

C 掺杂型 NiCr 合金薄膜的电性能和微观结构

赖莉飞¹, 孙 蓉²

(1.宁波工程学院 材料学院, 浙江 宁波 315016; 2.中国科学院 深圳先进技术研究院, 广东 深圳 518055)

摘要: 利用闭合磁场非平衡磁控溅射工艺制备出 C 掺杂型 NiCr 合金薄膜电阻材料, 获得了电性能优于 NiCr 合金薄膜的 NiCrC 薄膜电阻材料. 实验结果表明: NiCr 薄膜中掺杂 C 元素后, 薄膜的择优取向由 Ni(011)变为 Ni(111); 薄膜的缺陷和应力得以减小; 薄膜中 C 元素具有类石墨性质.

关键词: C 掺杂型 NiCr 合金薄膜; 埋入式薄膜电阻; 电性能; 微观结构

中图分类号: O631.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2014) 02-0073-05

随着电子产品高性能、小型化的发展趋势, 传统的表面贴装(Surface Mounting Technology, SMT)无源器件技术已趋于物理极限. 如果将那些在电子组件中占据高数量比例的无源器件嵌入到印刷电路板(PCB)内部进行高密度封装, 不仅可以节省电路板空间、减少电磁干扰和降低安装成本, 且可以通过减少布线距离和焊点数量以提高电性能^[1-2]. 作为埋入式无源器件之一的埋入式薄膜电阻是将薄膜电阻材料夹在铜箔与基板介质(FR-4)之间, 经蚀刻后, 然后层层压入到印刷电路板(PCB)内部^[3], 其在限流、稳压及高频终端等阻抗控制电路中有着重要作用.

NiCr(80/20 at.%)合金因具有较小的电阻温度系数(TCR)、较高的阻值精度和电阻率^[4-6], 被作为埋入式薄膜电阻的常选材料. 有关在 NiCr 合金中掺杂适当的某些元素, 比如 Al、Si、Fe、Au 等可提高薄膜电阻材料电性能的研究已有报道^[7], 但对在 NiCr 合金中掺杂 C 元素来提高薄膜电阻材料电性能的研究还较为少见. 笔者在此采用磁控溅射技术^[8-9]通过在 NiCr 薄膜中掺杂 C 元素, 对 NiCr 薄膜电阻材料进行了改性研究.

1 实验方法

选用梯尔镀层科技有限公司的UDP-650/4型闭合磁场非平衡磁控溅射离子镀膜机作为镀膜设备,

NiCr(80/20 at.%)合金(纯度为 99.99%)和 C(纯度为 99.99%)作为靶材, 高纯氩气(纯度为 99.999%)作为溅射气体, VLP 电解铜箔(膜厚为 18 μm)作为溅射基底, 抛光玻璃片作为参照基底, 采用双靶共溅方式沉积 NiCrC 膜. 铜箔作为 NiCrC 薄膜基底有特殊的功用, 因其热稳定性好, 在新型埋入式无源器件的高密度封装工艺中, 附有电阻层的铜箔可与树脂基板层压, 能作为多层板的芯板和电极使用^[10]. 另外, 电阻膜沉积在铜箔的毛面, 不仅可提高基底与薄膜之间的结合力, 还可提高电阻的方阻值^[11]. 前期的研究表明, 在以下条件下所镀 NiCr 薄膜的电性能较稳定, 即偏压取 -90 V, NiCr 合金靶电流取 3 A, 本底真空度为 5.3×10^{-3} Pa, 工作气压 0.16 Pa, Ar 气流量 $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 转速为 $4 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 基底温度为室温. 在研究 C 掺杂型 NiCr 合金薄膜时, 以该溅射参数为基础, C 靶电流分别取 0.2, 0.5, 0.8 和 1 A. 铜箔和抛光玻璃片分别用纯丙酮、纯酒精和去离子水各超声清洗 10 min, 然后用氮气喷枪吹干, 处理后的基底立即同时放入真空室. 镀膜前先让 Ar 离子轰击基底表面 10 min, 以除去基底表面的杂质、污染物和氧化层.

用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)和 CSPM5000 型原子力显微镜测试薄膜电阻的表面形貌; 用 X'pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)对薄膜电阻的晶体结构进行测试; 用 ULVAC-PHI 1800

型 X 射线光电子能谱仪(XPS)检测薄膜表面成分;用 Renishaw inVia 激光显微拉曼光谱仪分析 NiCrC 薄膜中 C 元素的存在状态;用 XP-1 型表面轮廓仪测膜厚. 由于沉积在柔性铜箔基底上的电阻薄膜属于纳米级薄膜, 不便于直接测量膜厚, 所以选抛光玻璃片作为参照基底, 铜基底上电阻膜的厚度可用表面轮廓仪测出在相同条件下、沉积在抛光玻璃片上的膜厚度替代.

为分析薄膜电阻的热稳定性, 把铜基底薄膜经过蚀刻后形成的单层埋阻用 HFSE-PB4 型检测探针台快速加热到 250℃, 然后再逐渐冷却到-50℃, 用 Keithley2410 型数字源表测其在冷却过程中的电阻值. 玻璃基底薄膜电阻的热稳定性由综合物性测量系统(PPMS)自动采集数据测试, 测试的温度范围为 0~120℃.

2 结果与讨论

2.1 不同 C 含量 NiCrC 埋阻薄膜电性能的比较

在衡量埋阻的电性能时, 电阻温度系数是一个重要指标之一, 电阻温度系数越小, 其电性能越稳定. 它一般可由下式进行计算,

$$TCR = ((R_t - R_0) / (R_0 (t - t_0))) \times 10^{-6},$$

其中, R_0 和 R_t 是温度为 t_0 (室温) 和 t 时的电阻值.

图 1(a)和(b)呈现了 NiCr 合金靶电流为 3 A, C 靶电流分别取 0、0.2、0.5、0.8 和 1 A 时, NiCrC 薄膜同时沉积在铜箔和玻璃基底上, 其电阻温度系数随热测试温度变化的关系曲线. 通过曲线比较可发现 2 种基底薄膜都是 NiCrC₁ 薄膜的电阻温度系数较小, 且曲线随温度的变化起伏较小, 即 C 靶的溅射电流选 1 A 时, 两个结果的一致性说明实验

结果是可靠的. 比较 NiCrC₁ 薄膜与不掺杂 C 元素 NiCr 薄膜的电阻温度系数, 可发现当 2 种薄膜沉积在铜箔基底上且热测试温度低于 50℃ 时, 它们的电阻温度系数较接近, 当温度高于 50℃ 时, NiCr 薄膜的电阻温度系数明显偏大; 而当 2 种薄膜沉积在玻璃基底上时, NiCrC₁ 薄膜电阻温度系数比 NiCr 薄膜明显减小. 不论铜基底还是玻璃基底的 NiCrC₁ 薄膜的电阻温度系数都比 NiCr 薄膜电阻温度系数小. 实验结果的一致性表明, 在 NiCr 合金中掺杂合适的 C 元素能提高薄膜的电性能.

从表 1 可见, NiCrC 薄膜随着 C 含量的增加其方阻值逐渐增大. 一方面, C 原子半径小, 以间隙原子的形式进入 Ni 晶格, 随着 C 元素的增加, 形成的膜层致密性加强, 使得薄膜的厚度减小, 引起电子与薄膜边界碰撞时电子的平均自由程缩短, 导致薄膜方阻值和电阻率增大^[11]; 另一方面, 随着 C 元素的增加, 会使薄膜的非晶成分增长, 引起无序的原子排布增加, 也会增大薄膜的方阻值^[12].

表 1 NiCr 薄膜掺杂不同含量 C 时的方阻值、电阻率和膜厚

样品	I_C/A	I_{NiCr}/A	厚度/nm	方阻值/($\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$)	
				铜	玻璃
NiCrC ₁	1	3	89.4	154.25	18.68
NiCrC _{0.8}	0.8	3	109.5	95.93	16.27
NiCrC _{0.5}	0.5	3	115.7	92.14	15.80
NiCr	0	3	111.9	62.84	13.48

2.2 不同 C 含量的 NiCrC 埋阻薄膜微观结构比较

2.2.1 表面形貌比较

图 2 呈现了不同 C 含量 NiCrC 薄膜的 SEM 形貌图. 从图中可看出 NiCr 薄膜(图 2(a))颗粒较小, 有的地方好像是细丝连成的网状结构, 膜层疏松.

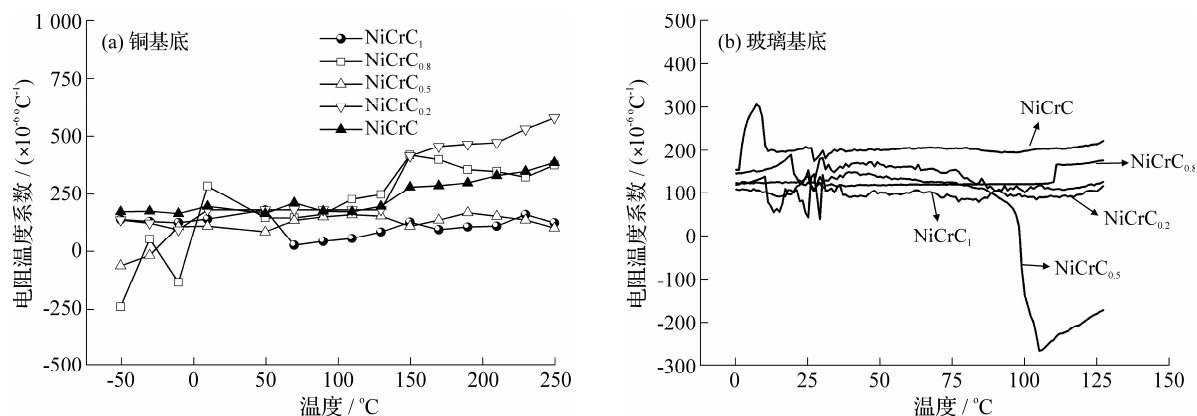


图 1 不同 C 含量的 NiCrC 薄膜电阻温度系数随温度的变化

与 NiCr 薄膜表面形貌相比, 在 NiCr 薄膜中掺杂 C 元素后, 团聚的颗粒增大, 颗粒之间结合较紧密, 其主要原因是在 NiCr 合金中掺杂 C 元素, C 原子直径比 Ni 和 Cr 原子小, 它会渗入到 NiCr 薄膜的孔洞和缺陷中, 在合适条件下可形成更加致密的原子排列。另外, NiCr 薄膜中添加 C 元素, 会使 NiCr 薄膜向非晶态转化, 由于非晶态薄膜比晶态薄膜致密, 因此, NiCrC 膜层紧密, 缺陷少。从图 2(b)~(d)还可发现, NiCr 薄膜中随着 C 元素含量的增加, 表面颗粒增大。这是由于大量的 C 原子在薄膜表面聚集, 会阻碍 C 原子在薄膜表面的扩散, 造成 C 原子在薄膜表面团聚。

由图 3 可见, NiCrC₁ 薄膜厚度明显比 NiCr 薄

膜厚度小, 反映了 NiCr 薄膜加 C 元素后膜层致密性增强, 间接地证明了 NiCrC₁ 薄膜缺陷少, 因而, NiCr 薄膜中掺杂 C 元素后电性能更稳定。

2.2.2 晶体结构比较

图 4 为 NiCr 和 NiCrC₁ 薄膜的 XRD 图谱。由于基底没加热, 薄膜结晶性不好, 所以 NiCr 薄膜仅出现六角结构的 Ni(011)衍射峰, NiCrC₁ 薄膜中出现了 Ni 常见的晶面结构, 即面心结构的 Ni(111), 而没发现 Cr、C 元素的衍射峰。查阅 NiCr 合金相图可知, 当 Cr 含量为 20 at.%, 合金温度低于 1200 °C 时, 薄膜中主要为 Ni 的单项固溶体, Cr 元素大部分以非晶形式溶于 Ni 晶格中。当在 NiCr 薄膜中掺杂 C 元素后, 由于 C 元素原子半径小, C 原子主要

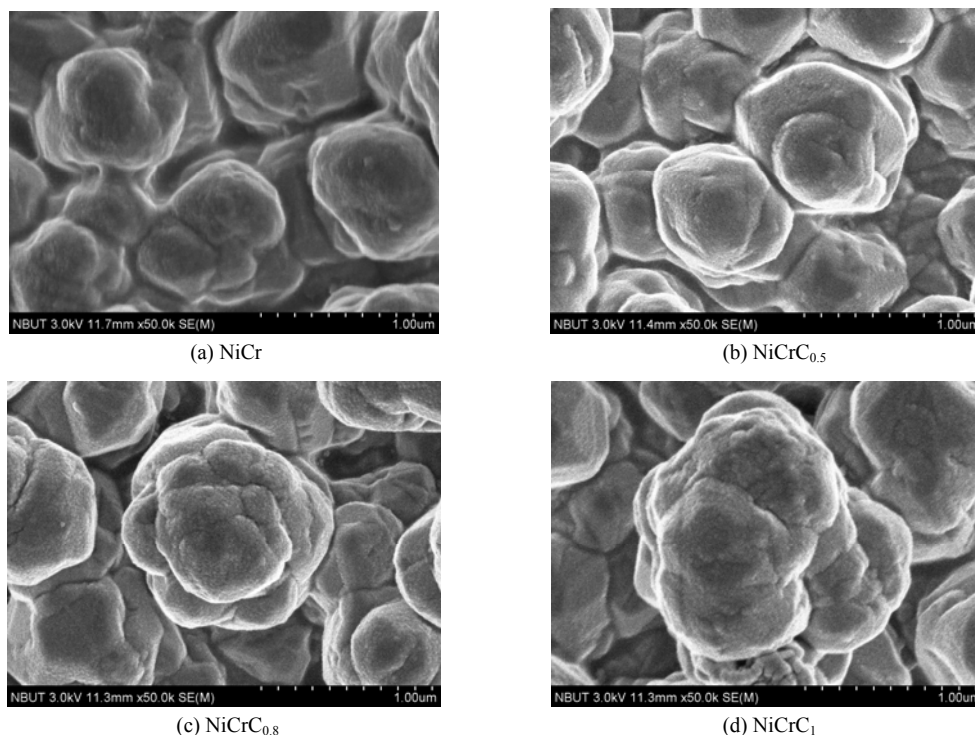


图2 不同 C 含量的 NiCrC 薄膜的 SEM 形貌图

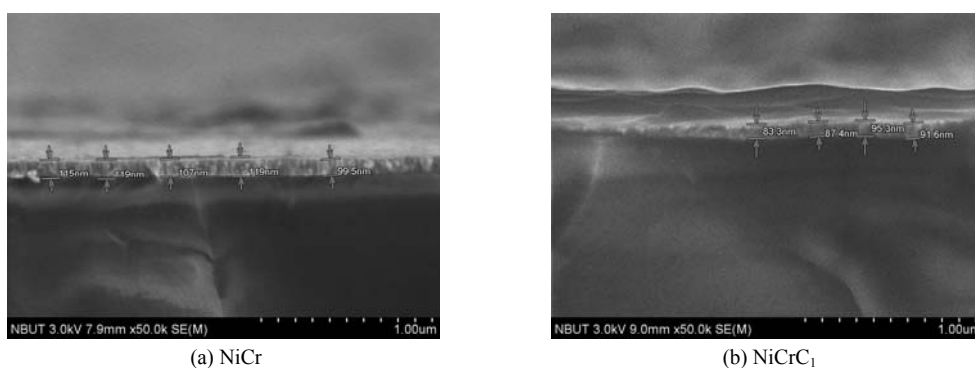


图3 NiCr 和 NiCrC₁ 薄膜的 SEM 截面图

以非晶形式嵌入 Ni 晶格间隙中, 因此, NiCrC_1 薄膜中不可能出现三者的化合物. NiCrC_1 薄膜中的 $\text{Ni}(111)$ 衍射峰强度相对于 NiCr 薄膜中的 $\text{Ni}(011)$ 减小很多, 这种现象证明 C 元素的加入增加了薄膜的非晶化程度. 另外, C 的加入使沉积在铜基底上的疏松 NiCr 膜层变得紧密, 并改变了晶面的择优取向, 使得 Ni 晶面结构由少见的 $\text{Ni}(011)$ 结构转变为常见的 $\text{Ni}(111)$ 结构. 晶面结构的改变也是影响 NiCrC_1 薄膜电性能比 NiCr 薄膜稳定的原因之一. 由于 NiCr 薄膜中掺杂 C 元素后, 改变了薄膜的晶面结构、增加了薄膜的非晶化程度, 从而减小了薄膜的内应力, 因而, NiCrC_1 薄膜的电性能比 NiCr 薄膜更稳定.

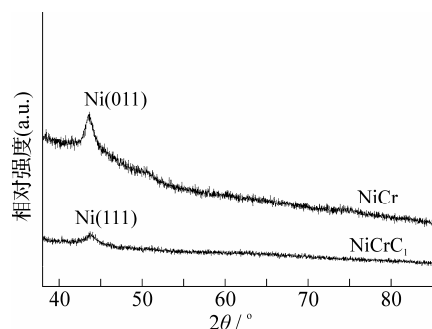


图4 沉积态时 NiCr 和 NiCrC_1 薄膜 XRD 图谱

2.2.3 薄膜表面成分比较

图 5 分别呈现的是在相同检测条件下获得的 NiCr 和 NiCrC_1 薄膜的 XPS 全谱图. 比较图谱可发现 NiCr 薄膜含氧量比 NiCrC_1 薄膜含氧量高的多, 主要因为 NiCr 薄膜中孔洞较多(图 2), 吸附氧能力较强, 而 NiCrC_1 薄膜膜层致密, 孔洞少, 因而吸附氧的能力较弱. 2 种薄膜中还有一部分氧来源于被氧化的薄膜表面. 由于 NiCr 薄膜吸氧能力强, 因此比 NiCrC_1 薄膜更容易氧化. 但在室温下, NiCr 薄膜表面被氧化程度较低, 因而, 由于薄膜表面被氧化带来的电阻率和方阻值的增加幅度较小^[13]. 另外, NiCr 薄膜中也被检测出的 C 元素, 其 C 元素和 NiCrC_1 薄膜中的一部分 C 元素主要来源于被污染的薄膜表面. 从对 2 种薄膜的 XPS 全谱图的比较中还会发现, NiCrC_1 薄膜的 Ni、Cr 元素的相对含量比 NiCr 薄膜的要低, 这是由于 NiCrC_1 薄膜中含有 C 元素, 自然其他元素的含量就低了.

2.3 NiCrC 薄膜中 C 元素的拉曼分析

图 6 显示了 NiCrC_1 薄膜沉积在铜箔基底上的

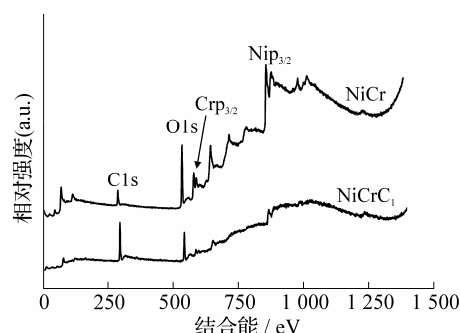


图5 NiCr 和 NiCrC_1 薄膜表面的 XPS 全图谱

Raman 光谱. 在 1588.67 cm^{-1} 处出现了明显的 G 峰, 在 1348.04 cm^{-1} 处出现了微弱的 D 峰, 说明 C 元素主要以非晶的形式存在. G 峰来源于石墨化程度较高的六元环网面内 sp^2 杂化的 C-C 键振动, 并由 2 个 E_{2g} Raman 活性振动模式产生, 指示的是有序的石墨结构. D 峰则来源于晶粒边界杂乱无序或其他结构缺陷处杂化键的伸缩振动, 主要由 Raman 非活性呼吸振动模式 A_{1g} 造成.

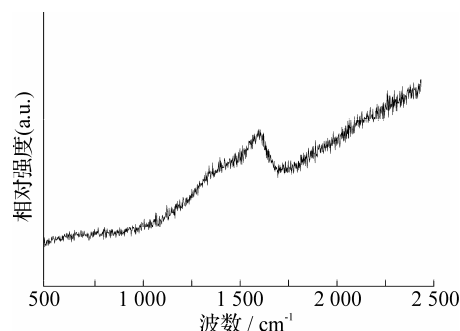


图6 NiCrC_1 薄膜内 C 的 Raman 光谱

图 7 呈现了以铜箔为基底 NiCrC_1 薄膜中的 C1s XPS 分峰图谱, sp^2 和 sp^3 的波峰分别位于结合能为 284.4 eV 和 285.4 eV 处, 由分峰图谱中的面积比可求出 sp^2 占 73.3%, sp^3 占 26.7%, 可知 C1s 仍以 sp^2 杂化态为主, 薄膜中的 C 具有类石墨的性质, 因此 NiCrC_1 具有较稳定的电性能.

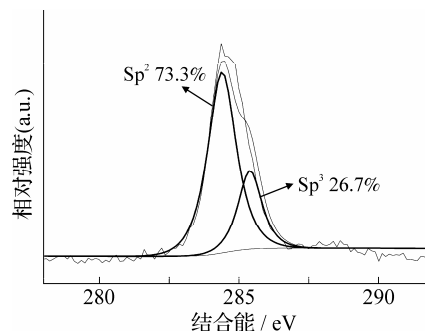


图7 NiCrC_1 薄膜的 C1s XPS 分峰拟合图谱

3 结论

利用闭合磁场非平衡磁控溅射方法, 通过在电性能较好的 NiCr 电阻材料中掺杂合适的 C 元素获得的 NiCrC 薄膜电阻材料, 相比 NiCr 薄膜具有更稳定的电性能和较大的方阻值。NiCrC 薄膜电阻材料的发现, 拓展了埋入式薄膜电阻材料的类型, 提高了埋入式薄膜电阻材料的性能。尤其是在 NiCr 薄膜中掺杂 C 元素后, 改变了薄膜的晶面结构, 使得薄膜的择优取向由 Ni(011)变为 Ni(111); NiCr 薄膜中掺杂 C 元素后, 减小了薄膜的缺陷和应力; NiCrC 薄膜中晶体主要以 Ni 的单项固溶体的形式存在, Cr、C 元素主要以非晶形式溶于 Ni 晶格或晶格间隙中; NiCrC 薄膜中 C 元素以 sp^2 杂化态为主, 具有类石墨的性质。所有这些引起 NiCrC 薄膜具有更稳定的电性能。

参考文献:

- [1] Wang J, Hilburn R, Clouser S. Manufacturing embedded resistors[C]. IPC EXPO 2002 Proceedings of the Technical Conference, Louisiana, 2002:3-4.
- [2] Min G. Embedded passive resistors challenges and opportunities for conducting polymers[J]. Synthetic Metals, 2005, 153(1/3):49-52.
- [3] Lee H F, Chan C Y, Tang C S. Embedding capacitors and resistors into printed circuit boards using a sequential lamination technique[J]. J Mater Process Technol, 2008, 207(1/3):72-88.
- [4] Kazi I H, Wild P M, Moore T N, et al. The electro-mechanical behavior of nichrome (80/20 wt.%) film[J]. Thin Solid Films, 2003, 433(1/2):337-343.
- [5] Gladun C, Heinrich A, Lange F, et al. Electrical transport properties of high resistance Cr-Si-O thin films[J]. Thin Solid Films, 1985, 125(1/2):101-106.
- [6] Lai L F, Zeng W J, Fu X Z, et al. Annealing effect on the electrical properties and microstructure of embedded Ni-Cr thin film resistor[J]. Journal of Alloys Compd, 2012, 538:125-130.
- [7] Rölke J. Nichrome thin film technology and its application[J]. Electrocomponent Science and Technology, 1981, 9:51-57.
- [8] 夏爱林, 韩宝善. 直流磁控溅射 Si 和玻璃衬底 Fe/Co 多层膜磁性比较[J]. 物理学报, 2008, 57(1):545-549.
- [9] Tsai M H, Sun S C, Tsai C E, et al. Comparison of the diffusion barrier properties of chemical-vapor-deposited TaN and sputtered TaN between Cu and Si[J]. J Appl Phys, 1996, 79(9):6932-6938.
- [10] 丁万春, 施忠. 埋入式电阻工艺的开发[J]. 印制电路信息, 2002(7):36-44.
- [11] Sondheimer E H. The mean free path of electrons in metals[J]. Advances in Physics, 1952(1):1-42.
- [12] Howson M A. Incipient localisation and electron-electron correlation effects in metallic glass alloys[J]. Journal of Physics F: Metal Physics, 1984, 14:25-31.
- [13] Erat S, Metina H, Ar M. Influence of the annealing in nitrogen atmosphere on the XRD, EDX, SEM and electrical properties of chemical bath deposited CdSe thin films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 111: 114-120.

Electrical Properties and Microstructures of Carbon-doped Nickel-Chromium Alloy Thin Films

LAI Li-fei¹, SUN Rong²

(1.School of Materials Science and Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China;
2.Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The electrical properties of C -doped NiCr alloy thin film used as resistor materials, which is obtained by unbalanced magnetron sputtering process in the closed magnetic field, are found to be better than that of NiCr alloy thin films. The results from the experiment conducted in this research show that the preferred orientations of NiCrC thin film is Ni(011), while that of NiCr thin film is Ni(111); Also found is that the defects and stresses in NiCrC are reduced, and the carbon in NiCrC thin film possesses the graphite-like structure.

Key words: C-doped NiCr alloy thin film; embedded thin film resistor; electrical properties; microstructures

(责任编辑 章践立)