

提高 Ni-Cr 合金薄膜电阻稳定性的工艺研究

戚云娟, 邓勇生

(陕西电器研究所, 西安 710035)

摘要: **目的** 通过改变沉积 Ni-Cr 合金薄膜厚度、增加保护薄膜及梯度升温热处理工艺, 获得电阻稳定性良好的合金薄膜。**方法** 采用离子束溅射镀膜工艺, 沉积 160、230、300 nm 厚的合金薄膜, 并沉积 200 nm 厚的 SiO₂ 保护薄膜, 采用梯度升温的方式对薄膜进行真空热处理。通过安捷伦数字多用表测试试件热处理前后阻值的大小, 通过差值计算出阻值变化量, 并进行薄膜电阻稳定性研究。**结果** 与 160 nm 厚的合金薄膜的电阻变化相比, 将厚度提高到 300 nm, 热处理前后阻值的变化从 25 Ω 减小到 2 Ω 。与没有保护膜的合金薄膜热处理前后的阻值变化相比, 增加保护膜的阻值从 76 Ω 减小到 25 Ω 。与直接升温的薄膜热处理工艺相比, 采用阶梯升温的方式进行薄膜热处理的薄膜电阻从 46 Ω 减小到了 25 Ω , 薄膜电阻稳定性提高。**结论** 合金膜厚的增加可减小薄膜的边界和杂质效应, 有利于提高薄膜的电阻稳定性。增加保护薄膜可阻止外界环境中水汽等对薄膜的影响, 阶梯升温方式有利于薄膜残余应力的充分释放, 可提高薄膜电阻的稳定性。

关键词: Ni-Cr 合金薄膜; 电阻; 热处理; 保护薄膜; 电阻稳定性

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0276-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.038

Technology Improving the Stability of Ni-Cr Alloy Film Resistance

QI Yun-juan, DENG Yong-sheng

(Shaanxi Institute of Electrical Appliances, Xi'an 710035, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain the alloy film with good resistance stability by changing the thickness of the film, increasing the protective film and adopting the Gradient thermo treatment process. Ion beam sputtering process was used to deposit 160 nm and 300 nm thick alloy thin films and 200 nm thick SiO₂ protective films. Gradient thermo treatment process was adopted to carry out vacuum heat treatment to thin films. The Agilent digital multimeter was used to test the resistance value before and after heat treatment and the difference value was adopted to calculate the resistance change to study the film resistance stability. Compared with the resistance change in 160 nm alloy thin film, the resistance change in 300 nm thick films before and after heat treatment respectively decreased to 2 Ω from 25 Ω . Compared with the resistance change in alloy thin films without protective film before and after the heat treatment, the resistance change in the film with protective film dropped to 25 Ω from 76 Ω . Compared with the direct heating process of thin film, the resistance change in the film processed by Gradient temperature rising method lowered to 25 Ω from 46 Ω . Moreover, the resistance stability of film improved. The increase of alloy film thickness can reduce the boundary and impurity effects of film and improve the resistance stability of thin film. Increasing the protective film can prevent the water and vapor in the external environment from affecting the film. The Gradient temperature rising method is beneficial for the film to fully release the residual stress and improve the resistance stability of thin film.

KEY WORDS: Ni-Cr film; resistance; heat treatment; protective film; resistance stability

收稿日期: 2018-01-18; 修订日期: 2018-05-21

Received: 2018-01-18; Revised: 2018-05-21

作者简介: 戚云娟 (1986—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为高稳定性溅射薄膜工艺开发。

Biography: QI Yun-juan (1986—), Female, Master, Engineer, Research focus: technology development of high stability sputtering thin film.

随着薄膜技术与传感器制造技术的相结合,在国防、航空、航天及自动化控制等领域,对高精度、高稳定性、耐恶劣环境的合金薄膜压力传感器提出了更高的要求^[1]。Ni-Cr 合金薄膜由于具有较低的电阻温度系数、稳定的电性能、高敏感度且能适应严苛环境,使其成为研究热点^[2],在薄膜电子器件和薄膜传感器上也得到广泛应用。目前,制备合金薄膜的方法有蒸发法、离子溅射与磁控溅射法。与采用蒸发法相比,采用离子束溅射沉积技术制备薄膜可通过对电气参数的控制,很方便地控制离子,进而改变或提高薄膜特性^[3-4],并且具有膜层均匀性及致密性高、附着力好等优点^[5]。该技术沉积的薄膜质量受到衬底温度、溅射功率、工作气压、沉积速率等工艺因素的影响很大,优化薄膜制备工艺十分关键,而适当的稳定化热处理可减少薄膜在沉积过程中带入的多种晶体缺陷^[6],使薄膜的残余应力得到释放,结构与性能趋于稳定。

压力传感器是一种广泛使用的传感器,传统粘贴工艺制备的敏感元件体积大、性能不稳定、寿命短、性价比低^[7]。陕西电器研究所采用先进的离子束溅射镀膜技术,在不锈钢弹性体表面通过沉积绝缘薄膜、金属薄膜制作压力传感器敏感元件,这种压力传感器具有体积小、蠕变小、产品寿命长、长期稳定好等优点^[8-9],已在油田、煤炭、机械等行业的应用中体现了优势和竞争力。但是,随着薄膜传感器应用领域的不断拓展,为了能够满足太空、高温等特殊环境对薄膜传感器高稳定性的要求,有必要进一步研究提高薄膜电阻的稳定性。

本文从影响薄膜电阻稳定性的两个主要因素(改进薄膜制作及热处理工艺)出发,研究分析了不同合金薄膜厚度、有无保护薄膜及不同热处理工艺对薄膜电阻稳定性的影响,找到了提高薄膜电阻稳定性的新工艺。

1 试验

1.1 制备工艺

本研究的试件均采用 17-4PH 不锈钢弹性体为基底,制作工艺如图 1 所示,具体为:

(1) 采用机械研抛及超声波清洗对弹性体表面进行预处理,使其表面光洁度达到镀膜质量要求,在显微镜下对表面进行检查筛选。

(2) 绝缘介质薄膜是在金属基底与合金应变薄膜之间起绝缘隔离作用的重要膜层,本文采用等离子体化学气相沉积法沉积绝缘介质薄膜,其厚度约为 1.5 μm 。

(3) 应变合金薄膜是沉积在绝缘薄膜上的制作惠斯通电桥的 NiCr 膜层,本文采用离子束溅射法沉积合金 NiCr 薄膜,合金薄膜厚度为 160、230、300 nm。

(4) 采用紫外曝光与离子束刻蚀结合的方法制作感受应变的惠斯通应变电桥图形。首先对沉积完全合金薄膜的弹性体表面用甩胶机进行光刻胶涂覆,再通过紫外曝光、显影将掩模板表面设计的惠斯通应变电桥图形精确地通过光刻胶复制到合金薄膜表面,最后采用离子束刻蚀法将光刻胶保护的应变图形以外的多余合金薄膜去除,并超声波清洗掉光刻胶,留下所需要的惠斯通应变电桥图形部分。

(5) 为了防止应变合金薄膜受到外界空气中湿气及杂质物的污染,在惠斯通应变图形表面,采用光刻胶对电极进行覆盖保护,电极以外的其他应变图形采用离子束溅射法沉积一层 200 nm 厚的氧化硅薄膜作为保护膜层。

(6) 对沉积完保护薄膜的敏感元件,进行两种不同工艺的薄膜热处理,以消除晶格缺陷,减小薄膜的残余应力,提高薄膜的稳定性。

(7) 电极制作。将进行完薄膜热处理的敏感元件进行二次涂覆、曝光电极,对电极以外的部分进行光刻胶保护,采用离子束溅射法在电极上沉积一层 600 nm 的 Ni/Au 电极薄膜,可提高电极的可焊性。

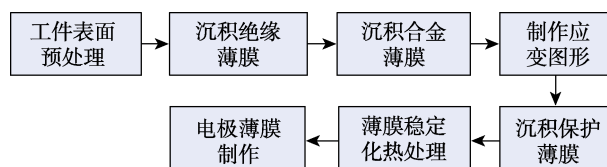


图 1 溅射薄膜敏感元件制作工艺流程图
Fig.1 Process flow chart for making thin film sensitive element

1.2 试验方案

按照图 1 的工艺流程制作所有试件,采用设计的两种不同应变图形制作膜厚为 160、230、300 nm 的试件,保证单片应变电阻均为 $(3000\pm 500)\Omega$ 。研究方案设计如表 1,每组试验选取 5 个试件,试验结果为 5 个试件的均值。此试验设计可分析不同薄膜热退火工艺对薄膜电阻稳定性的影响。

1.3 测试方法

将试件固定在 GKBCG-1 型专用测试工装上,用 34401A 型安捷伦万用表分别测试每个试件制作完成时的电阻值和经过不同热处理工艺后的电阻值,比较不同膜厚、有无保护薄膜及不同热处理工艺对应的每组试件电阻变化的均值。

表 1 不同的制作及热处理工艺试验方案
Tab.1 Test schemes of different production and heat treatment processes

Serial number	Manufacturing process		Heat treatment process			
			Heat annealing		Heat preservation	
	Film thickness/nm	Protective film	Temperature/°C	Time/h	Temperature/°C	Time/h
1	160				380	3
2	160		250	1	380	3
3	160	SiO ₂			380	3
4	160	SiO ₂	250	1	380	3
5	230	SiO ₂	250	1	380	3
6	300				380	3
7	300		250	1	380	3
8	300	SiO ₂			380	3
9	300	SiO ₂	250	1	380	3

2 结果与讨论

采用 1.3 节的测试方法, 测试结果如表 2 所示, 表中 R_{1x} 和 R_{2x} 分别表示热处理前后每组 5 个试件的平均电阻值, ΔR 为热处理前后每组试件阻值的变化值。

表 2 不同的制作及热处理工艺样品电阻的平均变化值
Tab.2 Average variation of resistance in samples with different fabrication and heat treatment processes

Serial number	Sample number	Resistance value/ Ω		
		R_{1x}	R_{2x}	ΔR
1	1~5	2918	3015	97
2	6~10	2983	3059	76
3	11~15	2917	2963	46
4	16~20	2933	2958	25
5	21~25	3116	3127	11
6	26~30	2899	2877	22
7	31~35	2992	2998	6
8	36~40	2888	2885	3
9	41~45	2868	2866	2

从表 2 可知, 热处理后, 薄膜电阻有增大的趋势, 因为薄膜在热退火过程中, 其原子活动能力提高, 使原子通过表面扩散位置发生了变化, 从而使细小晶粒合并为较大的晶粒, 即凝聚效应^[10], 所以薄膜厚度发生了变化, 且在较高温度进行热退火会使表面生成一层薄氧化层, 使氧扩散到 Ni 的晶粒界面, 生成氧化物绝缘层, 导电膜层厚度减小, 从而使薄膜电阻值增大。对比试验 1—4、5—9 及 4、5、9 组样品阻值的变化情况可知, 膜层越薄, 阻值变化越大。薄膜结构会随着热处理温度的升高而发生变化, 并引起电阻的变化, 薄膜越薄, 变化越明显。因为制作完的非晶态薄膜中含有大量缺陷, 薄膜处于不稳定状态, 电子散射强烈, 非晶态薄膜的电阻率较高^[11], 在热处理过程中, 这些影响电阻变化的因素会逐渐减少。另外, 薄

膜电阻的稳定性与其制作过程中产生的薄膜尺寸效应有关, 在 Ni-Cr 合金薄膜的成膜过程中, 当薄膜厚度较薄为 (160 nm) 时, 薄膜在从岛状颗粒逐渐长大形成网状薄膜时, 薄膜中存在的点缺陷 (空位、少量杂质原子等)、线缺陷和表面效应对电阻有很大影响, 界面散射效应会引起电阻变化, 存在明显的纳米尺寸效应^[12]。随着薄膜厚度的增加, 膜厚为 230 nm 时, 尺寸效应减小, 阻值变化有明显变小的趋势。图 2 为膜厚 300 nm 的 Ni-Cr 合金薄膜的表面形貌, 可知薄膜生长成均匀、连续的形态, 由于薄膜中空洞等缺陷的减少, 表面尺寸效应基本消除, 所以薄膜电阻的阻值变化很小, 趋于稳定。因此, 300 nm 厚的 Ni-Cr 合金薄膜为稳定状态, 300 nm 为最佳的薄膜厚度。

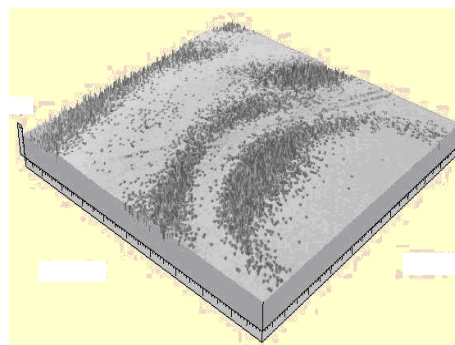


图 2 膜厚为 300 nm 的薄膜表面形貌
Fig.2 Surface morphology of 300 nm thick film

比较试验 1 与 3、2 与 4、6 与 8、7 与 9 所对应的样品阻值变化可知, 在膜厚和热处理工艺相同的条件下, 没有制作保护膜样品阻值变化均值比做了保护膜的阻值变化大, 因为制作 SiO₂ 保护膜的样品表面在进行热处理退火时, 可有效防止电阻薄膜的氧化, 所以样品薄膜电阻的稳定性得到提高。

比较试验 1 与 2、3 与 4、6 与 7、8 与 9, 其中试验 1、3、6、8 对应样品均只在较高温度 (380 °C) 下进行 3 h 的热退火处理; 试验 2、4、7、9 对应样

品的热处理工艺均采用阶梯升温的方式,即先将温度升高到较低温度(250℃)并保温1h,再将温度升高到较高温度(380℃)并保温3h。从样品阻值变化可知,采用梯度升温热处理方式的试件的阻值变化比直接升温的小,因为热处理后合金薄膜由非晶态转变成晶态,晶格中的金属离子对电子的散射作用减弱,薄膜中的缺陷减少^[13]。梯度分步升温的热处理方式有利于原子充分迁移,使晶粒长大,晶界减少,晶界上的缺陷会消除。热处理使薄膜制作过程中产生的位错移动到表面消失,晶界缺陷数量下降,残余应力被消除^[14],增强了薄膜与基体的附着力,从而改善了薄膜的热稳定性,使薄膜的结构得到很大的改善,薄膜由亚稳态转变为稳定状态^[15],性能趋向稳定。所以,新的热处理工艺有利于提高薄膜的电阻稳定性。

3 结论

1) 在其他工艺条件不变的条件下,适当地增加应变合金薄膜的厚度,将膜厚从160nm增加到300nm,可显著提高薄膜电阻的稳定性。

2) 制作保护薄膜可有效防止合金薄膜在高温下的氧化,使合金薄膜的电阻稳定性显著提高。

3) 采用阶梯升温的热处理新工艺有利于提高薄膜的电阻稳定性。

4) 通过本文的研究获得了提高薄膜电阻稳定性的新工艺:合金薄膜厚度增加到300nm,在应变图形上制作SiO₂保护薄膜,先在250℃下热退火1h,后升温到380℃并保温3h。

参考文献

- [1] 吕惠民,田敬民.压力传感器的研究现状与发展趋势[J].半导体技术,1998(3):11.
LV Hui-min, Tian Jing-min. Current situation and development trend[J]. Semiconductor pressure sensor technology, 1998(3): 11.
- [2] 张丽,姜立娟.高稳定薄膜电阻技术及其应用[J].微处理机,2008(4):44-46.
ZHANG Li, JIANG Li-juan. High stability film resistance technology and its application[J]. Microprocessors, 2008(4): 44-46.
- [3] 孙承松.薄膜技术及应用[M].沈阳:东北大学出版社,1998.
SUN Cheng-song. Film technology and application[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1998.
- [4] 彭银桥.纳米薄膜电阻式压力传感器研究及软件设计[D].长沙:中南大学,2002:36-38.
PENG Yin-qiao. Research and software design of naon thin film resistance pressure sensor[D]. Changsha: Central South University, 2002: 36-38.
- [5] TROJAOLA M. Sensors and systems in space: Ariane 5[J]. Sensors and actuators, 1993, 37-38(A): 223-225.
- [6] KAZI I H, WILD P M, MOORE T N, et al. The Electro-mechanical behavior of nichrome (80/20%) film[J]. Thin solid films, 2003, 433(1-2): 337-343.
- [7] 李科杰.传感器最新进展和技术动向[J].传感器世界,1996,2(5):7-13.
LI Ke-jie. Development and technology issues of sensors[J]. Sensor world, 1996, 2(5): 7-13.
- [8] MATTHEWS S, HYLAND M, JAMES B. Micro-hardness variation in rwlation to carbide development in heat treated Cr₃C₂-Ni-Cr thermal spray coatings[J]. Acta materialia, 2003, 51(14): 4267-4277.
- [9] KLAUL H, JIUNN R H, JONATHAN A. Nichols ion beam deposited ultra-thin transparent metal contacts[J]. Thin solid films, 2000, 366(1-2): 272-278.
- [10] ENIKOW E T, NELSON B J. Three dimensional micro-fabrication for a multi degree of freedom capacitive force sensor using fibre chip coupling[J]. Journal of micromechanics and microengineering, 2000, 10(4): 492-497.
- [11] 唐武,徐可为,王平. Au/Ni-Cr/Ta 多层金属膜退火后的电阻异常增大[J].金属学报,2003,39(2):172-174.
TANG Wu, XU Ke-wei, WANG Ping, et al. Abnormal increases of the resistance of Au/Ni-Cr/Ta multilayer films after annealing[J]. Acta metallurgica sinica, 2003, 39(2): 172-174.
- [12] BRUCKNER W, SCHUMANN J, BAUNACK S, et al. Resistance behavior and inter-diffusion of layered Cu-Ni-Cr films[J]. Thin solid films, 1995, 258(1-2): 236-246.
- [13] 张姝,赖欣,毕剑,等.纳米材料制备技术及其研究进展[J].四川师范大学学报:自然科学版,2001,24(5):516-519.
ZHANG Shu, LAI Xin, BI Jian, et al. The nano-scale materials manufacture technology and its research development[J]. Journal of Sichuan Normal University: Natural science, 2001, 24(5): 516-519.
- [14] 杨邦朝.薄膜材料与薄膜技术的发展动向[J].电子元件与材料,1994,13(10):1-6.
YANG Bang-zhao. The development trend of thin film and film technology[J]. Electronic components and materials, 1994, 13(10): 1-6.
- [15] BHANSALI S, THURMAN H, HOATH S B. Probing human skin as an information-rich smart biological interface using MEMS sensors[J]. Microelectronics journal, 2002, 33(1-2): 121-127.