

·科研通信·

## 直流磁控溅射铂电阻薄膜<sup>\*</sup>

周鸿仁<sup>\*\*</sup> 刘秀蓉 徐蓓娜

(电子科技大学信息材料工程学院 成都 610054)

**【摘要】** 根据薄膜理论和通过成膜工艺实验,研究了影响铂薄膜电阻温度系数的主要因素。1)对铂靶材料的纯度要求高,含杂质极少;2)淀积薄膜要有一定厚度,通常近于 $1\mu\text{m}$ 才能有较大的 $\alpha$ ;3)成膜以后,需经过高温热处理,减少缺陷,结晶化改善。通过大量实验,使用高铝陶瓷基片或微晶玻璃基片,溅射铂薄膜的厚度为 $800\text{nm}$ ,高温热处理 $1\text{h}$ ,可以获得电阻温度系数为 $3.850\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ 的铂电阻薄膜。

**关键词** 铂薄膜; 热敏电阻; 磁控溅射; 热处理

**中图分类号** TB43

铂是一种物理化学性能稳定的材料,用铂丝绕制成的铂电阻温度计,很早就用作 $-259.34^{\circ}\text{C}\sim 630^{\circ}\text{C}$ 温区范围的标准温度计,在测、控温技术领域用途很多。由于铂材料价格昂贵,丝绕式铂电阻成本高,热响应速度和尺寸大小不能满足要求,所以80年代初,铂薄膜热敏电阻问世以后,它以热响应快,机械性能好,线性好,材料成本低的特点,受到人们关注,并已在航天、电子、化学、汽车、环保及科研方面获得广泛的应用<sup>[1]</sup>。

铂薄膜电阻的一个重要的技术指标是电阻温度系数(用 $TCR$ 或 $\alpha$ 表示),通常使用的铂薄膜电阻,要求它的 $\alpha$ 达到IEC-751标准,即 $\alpha=3.850\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ <sup>[2]</sup>。铂薄膜的成膜方法,常用射频溅射,射频磁控溅射,直流磁控溅射,电子束蒸发等。制取性能符合要求的薄膜,必须在材料成分、成膜工艺、铂薄膜厚度,热处理技术方面进行细致的实验、研究。

### 1 影响铂薄膜电阻温度系数的主要因素

电阻是由于电子在材料中运动时,受周期性势场畸变散射所致<sup>[3,4]</sup>。对于块状材料电阻率根据马梯生定则,由以下几部分组成

$$\rho = \rho_L + \rho_i + \rho_d \quad (1)$$

式中 $\rho_L$ 是晶格振动(声子)对电阻率的贡献; $\rho_i$ 为材料中杂质散射对电阻的贡献; $\rho_d$ 是材料中的缺陷对电阻率的贡献, $\rho_i, \rho_d$ 与温度无关。

薄膜材料的 $TCR$ 为

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{\rho_i + \rho_d + \rho_L} \frac{d\rho_L}{dT}$$

对某一材料而言, $d\rho_L/dT$ 大致是确定的,因此为了增大 $TCR$ ,则应尽量减小 $\rho_i$ 和 $\rho_d$ 。

1997年3月15日收稿,1997年5月9日修改定稿

\* 国家“七五”重点科研项目

\*\* 男 60岁 高级工程师

高纯铂经过良好的退火减少了缺陷后,  $\rho_0=9.85 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ;  $\alpha=3.927\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 。工业铂热敏电阻的  $\rho_0=11.145 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $\alpha=3.850\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。含有微量杂质的铂, 电阻温度系数下降, 例如在高纯铂中含有百万分之 13 个 Fe 的原子, 铂的  $\alpha$  从  $3.928\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$  下降到  $3.923\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ ; 纯度为 99.99% 的铂,  $\alpha$  通常为  $3.920\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 。此外, 在成膜过程中, 也会给铂薄膜带进杂质。要保证溅成的薄膜达到标准, 有必要选用 99.99% 的铂靶材。

对于膜状材料, 它的膜上表面和衬底的下表面也会散射电子, 而对电阻率作出贡献, 因薄膜的厚度对 TCR 也有较大的影响, 薄膜和块材两者电阻率之比<sup>[1]</sup>

$$\rho/\rho_b = 1/(1-3/8K) \approx 1+3/8K$$

式中  $\rho$  为薄膜电阻率;  $\rho_b$  为块材电阻率;  $d$  为薄膜厚度;  $\lambda_b$  为块状材料的电子平均自由程。

$$K = d/\lambda_b$$

$\alpha = 1/\lambda d \rho/dT$ ,  $d\rho/dT$  通常近似常数, 故  $\alpha^0 = d\rho/dT = C$ 。提高薄膜电阻的 TCR, 势必减小薄膜的电阻率, 除减少  $\rho_i$  和  $\rho_d$ , 还须增加薄膜的厚度, 铂金属材料的  $\lambda_b=11 \text{ nm}$  ( $0^\circ\text{C}$ ), 在膜厚大约是  $\lambda_b$  的 10 倍以上时,  $\alpha$  可以达到标准值, 由前公式可以推导出

$$\alpha/\alpha_b \approx 1 - (3/8K)$$

式中  $\alpha$  为薄膜的电阻温度系数;  $\alpha_b$  为块状材料的电阻温度系数。

膜厚小, TCR 低。据报道<sup>[6]</sup>, 7.5 nm 铂薄膜,  $\alpha$  约为  $1.500\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ ; 80 nm 薄膜,  $\alpha=2.100\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 。实验采用 100 nm 铂薄膜, 测出  $\alpha=2.400\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 。

图 1 表明了入微晶玻璃基片上淀积的铂薄膜 TCR 与膜厚的关系, 厚度增大, TCR 也增大。

国外生产一种尺寸为  $1.27\times 1.65\times 0.4 \text{ mm}$  的超小型铂薄膜电阻<sup>[7]</sup>, 阻值为  $1000 \Omega$  厚度  $0.25 \mu\text{m}$ ,  $\alpha=3.750\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ , 达不到标准值。

通过以上分析可以得出以下结论, 为了提高铂薄膜的 TCR 应该采用高纯度铂靶, 膜厚不宜薄, 采用合理的工艺以最大限度降低薄膜中的缺陷。

## 2 成膜工艺

铂是一种高熔点的贵金属(熔点  $1769^\circ\text{C}$ ), 用普通真空蒸发设备, 很难得到较大的成膜速率。我们采用二极溅射设备镀膜, 靶直径  $\phi 110 \text{ mm}$ , 背景真空度  $4\times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 通氩气溅射的气压  $3\times 10^0 \text{ Pa}$ , 溅射电流  $10 \text{ mA}$ , 溅射时间  $20 \text{ min}$ , 基片温度  $200^\circ\text{C}$ 。溅射的膜厚  $300 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ , 靶材用 99.9% 的铂片, 基片选用国产微晶玻璃, 溅射出的铂薄膜经热处理后, 其电阻温度系数多数在  $3.600 \sim 3.700\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$  之间, 达不到 IEC-751 规定的数值。

我们改制了 ZD-450 型镀膜机(上海曙光厂产), 自制溅射磁控头, 经过多次实验采用以下的规格材料和技术条件, 取得较好的结果。

我们改制了 ZD-450 型镀膜机(上海曙光厂产), 自制溅射磁控头, 经过多次实验采用以下的规格材料和技术条件, 取得较好的结果。

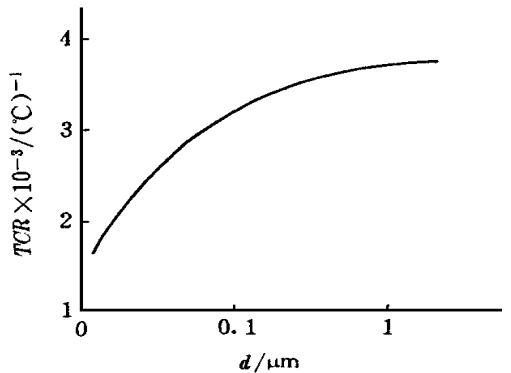


图 1 铂薄膜的 TCR 与  $d$  的关系

铂靶: 用纯度为 99.99% 的铂片;  
 靶径: 110 mm;  
 背景真空度:  $(2 \sim 4) \times 10^{-3}$  Pa;  
 溅射气压:  $(1 \sim 3) \times 10^0$  Pa;  
 靶—基片距离: 40 mm ~ 50 mm;  
 溅射气体: N + Ar

基片温度:  $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ ;  
 沉积速率:  $0.5 \text{ nm/s} \sim 1 \text{ nm/s}$ ;  
 基片材料: 氧化铝陶瓷, 微晶玻璃基片;  
 溅射电压:  $500 \text{ V} \sim 700 \text{ V}$ ;  
 溅射电流:  $150 \text{ mA} \sim 300 \text{ mA}$ 。

磁控溅射极大地提高了淀积速度。成膜速度增加, 改善了薄膜性能。这是由于在磁控溅射时气体压力减小了, 使薄膜中嵌入的气体杂质减少, 薄膜表面气孔减少。电子显微镜形貌图显示, 此时薄膜密实, 膜面均匀一致。成膜速度提高, 晶粒尺寸变大, 使晶粒间界减少。这有利于减少电阻率, 提高电阻温度系数。

直流磁控溅射提高了铂膜的附着力, 在氧化铝上附着力好, 在微晶玻璃片上附着力也比二级溅射的膜要好。基片温度提高到  $300^\circ\text{C}$ , 使铂结构择优取向, 将结构改善, 晶粒增大, 应力减小, 并释放出钟罩内气体杂质, 提高铂膜性能。溅射室的钟罩壁, 基片架必须清洗干净, 并在溅射前加热, 去除杂质气体, 保证铂薄膜的纯度。

### 3 铂薄膜热处理

磁控溅射过程中, 正离子冲击靶面, 溅出 Pt 原子淀积在基片上, 经过晶粒的形成、长大、晶核合并、沟道和空洞的四个阶段, 形成了连续膜<sup>[3]</sup>。由于淀积速率快, 基片温度还不够高, 来不及形成完整的晶格, 薄膜结构中出现空位、位错、晶粒间界等缺陷, 这些缺陷又称晶格不整齐效应, 可以通过热处理给予消除<sup>[4]</sup>。

通常热处理温度和再结晶温度有关。铂的再结晶温度近于  $500^\circ\text{C}$ 。通过热处理, 改善了薄膜的以下特性:

1) 提高铂薄膜电阻的稳定性。薄膜由介稳状态转变到稳定状态。消除空位、位错等缺陷。

2) 降低薄膜的  $\rho$ , 增大了 TCR。通过把缺陷减少, 晶粒间界减少, 晶粒增大来实现的。

3) 排除膜中部分杂质(气态、固态), 纯度有所增加。

4) 附着力增强, 铂膜更牢靠了。 $500^\circ\text{C}$ 时, Pt 与基

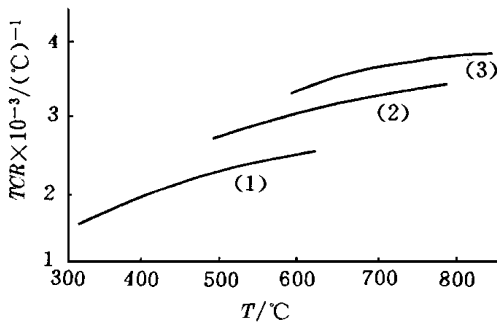


图 2 铂薄膜 TCR 与热处温度  $T$  的关系

(1) 二级溅射,  $d = 80$ , 保温时间 2h;

(2) 二级溅射  $d = 300 \text{ nm}$ , 保温时间 10 min;

(3) 磁控制溅射  $800 \text{ nm}$ , 保温时间 1h。

片中的 Si, 形成 PtSi 和  $\text{Pt}_2\text{Si}$  与基片结合增强。

5) 消除应力, 薄膜强度提高。

热处理工艺的几个主要问题: 1) 温度。温度使薄膜原子获得激活能, 通过回复, 再结晶和晶粒长大, 消除缺陷, 有效地提高电阻温度系数。图 2 表明了铂膜  $\alpha$  与热处理温度的关系。要注意在  $500^\circ\text{C}$  以上 Pt 与 Si 的作用,  $750^\circ\text{C}$  以上,  $\text{PtO}_2$  的形成, 对薄膜特性的影响。2) 热处理时间。在特定温度下, 热处理时间延长, 有利于缺陷完全地消除。图 3 表明铂薄膜 TCR 与时间  $t$  的关系。3) 没有污染的环境气氛。在全部热处理过程中, 炉内不允许存在有 Pb、Fe、Cu、C 等蒸气, 避免 Pt 与这些元素形成化合物, 降低了 TCR 值。

## 4 结 论

采用直流磁控溅射,对99.99%的铂靶溅射,基片用抛光的氧化铝陶瓷和微晶玻璃基片,得到 $d=800\text{ nm}$ 以上铂薄膜,经过高温1 h的热处理,可以获得 $TCR$ 为 $3.850 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ 的铂薄膜电阻。

注 铂薄膜热敏电阻器一般有几个不同的名称:薄膜铂电阻,薄膜铂热电阻,铂薄膜温度传感器,对部颁规范称为铂薄膜热敏电阻器。

感谢恽正中教授对研制薄膜铂电阻的工作给予的指导和帮助。

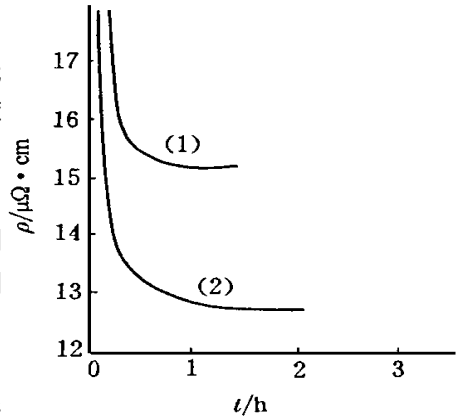


图3 铂薄膜 $TCR$ 与热处理时间 $t$ 的关系  
注:(1)45 nm;(2)500 nm。

## 参 考 文 献

- 1 陈康琪. 航天飞机中的温度测量. 遥测遥控, 1988, 4(2):39~44
- 2 Dichl W. Platinum thin film resistor as accurate and stable temperature sensors. Pegussa Messtechnik, 1983:89~98
- 3 曲喜新, 过壁君. 薄膜物理. 北京:电子工业出版社, 1994
- 4 恽正中. 表面与界面物理. 成都:电子科技大学出版社, 1993
- 5 Pollock D. Electrical conduction in solid. American Society for Metals, U S A, 1985
- 6 Gruner H. Sputtered thin film system for hybrids and sensors. Thin Solid Films, 1982, 90:373~377
- 7 绪方一雄. 高速热应答薄膜白金温度. National Technical Report, 1988, 34(4):17~24

## Resistance Film of Platinum by D. C. Magnetron Sputtering

Zhou Hongren Liu Xiurong Xu Peina

(Institute of Information Materials Eng., UEST of China Chengdu 610054)

**Abstract** The main factors effecting on  $TCR$  of the platinum resistance film are studied in this paper on the basis of film theory and experiments, the high purity of material Pt, suitable thickness of depositing film, (normally is near  $1/\mu\text{m}$ ) and the crystallization degree after high temperature treatment.

The  $TCR$  of platinum resistance film, whose thickness is  $800\text{ nm}$ , sputtered on high alumina ceramic or microcrystal glass substrate, is  $3.850 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$  after high temperature heat-treatment for 1 hour.

**Key words** Platinum thin film; themistor; magnetron sputtering; heat-treatment

编辑 黄 辛