

氮气流量对 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜 微观结构和电性能的影响

赖莉飞, 王金霞, 鲍明东

(宁波工程学院, 浙江 宁波 315016)

摘要: **目的** 提高埋入式薄膜电阻材料的电性能, 使其具有较大的方阻值、电阻率和较小的电阻温度系数。**方法** 利用闭合磁场非平衡反应磁控溅射技术, 制备 C、N 共掺杂 NiCr 合金埋入式薄膜电阻材料。以前期优化后的溅射参数作为基本实验条件, 通过改变氮气流量, 分别在铜箔基底和参照基底载玻片上, 沉积 C、N 共掺杂 NiCr 合金埋入式薄膜电阻材料。用扫描电子显微镜 (SEM) 和白光干涉仪表征薄膜的表面形貌, 用 X 射线衍射仪 (XRD) 表征薄膜的微观结构, 用 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、X 射线能量散射谱仪 (EDS) 测试薄膜的成分, 用表面轮廓仪测膜厚, 用拉曼光谱仪分析薄膜中的 C 元素, 用四探针测量系统测试埋阻的方阻值和热稳定性。**结果** 随着氮气流量的增加, 薄膜的衍射峰减弱, 非晶化程度增强; 当氮气流量为 15 mL/min 时, 薄膜能获得较小的电阻温度系数和较大电阻率, 此时薄膜的电阻温度系数范围为 $0 \leq \text{TCR}_{\text{NiCrCN}} \leq 1.663 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 电阻率可达到 $2.2970 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。**结论** 反应溅射中产生的中间相 Cr_2N 和 CN 对薄膜的电阻率和方阻值有影响, C、N 共掺杂 NiCr 合金埋入式薄膜电阻材料的电性能优于 NiCr 合金薄膜和 C 掺杂 NiCr 合金薄膜电阻材料。

关键词: C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜; 埋入式薄膜电阻; 磁控溅射; 微观结构; 电性能

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0131-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.015

Effect of Nitrogen Flow Rate on Microstructure and Electrical Properties of C and N Co-doped NiCr Alloy Thin Film

LAI Li-fei, WANG Jin-xia, BAO Ming-dong

(Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the electrical properties of embedded thin film resistor (ETFR) materials, so that they can have larger square resistance value and resistivity as well as smaller resistance temperature coefficient. C/N co-doped NiCr alloy ETFR materials were prepared by reactive closed-field unbalanced magnetron sputtering. With the optimized sputtering parameters obtained in previous experiments as the basic experimental conditions, C and N co-doped NiCr alloy ETFR materials at different nitrogen flow rate were respectively deposited on copper foil substrates and glass slides substrates by changing the nitrogen flow rate. The surface morphology of film was examined by SEM and white light interferometer; the microstructure of film was characterized by XRD; the composition of film was investigated by XPS and EDS; the thickness of film was

收稿日期: 2019-03-20; 修订日期: 2019-05-31

Received: 2019-03-20; Revised: 2019-05-31

基金项目: 宁波市自然科学基金项目 (2018A610078)

Fund: Supported by Ningbo Natural Science Foundation (2018A610078)

作者简介: 赖莉飞 (1972—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能薄膜材料。邮箱: lailf-325@163.com

Biography: LAI Li-fei (1972—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: functional thin film materials. E-mail: lailf-325@163.com

determined by calibrated surface profiler; the carbon in film was analyzed by Raman spectroscopy; and the sheet resistance and thermal stability of the ETFR were measured by Four-Probe Measuring System. The diffraction peaks and the amorphous ingredient of thin films respectively decreased and increased with the increasing of nitrogen flow rate. When the nitrogen flow rate was 15 mL/min, the thin film could obtain small resistance temperature coefficient and large resistivity. The TCR of thin film was in the range of $0 \leq \text{TCR}_{\text{NiCrCN}} \leq 1.663 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ and the resistivity of thin films was $2.2970 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. The intermediate phases Cr_2N and CNs produced during reactive sputtering have effect on the resistivity and sheet resistance of thin film. The electrical properties of the C and N co-doped NiCr alloy ETFR materials are better than those of NiCr alloy ETFR materials and C-doped NiCr alloy ETFR materials.

KEY WORDS: C and N co-doped; NiCr alloy thin film; embedded thin film resistor; magnetron sputtering; microstructures; electrical properties

电子元器件高性能、小型化的发展趋势,要求印刷电路板单位面积贴装的电子元器件数量不断增加,这势必会超过印刷电路板的物理极限。在电子元器件数量中占重要比例的电阻,如采用埋入式薄膜电阻模式^[1],即把薄膜电阻嵌入到印刷电路板内部,能节省布线距离、减少占用空间、降低电路板尺寸与质量,并能提高电性能^[2-4]。

目前已产业化的埋入式薄膜电阻(埋阻)材料的电性能还不够稳定,方阻值不够大^[5-6]。如果用于大电阻电路,要保证电阻占有面积小,只有通过缩小方阻的面积达到该要求(可参照公式 $R=R_s \cdot L/W=N \cdot R_s$, 其中 R_s 是薄膜的方阻值, L 是电阻的长度, W 是电阻的宽度, N 为方阻个数),但这样又会影响电阻的散热性能。电流通过电阻热损耗过大而不能及时排除,会造成电阻永久性损坏,进而制约埋阻进一步向小型化方向发展。

埋阻材料要在大电阻电路中实现电性能稳定的目标,关键因素是提高材料的电阻率、方阻值和降低材料的电阻温度系数(Temperature Coefficient of Resistance, 缩写为 TCR),埋阻材料只有具有较大电阻率、方阻值和更小的 TCR,才能在高密度封装的电子设备中处于自热和受热的环境下,保持稳定的电性能。近年来通过改变电阻材料和制备技术,围绕设计高电阻率、大方阻值和低电阻温度系数薄膜电阻材料研究的报道很多,如 S. K. Lim 等^[7]采用 RF 溅射研制 $\text{SiO}_2\text{-Pt}$ 埋阻材料,埋阻材料的电阻率可达到 $880 \sim 193\,820 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, TCR 在 $3.831\,89 \times 10^{-4} \sim 3.22914 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 范围内,虽然实现了高的电阻率和方阻值,但 TCR 较大,另外选用 Pt 材料成本太高,不利于产业化推广。台湾 Chen 等人^[8]通过金属有机沉积法制备含有 Pd 金属和 CuO 半导体相的电阻膜,方阻值可达 $10^3 \sim 10^4 \Omega/\text{Sq}$, TCR 可控制在 $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 左右,获得较高方阻值,但 TCR 还需进一步减少。另外,采用金属有机沉积法制备的材料的化学组分不易控制,不利于规模化生产。G. Y. Zhou^[9]采用电镀法制备的 NiP 埋阻材料,TCR 可控制在 $4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 之内,电阻率一般在 $60 \sim 100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 范围内。从这些研究中可获

得启示,要提高埋阻材料的电阻率、方阻值和降低电阻温度系数,利用非金属元素与金属元素掺杂是一个突破口。

本研究基于该问题采用磁控溅射技术,选择具有良好电性能的 NiCr(80%/20%,原子数分数)合金^[10-11]为基本材料,通过在该合金材料中掺杂 C、N 元素,以期在埋阻材料电性能方面有新的突破。以前期优化后的溅射参数^[12]作为基本实验条件,通过改变反应气体氮气流量来控制 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜中 N 原子的含量。考虑到在反应溅射中 N 元素可能会与 C 和 Cr 元素形成一些中间相,有利于形成非晶态薄膜,可提高薄膜的电阻率和方阻值,并能降低埋阻的电阻温度系数^[13]。进一步考查不同氮气流量下 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜微观结构、成分和电性能的变化,并与前期实验筛选出的电性能最优的 NiCr 合金薄膜的微观结构和电性能进行比较分析。

1 实验

选用 UDP-650/4 型闭合磁场非平衡磁控溅射平台, NiCr 合金(纯度为 99.99%)和 C(纯度为 99.99%)作为靶材,高纯氩气和氮气(纯度为 99.999%)分别作为溅射气体和反应气体。选 VLP 电解铜箔作为溅射基底(铜箔做基底不仅能提高埋阻材料的电阻率,还能做埋阻的电极^[14-15]),载玻片作为参照基底(便于测试薄膜厚度^[11])。采用双靶共溅方式沉积 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜。依据前期优化后的基本实验条件^[12]:偏压 -90 V, NiCr 靶电流 3 A, C 靶电流 1 A,本底真空度 $4.0 \times 10^{-5} \text{ torr}$, Ar 气流量 25 mL/min, 溅射时间 8 min, 转速 4 r/min, 基底温度为室温。氮气流量分别取 5、10、15、20 mL/min。选无水丙酮、无水乙醇和去离子水为清洗剂,取铜箔与载玻片分别在无水丙酮、无水酒精和去离子水中各超声清洗 10 min,清洗完毕后取出,用氮气枪吹干,并立即放入溅射室内。

测试仪器选用 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)和白光干涉仪(MicroXAM-100)测试薄

膜的表面形貌。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 射线光电能谱仪 (XPS) 和 EMAX250 型 X 射线能量散射谱仪 (EDS) 检测薄膜的成分。用 XP-1 型表面轮廓仪测膜厚。用 Renishaw in Via 激光显微拉曼光谱仪分析薄膜中的 C 元素, HRMS-800 高温四探针测量系统测试埋阻的方阻值和热稳定性。

2 结果及分析

2.1 不同氮气流量下 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的形貌变化

图 1 显示了 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜在不同氮气流量下的 SEM 形貌图。由图 1 可看出, 在氮气流量由 0 mL/min 增加到 15 mL/min 的过程中, 薄膜表面颗粒逐渐长大并逐渐变均匀, 且薄膜结构变紧密; 而氮气流量从 15 mL/min 增加到 20 mL/min 的过程中, 颗粒变小, 但有些地方并没连接成紧密的片状结构, 出现了一些零散的大颗粒团。薄膜表面结构的变化可以解释为: 在氮气流量由 0 mL/min 增加到

15 mL/min 的过程中, 一方面, 随着氮气流量的增加, 反应气体的分压得以提高, 导致等离子体与气体原子间的碰撞增强, 气体分子的平均自由程下降, 引起到达基底表面的等离子体能量降低, 从而反溅射效应的影响降低, 粒子沉积速率增加^[16]; 另一方面, 由于 N 等离子体比 Ar 等离子体质量轻, 因此被溅射出来的靶原子或离子与 N 等离子体发生非弹性碰撞损失的动能比与 Ar 等离子体发生碰撞损失的动能小, 也引起更多的靶原子或离子到达基底表面。过多的粒子沉积在基底表面, 会引起沉积在基底上的原子或反应生成的活性基团等来不及完全扩散, 形成团簇聚集, 造成颗粒增大和膜厚增加。当氮气流量增加到一定程度时, 被溅射原子与等离子体间的碰撞和散射现象进一步加剧, 使得被沉积的原子和活性反应基团沉积速率降低, 沉积时间延长, 被沉积原子具有更多的扩散时间, 因此膜层变得致密。当氮气流量增加到 20 mL/min 时, 氮与铬、碳反应加速, 其部分反应物覆盖在靶材上, 导致靶材中毒, 造成溅射速率降低并引起沉积在基底表面的粒子动能减少和扩散能力减弱^[17], 使得被沉积粒子没有能力去填补薄膜表面孔洞, 因此薄膜表面出现了零散的大颗粒团聚和孔洞。

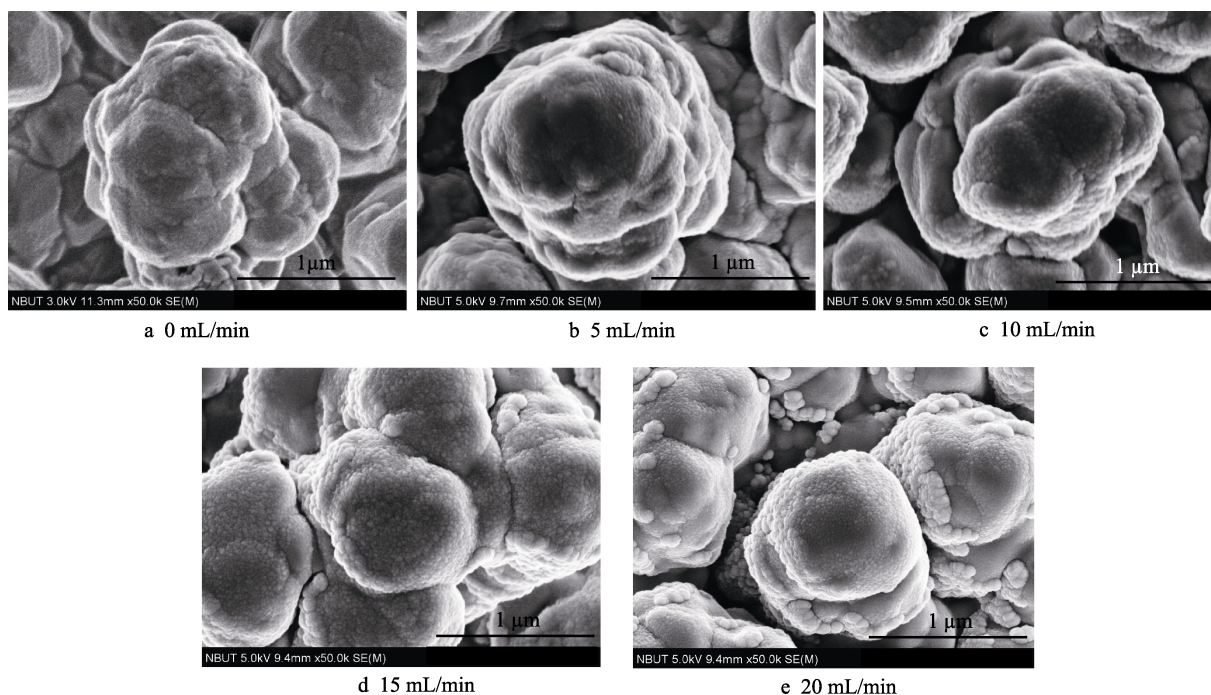


图 1 不同氮气流量下 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的 SEM 形貌图

Fig.1 SEM surface images of the C/N co-doped NiCr alloy thin films at different nitrogen flow rates

2.2 不同氮气流量下 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜微观结构的变化

图 2 为 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜在不同氮气流量下的 XRD 图谱。由图 2 可发现: 当氮气流量为 0 mL/min 时, 薄膜中出现了明显的面心立方结构的 Ni(111)衍射峰, 但峰的半高宽比较宽, 表明薄膜结晶

性不好; 当氮气流量为 5 mL/min 时, Ni(111)衍射峰已经变的很弱; 当氮气流量达到 20 mL/min 时, 薄膜中已经看不到明显的衍射峰, 实验结果暗示薄膜中掺杂 N 元素可加速薄膜的非晶化进程。另外, 在 XRD 图谱中并没出现 Cr 元素、C 元素以及 Cr_2N 和 CN 等中间相的衍射峰。根据 NiCr 合金相图可知: 此时薄膜中主要为 Ni 的单项固溶体, Cr 元素大部分以非晶

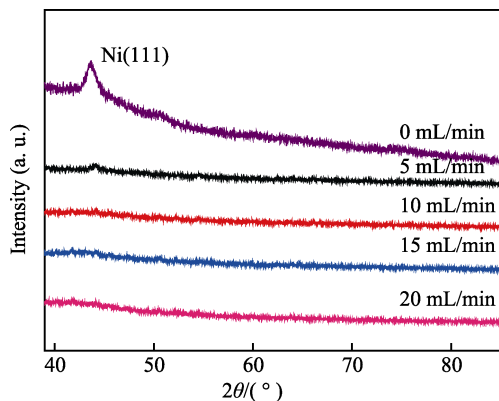


图2 不同氮气流量下 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the C/N co-doped NiCr alloy thin film at different nitrogen flow rates

形式溶于 Ni 晶格中, 因此没显示 Cr 元素的衍射峰, 而 C、N 元素原子半径小, 它们一部分以非晶形式嵌入在 Ni 晶格间隙中, 一部分参与了反应, 其生成物 Cr_2N 和 CN 等一方面在薄膜中含量较低, 另一方面它们主要以非晶态形式存在, 这些因素影响了 C、N, 以及 Cr_2N 和 CN 等衍射峰的出现。

2.3 不同氮气流量下 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜成分的变化

图 3 呈现了不同氮气流量下 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的 EDS 检测结果。为了便于比较, 提取 EDS 检测数据并扣除基底 Cu 原子, 把 Ni、Cr 原子比随氮

气流量的变化以及薄膜中各元素成分随氮气流量的变化分别用图 4 和图 5 展示出来。由图 4 可知, 当氮气流量为 0 mL/min 时, Ni、Cr 原子比为 3.90; 当真空腔内通入氮气后, Ni、Cr 原子比先减少为 3.59, 然后再升高; 当氮气流量为 15 mL/min 时, Ni、Cr 原子比达到最大, 其值为 4.27。但是随着氮气流量进一步增加到 20 mL/min 时, Ni、Cr 原子比却跌落为 3.08。由于 Ni 元素的溅射阈值比 Cr 元素高, 所以一般 Ni 元素的溅射率比 Cr 元素的小^[18], 引起被沉积薄膜中 Ni、Cr 原子比小于靶材中两元素原子比 4:1。当腔体通入 5 mL/min 氮气时, 被溅射出来的粒子与 N 等离子体发生非弹性碰撞损失的动能比与 Ar 等离子体发生碰撞损失的动能小, 因此有更多的 Ni、Cr 粒子沉积在基底上, 由于 Cr 元素的溅射速率比 Ni 元素大, 所以薄膜中 Cr 原子的增加幅度比 Ni 原子的大, 因此 Ni、Cr 原子比减小。当氮气流量由 5 mL/min 增加到 15 mL/min 时, Cr 元素与 N 元素反应加剧, Cr 元素参与反应后能量减小, 引起其沉积速率减小, 从而导致薄膜中 Cr 原子含量减少, 因此, Ni、Cr 原子比增大。当氮气流量增加到 20 mL/min 时, Ni、Cr 原子比急剧下降, 可推测靶材已中毒, 该现象影响了 NiCr 合金靶的溅射速率。由于 Ni 元素的溅射阈值比 Cr 元素的高, 所以对 Ni 元素的溅射速率影响更大, 因此薄膜中 Ni 元素减少 (图 5 中显示的结果也印证了这个分析), 所以 Ni、Cr 原子比偏离靶材中两元素原子比更远。

图 5 中还显示随着氮气流量的增加, 薄膜中氮原

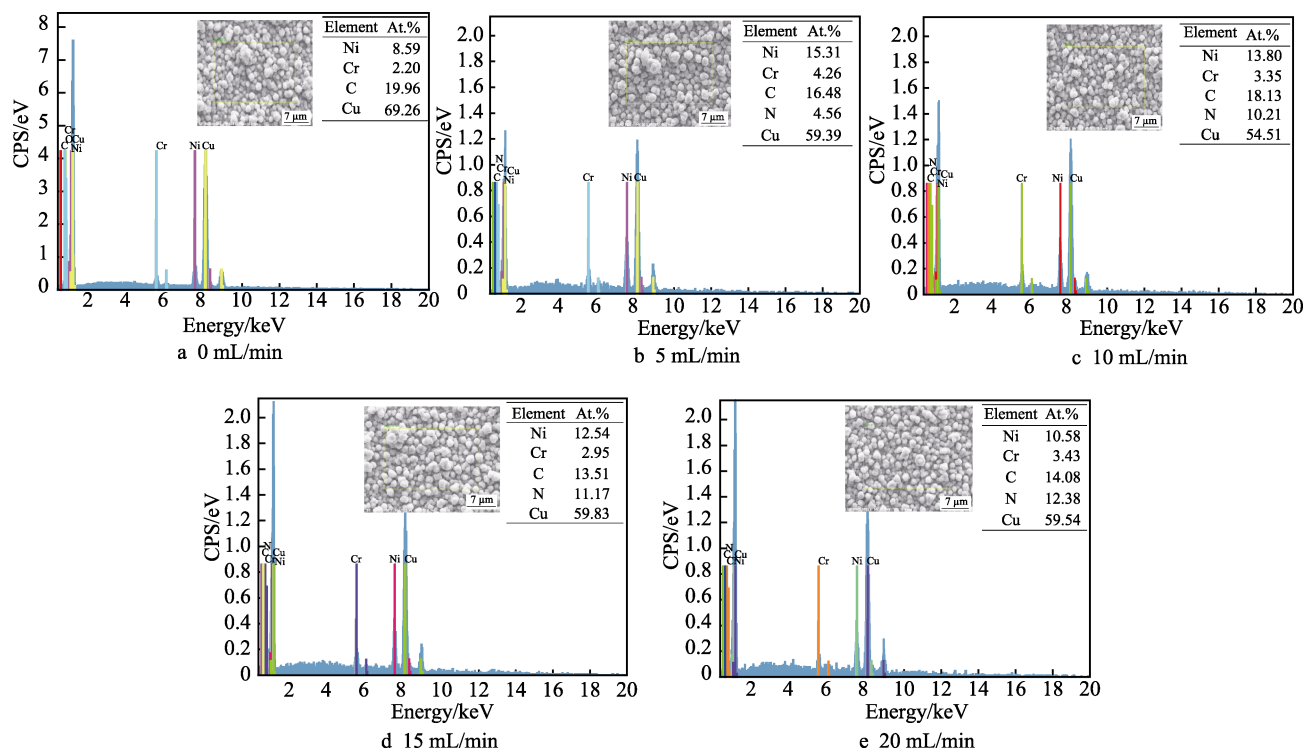


图3 不同氮气流量下 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的 EDS 图谱

Fig.3 EDS analysis for the C/N co-doped NiCr alloy thin films at different nitrogen flow rates

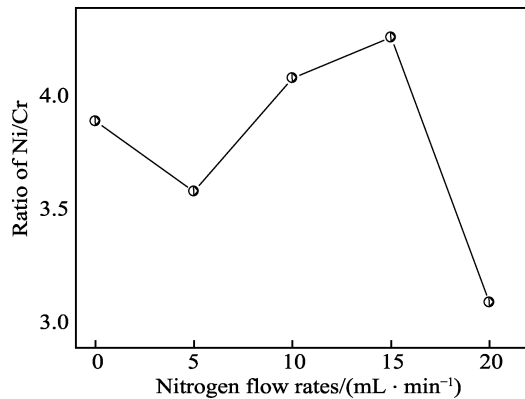


图 4 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜中 Ni/Cr 原子比随氮气流量的变化

Fig.4 Ni/Cr atomic ratio in C/N co-doped NiCr alloy thin film dependence of the nitrogen flow rates

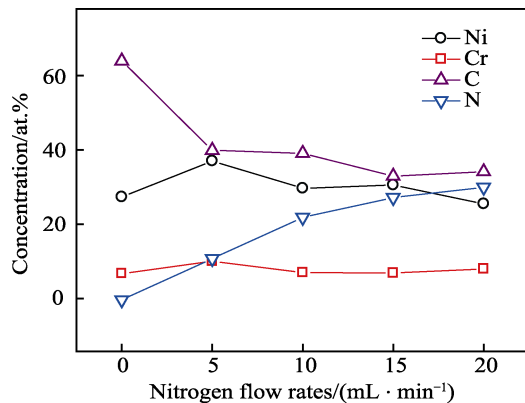


图 5 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜中各元素百分含量随氮气流量的变化

Fig.5 Element concentrations in C/N co-doped NiCr alloy thin films dependence of the nitrogen flow rates

子含量增加,说明进入真空反应室的氮气主要参与反应溅射。另外,当氮气流量由 0 mL/min 增加到 5 mL/min 时,薄膜中的 C 元素减小幅度比较大,主要是因为 N 元素的加入,减少了 C 元素的含量;随着氮气流量进一步增加,C 元素含量的减少幅度缓慢;当氮气流量由 15 mL/min 增加到 20 mL/min 时,薄膜中的 C 含量趋于稳定。

2.4 不同氮气流量下 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜电性能的变化

在衡量埋阻材料的电性能时,一个重要的参数指标就是电阻温度系数,电阻温度系数越小,埋阻材料的电性能越稳定,电阻温度系数的计算公式见式(1),其中 R_0 和 R_t 分别是测试温度为室温 t_0 和 t 时的电阻值。

$$\text{TCR} = \frac{(R_t - R_0)}{R_0(t - t_0)} \quad (1)$$

图 6 分别显示了不同氮气流量下 C、N 共掺杂

NiCr 合金薄膜的电阻温度系数随测试温度的变化。由图 6 可看出,随着氮气流量的增加,薄膜电阻温度系数逐渐变为负值,并且薄膜电阻温度系数随测试温度的变化曲线逐渐变得平稳。粒子沉积过程中相分离和晶粒大小的变化,可能是影响薄膜为负电阻温度系数的原因^[19]。图 6 还显示出氮气流量为 15 mL/min 时,薄膜的电阻温度系数最小,可推测该条件下薄膜的内应力小。薄膜内应力大会引起薄膜结构变形,从而破坏薄膜电阻的稳定性。由于 C、N 元素的原子半径小,掺杂到 NiCr 合金薄膜中,有可能使 NiCr 键角、键长畸变变小,导致薄膜内应力减小。

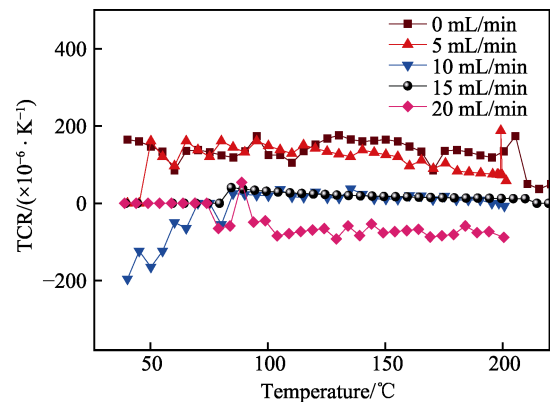


图 6 不同氮气流量下 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的电阻温度系数随温度变化

Fig.6 TCR of the C/N co-doped NiCr alloy thin films dependence of temperature at different nitrogen flow rates

表 1 显示了在不同氮气流量下薄膜的厚度、方阻值和电阻率的大小,其中 I_C 、 I_{NiCr} 分别表示 C 靶和 NiCr 合金靶的靶电流。可以发现,随着氮气流量的增加,薄膜厚度有个起伏的变化过程。当氮气流量由 0 mL/min 增加到 15 mL/min 时,薄膜厚度增加;当氮气流量由 15 mL/min 增加到 20 mL/min 时,薄膜厚度反而减小。薄膜厚度的变化受薄膜结构变化的影响。另外,表 1 中还显示出,随着氮气流量的增加,薄膜的方阻值和电阻率都增加。因为氮原子含量的增加,会增加薄膜的非晶成分,从而引起无序的原子排布增加,由此可增大薄膜的方阻值和电阻率^[20];另外,薄膜中 N 元素还可能与 C 和 Cr 元素形成一些中间相,造成薄膜中载流子浓度降低,使得其导电性变差,电阻率增大。当氮气流量从 15 mL/min 增加到 20 mL/min 时,薄膜电阻率增加还与薄膜厚度的减小有关。根据 Sondheimer 理论^[21]:当薄膜厚度大于电子的平均自由程时,纳米薄膜的电阻率与膜厚的关系式为 $\rho_f = \rho_B \left(1 + \frac{3\lambda}{8d}\right)$ (ρ_B 为块体材料电阻率, λ 为电子平均自由程, d 为薄膜厚度),即薄膜的电阻率随薄膜的厚度增加而减小。

表 1 不同氮气流量下 C、N 共掺杂 NiCr 合金
埋阻材料的厚度、方阻值和电阻率

Tab.1 Thickness, sheet resistance and resistivity
of C/N co-doped NiCr alloy ETFR materials
at different nitrogen flow rates

Nitrogen flow rate (mL·min ⁻¹)	I_C/A	I_{NiCr}/A	Thickness /nm	Sheet resistance /($\Omega \cdot sq^{-1}$)	Resistivity /($\times 10^{-4} \Omega \cdot cm$)
0	0	3	159.1	41.26	6.564
0	1	3	137.9	99.99	13.789
5	1	3	195.7	76.95	15.059
10	1	3	198.3	85.41	16.934
15	1	3	239.6	95.89	22.970
20	1	3	234.4	100.27	23.503

2.5 NiCr 合金薄膜和 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜电性能和微观结构比较分析

图 7 呈现了电性能最优的 NiCr 合金薄膜和 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的电阻温度系数随热测试温度变化的关系曲线, 它们的电阻温度系数变化范围分别是 $1.4 \times 10^{-4} K^{-1} \leq TCR_{NiCr} \leq 1.663 \times 10^{-4} K^{-1}$ 和 $0 K^{-1} \leq TCR_{NiCrCN} \leq 1.663 \times 10^{-4} K^{-1}$ 。这说明在 NiCr 合金薄膜中掺杂 C、N 元素, 可以降低薄膜的电阻温度系数。从表 1 中可知, 当 NiCr 薄膜厚度为 159.1 nm 时, 其方阻值和电阻率分别为 $41.26 \Omega/Sq$ 和 $6.564 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$; C 掺杂 NiCr 合金薄膜 (即 N_2 流量为 0 mL/min 时的薄膜) 厚度为 137.9 nm 时, 其方阻值和电阻率分别达到 $99.99 \Omega/Sq$ 和 $1.3789 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$; 而 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的厚度为 234.4 nm 时, 其方阻值和电阻率分别达到 $100.27 \Omega/Sq$ 和 $2.3503 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$, 超过了前两种薄膜的方阻值和电阻率。根据公式 $R_s = \rho/d$ (R_s 是薄膜的方阻值, ρ 是薄膜的电阻率, d 是薄膜的厚度) 可知, 薄膜厚度越薄, 其方阻值越大。由此可知, C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜能提高薄膜的方阻值和电阻率。

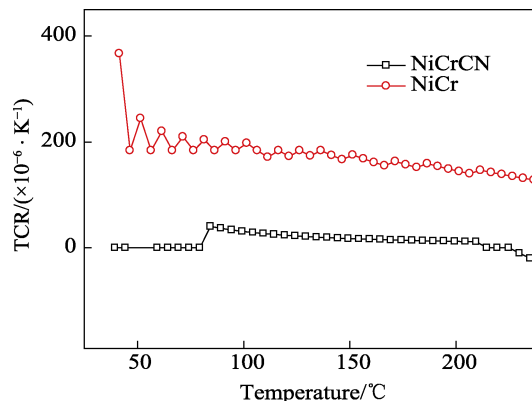
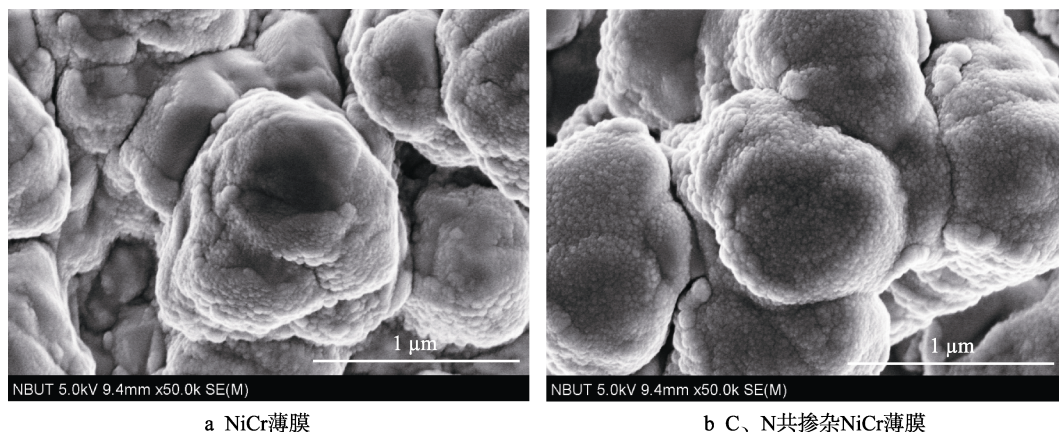


图 7 不同薄膜电阻温度系数随温度的变化
Fig.7 TCR of the different thin films dependence
of temperature

图 8a、b 分别显示电性能最优的 NiCr 合金薄膜和 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的 SEM 形貌图, 经比较可发现, NiCr 薄膜颗粒大小不均匀, 薄膜结构不够紧密; 而 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜表面颗粒团聚较大, 均匀致密。从两薄膜的白光干涉 3D 形貌图 (图 9) 也可看出, NiCr 薄膜中掺杂 C、N 元素后, 薄膜表面起伏减小, 粗糙度降低, 缺陷减少。因此, 从薄膜表面形貌看, 解释 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜电性能稳定亦合理。

图 10 显示电性能最优的 NiCr 合金薄膜和 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的 XRD 图谱。NiCr 合金薄膜的衍射峰很明显, 表明其结晶性好, 而 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的衍射峰基本看不出来, 说明其主要以非晶态形式存在。薄膜中非晶成分的增长, 可增加薄膜的方阻值和电阻率^[20]。图 11 显示了 C 掺杂 NiCr 合金薄膜和 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜沉积在铜箔基底上的 C 拉曼光谱, 可以看出, 后者的 C 拉曼峰没有前者的 C 拉曼峰明显, 其主要原因在于: 一方面, 随着 N 元素的加入, C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜中的 C 元素含量比 C 掺杂 NiCr 合金薄膜中的低, 导致拉曼光谱强度减弱; 另一方面, C 元素有可能与 N 元



a NiCr薄膜

b C、N共掺杂NiCr薄膜

图 8 不同薄膜的 SEM 形貌图

Fig.8 SEM surface images of the different thin films: (a) NiCr thin film, (b) C/N co-doped NiCr thin film

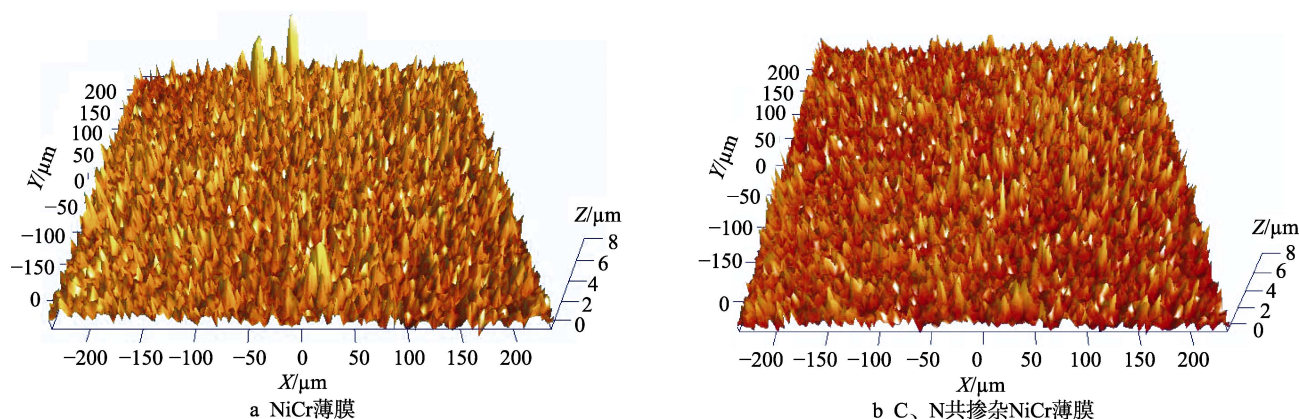


图 9 不同薄膜的 3D 形貌图

Fig.9 3D surface profile of the different thin films: (a) NiCr thin film, (b) C/N co-doped NiCr thin film

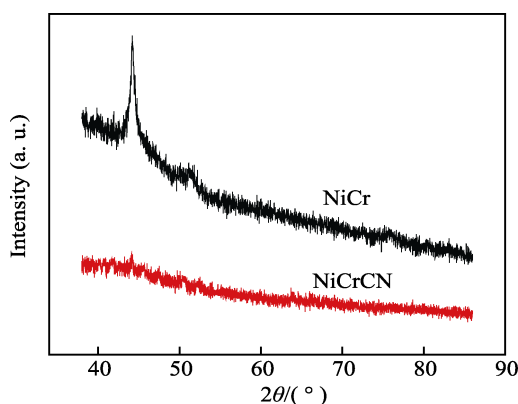


图 10 不同薄膜的 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of the different thin films

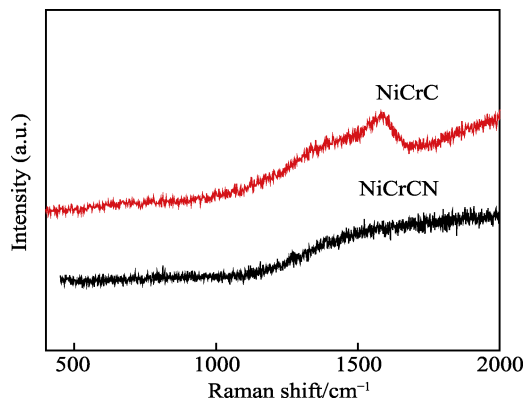


图 11 不同薄膜的 C 拉曼光谱

Fig.11 Raman spectra of the different thin films

素形成中间相,使得 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜中的自由碳含量减小,从而引起 C 拉曼峰强度减弱。C 掺杂 NiCr 合金薄膜中的 C 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。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,由两个 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,由 Raman 非活性呼吸振动模式 A_{1g} 造成,说明 C 掺杂

NiCr 合金薄膜中的 C 元素主要以非晶形式存在,并且具有类石墨性质。

图 13a 呈现的是 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜表面的 C1s XPS 分峰拟合图,通过与薄膜掺 N 前的 C1s XPS 高斯分峰图(图 12)进行比较可知,薄膜掺杂 N 后,峰向右移动, sp^2 C—C 含量减小,而 sp^3 C—C 含量也没增加(图 11 中 C1s 的拉曼图谱也没显示出来),因此可判断薄膜中含有 sp^2 C—N。所以图 13a 中结合能为 284.70、285.01、286.10 eV 处分别显示 sp^2 C—C、 sp^3 C—C、 sp^2 C—N 的高斯峰^[22],它们在高斯拟合图中所占的面积比分别为 61.2%、26.2%、12.6%,表明 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜中的 C1s 仍以 sp^2 杂化态为主,因此 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜中的碳具有类石墨性质,这对薄膜保持稳定的电性能有促进作用^[23-24]。图 13b 中 N1s XPS 分峰拟合图显示, C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜表面的氮元素主要以 Cr_2N 相形式存在,另外还含有一些 sp^2 C—N 相^[22]。表明在较高氮气流量下,氮原子与铬原子、碳原子能形成 Cr_2N 和 CN 中间相,导致薄膜中的自由电子数量减少,因此薄膜的电阻率、方阻值增大^[25]。

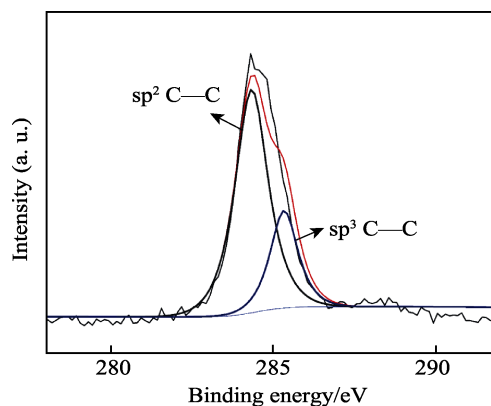


图 12 C 掺杂 NiCr 合金薄膜的 C1s XPS 分峰拟合图

Fig.12 Peak fitting of C1s XPS spectra in C-doped NiCr alloy thin film

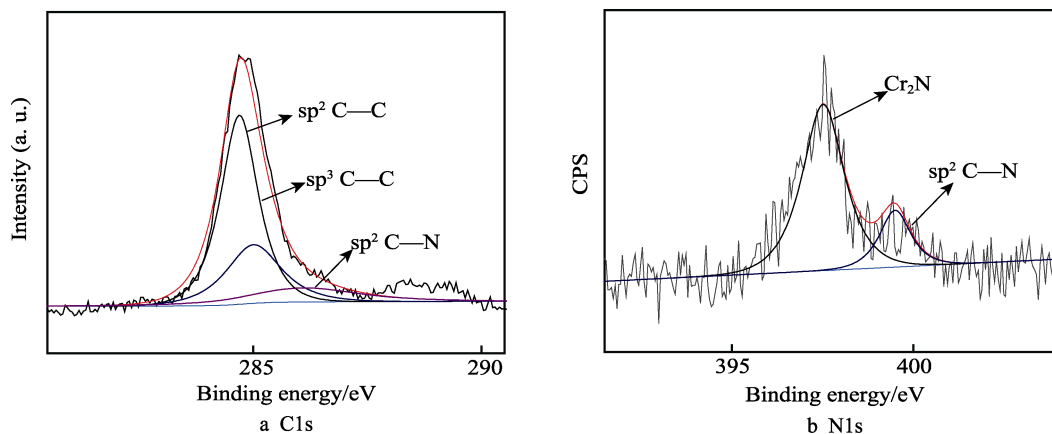


图 13 C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的 C1s 和 N1s XPS 分峰拟合图
Fig.13 Peak fitting of C1s and N1s XPS spectra in C/N co-doped NiCr alloy thin film

3 结论

1) 随着反应气体氮气流量的增加, C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜的非晶化程度越高, 电阻率与方阻值越大, 但氮气流量过高会引起靶材中毒。

2) 当氮气流量为 15 mL/min、偏压为 -90 V、NiCr 靶电流为 3 A、C 靶电流为 1 A 时, C、N 共掺杂 NiCr 合金埋阻材料可取得较低的电阻温度系数和较高的电阻率, 其电阻温度系数范围为 $0 \text{ K}^{-1} \leq \text{TCR}_{\text{NiCrCN}} \leq 1.663 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 电阻率可达到 $2.2970 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。该薄膜电阻温度系数比 NiCr 埋阻材料的小, 而电阻率比它们大, 由此证明在 NiCr 薄膜中掺杂 C、N 元素可以提高埋阻材料的电性能。

3) C、N 共掺杂 NiCr 合金薄膜中的 C1s 主要以 sp^2 杂化态形式存在, 具有类石墨性质, 这对薄膜保持稳定的电性能有促进作用。另外, 薄膜中含有的 Cr_2N 和 CN 中间相, 能降低薄膜中的载流子浓度和减少载流子的传导路径, 引起薄膜的方阻值和电阻率增大。

参考文献:

- [1] MIN G. Embedded passive resistors challenges and opportunities for conducting polymers[J]. Synthetic metals, 2005(1/3): 49-52.
- [2] CHINOY O P, LANGLOIS P, HARIHARAN M, et al. Design considerations for thin-film embedded resistor and capacitor technologies[J]. Circuit world, 2005, 31(1): 21-27.
- [3] BO G, CHASE P, MEZACK G, et al. Advanced resistor trimming[J]. Industrial laser solutions, 2007(6): 15-20.
- [4] 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.
- [5] LEVE A D. Ohmega technologies inc[EB/OL]. [2019-03-09]. <https://ohmega.com/wp-content/uploads/Ohmega-Brochure-01012016.pdf/>.
- [6] BURGESS D P. Ticer technologies[EB/OL]. [2019-03-09]. <http://www.ticertechnologies.com/products/tcr/>.
- [7] LIM S K, NA S H, PARK E M, et al. Electrical and structural properties of a Co-sputtered SiO_2 -Pt composite thin film for an embedded resistor[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2012, 61(7): 1056-1059.
- [8] CHEN Y C, LEE H K. A new embeddable copper oxide based thin film resistor material[C]//Packaging, assembly and circuits technology conference. Taipei: IEEE, 2009: 81-84.
- [9] ZHOU G Y, CHEN C Y, Li N Z Y, et al. Effects of Mn^{2+} on the electrical resistance of electrolessly plated Ni-P thin-film and its application as embedded resistor[J]. J mater sci mater electron, 2014, 25: 134-1347.
- [10] KAZI I H, WILD P M, MOORE T N, et al. The electromechanical behavior of nichrome (80 wt%/20 wt.%) film[J]. Thin solid films, 2003, 433(1/2): 337-343.
- [11] 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.
- [12] LAI L F, WANG J X, WANG H T, et al. Structures and properties of C-doped NiCr thin film deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering[J]. Journal of electronic materials, 2017, 46: 552-562.
- [13] WANG J, LEI J, WANG R. Diffraction pattern calculation and phase identification of hypothetical crystalline C_3N_4 [J]. Phys rev B, 1998, 58: 11890-11895.
- [14] 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.
- [15] DING Wan-chun, SHI Zhong. Development of embedded resistor technology[J]. Printed circuit information, 2002 (7): 36-44.
- [15] LAI L F, FU X Z, SUN R, et al. Comparison of microstructure and electrical properties of NiCr alloy thin film

- deposited on different substrates[J]. Surface and coatings technology, 2013, 235: 552-560.
- [16] 朱丽娟, 朱圣龙, 王福会. 偏压和氮气流量对 Ni+CrAlYSiN 纳米复合涂层性能的影响[J]. 材料研究学报, 2013, 27(1): 53-59.
- ZHU Li-juan, ZHU Sheng-long, WANG Fu-hui. Effects of bias voltage and nitrogen flow rate on the properties of Ni+CrAlYSiN nanocomposite coatings[J]. Journal of materials research, 2013, 27(1): 53-59.
- [17] 贺春林, 高建君, 王苓飞, 等. N₂ 流量对反应共溅 TiN/Ni 纳米复合膜结构和结合强度的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(6): 2038-2041.
- HE Chun-lin, GAO Jian-jun, WANG Ling-fei, et al. Effect of N₂ flow rate on structure and bond strength of reaction co-splashed TiN/Ni nanocomposite films[J]. Materials review, 2018, 32(6): 2038-2041.
- [18] 张以忱. 真空镀膜技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- ZHANG Yi-chen. Vacuum coating technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [19] VINAYAK S, VYAS H P, VANKAR V D. Microstructure and electrical characteristics of Ni-Cr thin films[J]. Thin solid films, 2007, 515: 7109-7116.
- [20] 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.
- [21] SONDHEIMER E H. The mean free path of electrons in metals[J]. Advances in physics, 1952, 1: 1-42.
- [22] 杨芳儿, 陈占领, 郑晓华, 等. 沉积气压对脉冲激光沉积 CN_x 薄膜结构和摩擦学特性的影响[J]. 光电子·激光, 2013, 24(6): 1126-1132.
- YANG Fang-er, CHEN Zhan-ling, ZHENG Xiao-hua, et al. Effect of deposition pressure on structure and tribological properties of CN_x films deposited by pulsed laser[J]. Photoelectron laser, 2013, 24(6): 1126-1132.
- [23] ASL A M, KAMELI P, RANJBAR M, et al. Correlations between microstructure and hydrophobicity properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon[J]. Superlattices & microstructures, 2015, 81: 64-79.
- [24] CHHOWALLA M, FERRARI A, ROBERTSON J, et al. Evolution of sp² bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy[J]. Appl phys lett, 2000, 76: 1419.
- [25] KHOJIER K, SAVALONI H, ZOLGHADR S, et al. Study of electrical, mechanical, and tribological properties of CrN_x thin films as a Function of sputtering conditions[J]. Journal of materials engineering and performance, 2014, 23(10): 3444-3448.

(上接第 113 页)

- [11] ISABEL D, FERREIRA J. Composite and nanocomposite metal foams[J]. Materials, 2016, 9(2): 34-79.
- [12] JI K, ZHAO H, ZHANG J, et al. Fabrication and electromagnetic interference shielding performance of open-cell foam of a Cu-Ni alloy integrated with CNTs[J]. Applied surface science, 2014, 311: 351-356.
- [13] JI K, ZHAO H, HUANG Z, et al. Performance of open-cell foam of Cu-Ni alloy integrated with graphene as a shield against electromagnetic interference[J]. Materials-letters, 2014, 122: 244-247.
- [14] KARTAL M, UYSAL M, GUL H, et al. Pulse electrodeposition of Ni/MWCNT nanocomposite coatings[J]. Surface engineering, 2015, 31: 659-665.
- [15] 赵琪, 马俊宾, 谢明, 等. 复合金属包覆碳纳米管的制备及电磁屏蔽性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(1): 249-253.
- ZHAO Qi, MA Jun-bin, XIE Ming, et al. Preparation and electromagnetic shielding properties of composite metal-coated carbon nanotubes[J]. Rare metal materials and engineering, 2019, 48(1): 249-253.
- [16] 姜斌. 超轻泡沫金属的简易高效制备及其性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- JIANG Bin. Simple and efficient preparation of ultra-light foam metal and its performance study[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [17] 李嘉. 自制装置探究浓度与温度对化学反应速率的影响[J]. 化学教育, 2017(15): 57-59.
- LI Jia. Self-made device to explore the effect of concentration and temperature on the rate of chemical reaction[J]. Chemistry education, 2017(15): 57-59.
- [18] 李卫东, 胡进, 左正忠, 等. 有关复合电沉积机理研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2000, 46(6): 695-700.
- LI Wei-dong, HU Jin, ZUO Zheng-zhong, et al. Study on the mechanism of composite electrodeposition[J]. Journal of Wuhan University (Science edition), 2000, 46(6): 695-700.
- [19] WANG C Z, GAN X P, TAO J M, et al. Compression and electromagnetic shielding properties of CNTs reinforced copper foams prepared through electrodeposition[J]. Vacuum, 2019, 167: 159-162.
- [20] 赵慧慧. 泡沫型电磁屏蔽复合材料的制备及性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.
- ZHAO Hui-hui. Preparation and properties of foam electromagnetic shielding composites[D]. Nanjing: Nanjing Aerospace University, 2014.
- [21] GHOSH P, CHAKRABARTI A. Conducting carbon black filled EPDM vulcanizates: Assessment of dependence of physical and mechanical properties and conducting character on variation of filler loading[J]. European polymer journal, 2000, 36: 1043-1054.