后测定样品在 -55 ℃至 125 ℃之间的相对电阻值。为考察长期稳定性, 把电阻温度系数已经热处理调至零的电阻薄膜在 70 ℃和 155 ℃分别贮存 1 000 h 以上; 同时研究湿热稳定性, 热处理后的电阻薄膜在 40 ℃和 93% 相对湿度的环境中保持约 1 000 h, 分别测定它们电阻值的漂移。

2 结果与讨论

2.1 Cr-Si-Al 和 Cr-Si-Al-N 薄膜的晶化机制

经电子能谱分析 Cr-Si-Al 溅射膜的成分(摩尔分数)为 Cr 15.12%, Si 73.03% 和 Al 11.85%, Cr-Si-Al-N 溅射膜的成分为 Cr 14.07%, Si 66.89%, Al 10.75% 和 N 8.29%。图 1 所示为溅射非晶薄膜以 10 ℃/min 速率升温的 DSC 谱图。DSC 曲线上出

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50131030)

[收稿日期] 2001- 08- 01; [修订日期] 2001- 11- 20

[作者简介] 董显平(1968-), 男, 讲师, 博士研究生。

现的放热峰由两个放热峰构成(大放热峰后面跟一小放热峰), 表明薄膜加热过程可能有两种晶化相析出。同时还发现, Cr-Si-Al-N 薄膜的晶化放热峰温度远高于 Cr-Si-Al 薄膜的晶化放热峰温度(前者的主放热峰所处温度约 463.8 °C, 后者的主放热峰所处温度约为 385 °C), 表明 N 元素加入 Cr-Si-Al 非晶膜中阻碍了其中晶化相的形成。

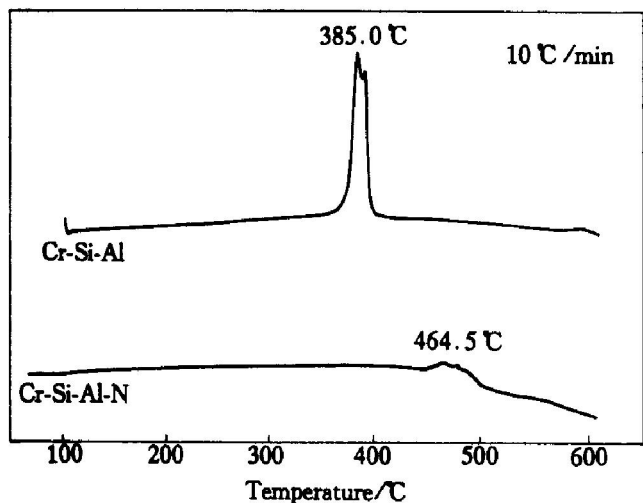


图 1 非晶 Cr-Si-Al 及 Cr-Si-Al-N 薄膜以 10 °C/min 升温时的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of amorphous Cr-Si-Al and Cr-Si-Al-N films heated by 10 °C/min

图 2 和 3 所示分别为 Cr-Si-Al 薄膜和 Cr-Si-Al-N 薄膜分别以 10 °C/min 速率加热到 400~500 °C 时的明场电子像及选区电子衍射。图 2 所示的结果表明, 将 Cr-Si-Al 薄膜加热到 400 °C 以后可见有微晶相 Cr(Al, Si)₂ 和 Si 相析出, 温度越高, 析出相的粒度大小和数量增加。然而, 将 Cr-Si-Al-N 薄膜加热到 450 °C 时还未见出现晶化相, 直到 500 °C 时才有细小的 Cr(Al, Si)₂ 和 Si 相形成, 如图 3 所示。这一结果与 DSC 的结果完全符合。而且, 上述薄膜在加热过程中未发现其它晶化相析出。

2.2 晶化相形成的动力学分析

非晶薄膜中晶化相的形成与退火温度及退火时间密切相关; 而且, 薄膜从非晶态到晶化相的形核长大须经一段孕育期, 孕育时间可用 Arrhenius 方程描述:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (1)$$

式中 E 为晶化激活能, k 为 Boltzmann 常数, T 为退火温度。测出薄膜在不同升温速率下的 DSC 曲线可以确定各自不同的晶化温度, 从而用 Kissinger^[9] 方法推出薄膜的晶化激活能 E :

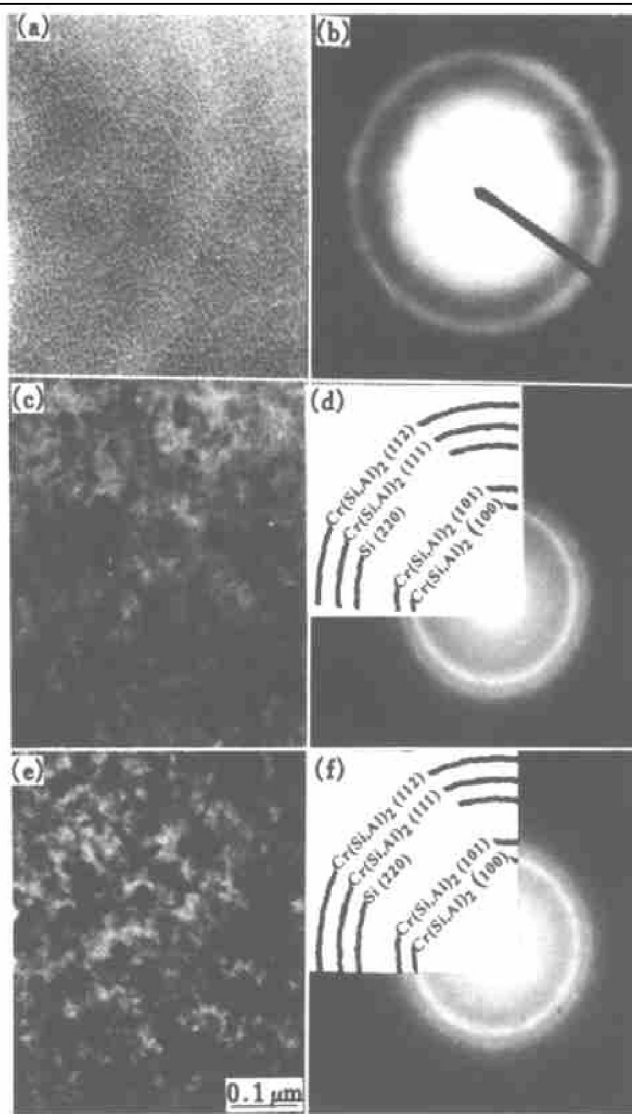


图 2 Cr-Si-Al 薄膜加热到 350~450 °C 时的明场电子像及选区电子衍射

Fig. 2 Bright-field electron micrographs and area diffraction patterns of Cr-Si-Al films heated up from 350 °C to 450 °C

(a), (b) —350 °C; (c), (d) —400 °C; (e), (f) —450 °C

$$\ln \frac{T_x^2}{\beta} = \frac{E}{kT_x} + \ln \frac{Ek}{kV_0} \quad (2)$$

式中 T_x 为开始晶化温度, β 为升温速率, k 为 Boltzmann 参数, V_0 为频率系数。图 4 所示为实验薄膜 $\ln(T_x^2/\beta)$ 和 $1/T_x$ 之间的关系曲线。曲线的斜率表明, Cr-Si-Al 薄膜晶化的表观激活能约为 126 kJ/mol, Cr-Si-Al-N 薄膜晶化的表观激活能约为 180 kJ/mol。

在 Si/Cr 摩尔比大于 2 的上述 Cr-Si-Al 溅射非晶薄膜中, 有序现象将导致薄膜中近邻原子 Cr 和 Si 按 Si/Cr 原子比为 2 的形式排列, 同时该有序相还会掺有多余的 Si 原子和 Al 原子^[10]。Cr(Al, Si)₂ 晶核初始长大速率取决于晶核表面富集原子 Si 等的

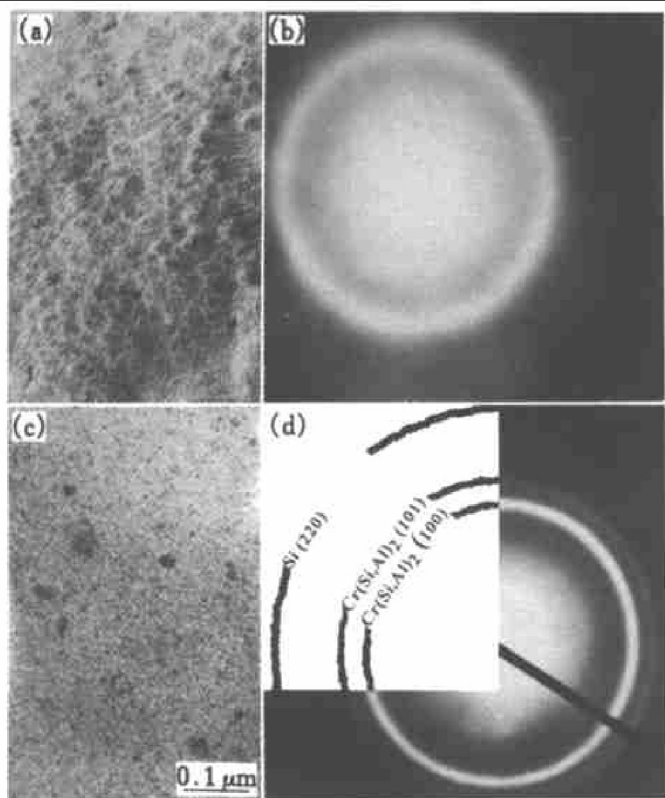


图 3 Cr-Si-Al-N 薄膜加热到 450~500 °C 时的明场电子像及选区电子衍射

Fig. 3 Bright-field electron micrographs and selected area diffraction patterns of Cr-Si-Al-N films heated up from 450 °C to 500 °C (a), (b) —450 °C; (c), (d) —500 °C

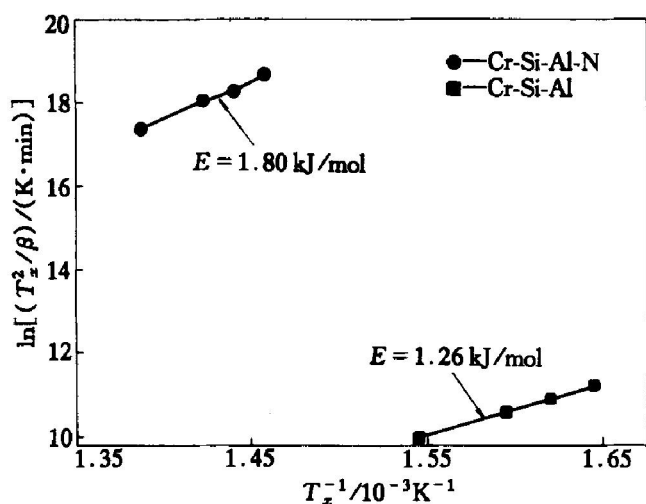


图 4 薄膜以 5, 7, 10 及 20 °C/min 的升温速率升温时 $\ln(T_x^2/\beta) - 1/T_x$ 的关系曲线

Fig. 4 Plots of $\ln(T_x^2/\beta)$ vs $1/T_x$ for films heated at velocities of 5, 7, 10 and 20 °C/min

迁移; 随着该晶化相的进一步生长, Si 原子进一步富集, 晶化相长大受到阻碍, 并最终在非均质晶化相 $\text{Cr}(\text{Al}, \text{Si})_2$ 周围生成纯 Si 相。N 原子掺杂在非

晶薄膜中, 将妨碍其它原子的扩散迁移, 因此, N 原子掺杂非晶 Cr-Si-Al 薄膜中的晶化相形核与长大受到限制。

2.3 氮原子对薄膜电性能的影响

图 5 所示为退火温度与薄膜电性能的关系。当 Cr-Si-Al 薄膜的退火温度高于 300 °C 或 Cr-Si-Al-N 薄膜的退火温度高于 400 °C, 电阻薄膜的阻值和 TCR 上升较为明显; 而且, Cr-Si-Al 薄膜阻值和 TCR 随温度升高的速率远大于 Cr-Si-Al-N 薄膜阻值和 TCR 随温度升高的速率, 其主要原因在于 Cr-Si-Al 薄膜中晶化相的形核长大速率高于 Cr-Si-Al-N 薄膜。可以说, 上述薄膜综合 TCR 取决于非晶基体局域效应所导致的负 TCR 与硅化物所引起的正 TCR 之间的竞争, 而晶化相的粗化与晶化相相邻间距的增大则导致了薄膜电阻率的升高。由图 5 可见, Cr-Si-Al 薄膜在 515 °C 附近或 Cr-Si-Al-N 薄膜在 700 °C 附近进行退火处理均可获得零 TCR。由于 Cr-Si-Al-N 薄膜与 Cr-Si-Al 薄膜相比, 须更高的退火处理温度以获得较小 TCR, 处理后的 Cr-Si-Al-N 电阻薄膜具有更高的热稳定性。下面给出了电阻薄膜在贮存时电阻值漂移的典型结果。

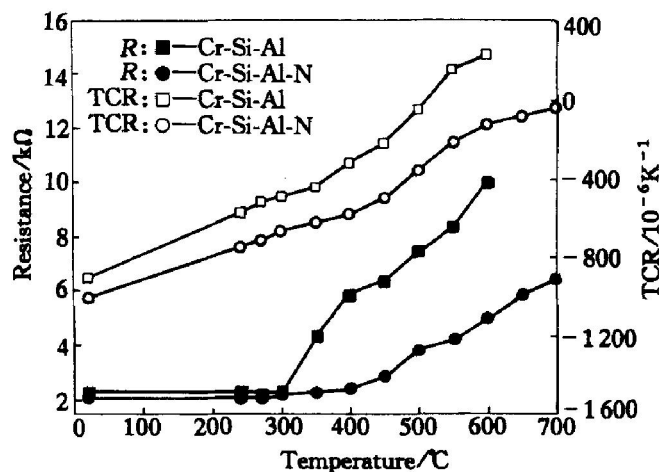


图 5 薄膜在氩气中以 10 °C/min 的速率升温时电阻值及 TCR 与温度的关系

Fig. 5 Relationships of resistance and TCR vs temperature for films heated at velocity of 10 °C/min in argon atmosphere

图 6, 7 和 8 所示为 TCR 已调整至零的电阻薄膜在贮存过程阻值的时效漂移。除了初始的漂移可能由于电阻薄膜安装后松弛所致, 主要时效漂移值 $\Delta R/R$ 随时间呈线性增大: $\Delta R/R = (\Delta R/R)_0 + \alpha$, 其中 α 为时效漂移率。所有 3 个图均表明, Cr-Si-Al-N 薄膜的漂移率 α 小于 Cr-Si-Al 薄膜的漂移率。比较各薄膜在 70 °C 和 155 °C 时的阻值漂移,

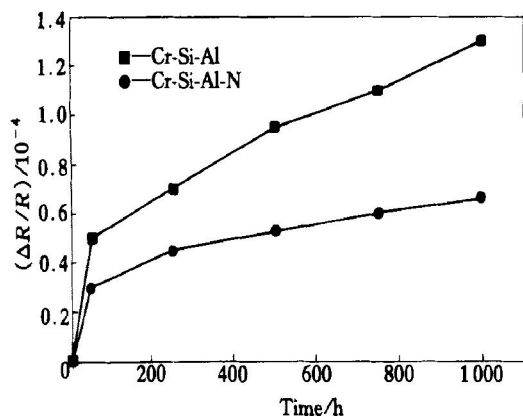


图 6 在 70 °C 贮存时薄膜电阻值的时效漂移

Fig.6 Aging drift of resistance for films stored at 70 °C

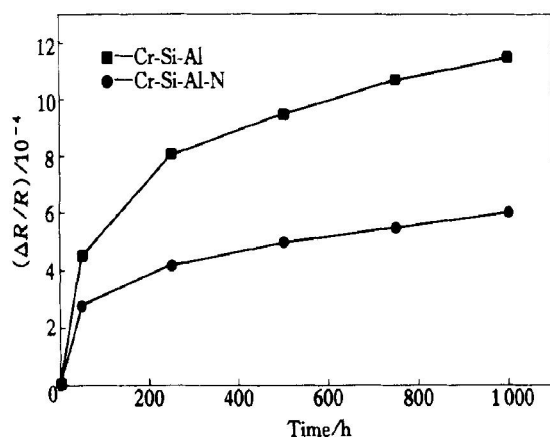


图 7 155 °C 贮存时的时效漂移

Fig.7 Aging drift at 155 °C storage

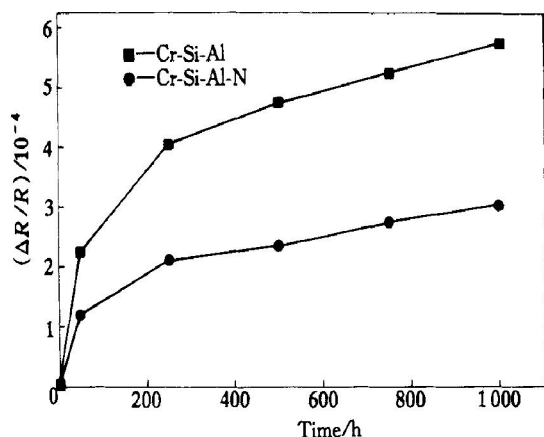


图 8 在 40 °C, 93% 相对湿度中贮存时的时效漂移

Fig.8 Aging drift at 40 °C and 93% relative humidity

均发现 155 °C 时的阻值漂移率大于 70 °C 时的阻值漂移率, 如 Cr-Si-Al-N 薄膜在 155 °C 保存 1 000 h 的时效漂移值为 0.06%, 而在 70 °C 保存 1 000 h 的时效漂移值为 0.008%。图 8 所示为薄膜在湿热环

境中贮存时的电阻值漂移现象。与 70 °C 正常大气中的电阻值漂移相比(见图 6), 前者时效漂移要强烈得多。所有这些结果表明, 电阻薄膜的长期稳定性取决于薄膜表面的质量。Cr-Si-Al 薄膜表面在热处理后易形成 SiO_2 , Al_2O_3 等构成的氧化膜, 具有自钝化性; 调整 Cr-Si-Al-N 薄膜 TCR 所需的热处理温度比 Cr-Si-Al 薄膜更高, 钝化膜质量会更好。此外, 实验中发现, 氮原子掺入溅射薄膜中, 可与 Al 元素形成 AlN, 它一定程度弥补薄膜的缺陷, 进一步提高薄膜的均匀性、致密性和稳定性, 即使是空气中退火处理后的薄膜表面氧化也较少(极表面的 N 原子虽然会部分地被氧原子替换, 但明显具有阻碍氧原子向膜层内部扩散的能力)。因此, Cr-Si-Al-N 薄膜具有比 Cr-Si-Al 薄膜更佳的电学稳定性。

3 结论

溅射态非晶 Cr-Si-Al 和 Cr-Si-Al-N 薄膜在加热到 700 °C 的过程中将析出两种晶化相: $\text{Cr}(\text{Al}, \text{Si})_2$ 和 Si 微晶相。氮元素加至 Cr-Si-Al 非晶膜中, 将阻碍其中晶化相的形核与长大; 与 Cr-Si-Al 薄膜相比, Cr-Si-Al-N 薄膜欲获得较小电阻温度系数 (TCR) 需要更高的退火温度。热处理后的 Cr-Si-Al-N 薄膜, 由于具有较佳的膜层质量, 具备更高的电学稳定性。

[REFERENCES]

- [1] Glang R, Holmwood R A, Herd S R. Resistivity and structure of Cr-SiO cermet films [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1967, 4(4): 163- 170.
- [2] Hieber K, Dittmann R. Structure and electrical properties of CrSi_2 thin film resistor [J]. Thin Solid Films, 1976, 36: 357- 360.
- [3] Heinrich A, Schumann J, Vinzelberg H, et al. Nanodisperse $\text{CrSi}(\text{O}, \text{N})$ thin films—conductivity, thermopower and applications [J]. Thin Solid Films, 1993, 223: 311 - 319.
- [4] Heinrich A, Gladun C, Monch I. Transport properties of composite thin films and application to sensors [J]. Int J Electronics, 1992, 73(5): 883- 891.
- [5] Van Den Broek J J, Donkers J J T M, Van Der Rijt R A F, et al. Metal film precision resistors: resistive metal films and a new resistor concept [J]. Philips J Res, 1998, 51: 429- 447.
- [6] Brückner W, Griebmann H, Schreiber H, et al. Degradation of Cr-Si-Al-N thin film resistors [J]. Thin Solid Films, 1998, 328: 1- 6.

- dition of Cr-Si(W)-O resistive films [J]. Thin Solid Films, 1992, 214: 84– 91.
- [7] Kaneko Toshiki, Kita Yoshiaki, Tsumura Makoto, et al. Electrical properties of (Cr, Ti)Si₂ resistive films for thermal printing heads [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1988, 52(9): 894– 898.
- [8] Murarka S P. Silicides for VLSI Applications [M]. New York: Academic Press, 1983. 8.
- [9] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis [J]. J Res Natl Bur St, 1956, 57(4): 217– 221.
- [10] Bäther K H, Zies G, Voigtmann R, et al. Interdiffusion and reaction in (CrSi)/Al and (CrSiO)/Al thin film systems [J]. Thin Solid Films, 1990, 188: 67– 83.

Effect of nitrogen on crystallization behavior and electrical properties of Cr-Si-Al resistive films

DONG Xian-ping, WU Jian-sheng, MAO Li-zhong

(Key Laboratory of Education Ministry for High Temperature Materials and Tests,
School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University,
Shanghai 200030, China)

[Abstract] The microstructure and electrical properties of annealed Cr-Si-Al and Cr-Si-Al-N films were investigated. The results show that, when sputtered amorphous Cr-Si-Al and Cr-Si-Al-N films are heated up to temperature of 700 °C, they all crystallize into two phases: the nanocrystalline Cr(Al, Si)₂ and Si phase. The addition of N into amorphous Cr-Si-Al films inhibits the nucleation and growth of the crystallization phase, resulting in the higher annealing temperatures for Cr-Si-Al-N films in comparison with Cr-Si-Al films to obtain a small temperature coefficient of resistance (TCR). As a result, the Cr-Si-Al-N resistive films have higher electrical stability.

[Key words] resistive films; crystallization; nitrogen; electrical stability

(编辑 何学锋)