

一、源起

科技日新月異的進步，電子元件快速發展。如電容器、電阻器及電感應器等。[1]在這些元件中，電阻器為電子電路中常見的元件。在此，透過內掀式薄膜技術，利用積層化的方式編排及堆疊，減少元件所佔據的空間，提高電路板所使用效率。薄膜電阻具有下列優勢 (1)體積小，可多層式排列，(2)易於控制形狀與精密度，(3)在高頻線路中具有優良的電性，(4)可改變薄膜不同成分分配比，使電阻值使用範圍更佳廣泛。[2-5]

二、設計概念

電阻溫度係數(TCR)為薄膜重要的指標，隨著溫度變化，高的TCR值會導致電阻值發散，電阻器的精度將因此受到影響。[6]影響TCR主要因素包括濺鍍功率、退火溫度及薄膜成分組成，而薄膜成分的組成在這三項中扮演重要關鍵。因此，如何獲得高電阻值及低TCR值的電阻之組成材料，成為重要關鍵。

近年來高熵合金經由葉教授的研究，[7]已快速發展。高熵合金的定義，由五個或更多元素組成之合金，各元素之間比例介於5% ~ 35%。因為高的混合熵，使得高熵合金在高溫下形成簡單的固溶體結構。而簡單的晶體結構有許多優良特性，[8]如：易於奈米沉澱、高硬度、回火軟化後產生優越的電阻值、具抗氧化和耐腐蝕等特性。[9-12]

三、技術開發

薄膜片電阻值(R_s)使用四點探針量測，利用場發射型掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)量測薄膜厚度。電阻率使用四點探針法測得片電阻值(R_s)再與厚度(t)相乘得知。薄膜TCR值，使用電阻量測治具，量測時固定探針壓力以及量測位置，先量測室溫九個位置電阻值後，使用恆溫恆濕機升溫至125°C，恆溫30分鐘，再量測出同一位置電阻，得到兩個不同溫度同一位置電阻值後，依照公式算出電阻溫度係數(TCR)。薄膜的組成物由歐傑電子能譜儀(AES)量測獲得。利用X射線繞射分析儀(XRD, Bruker D8A Germany)分析薄膜相成分及相結構，X光源所使用靶材為銅靶(Monochromatic Cu-K α , $\lambda=0.15402\text{nm}$)，掃描角度 2θ 從20°~ 70°，掃描速度為3 °/min，低掠入射角為0.5°，操作電壓為40KV，操作電流為40mA。剖斷面和表面型態的顯微結構與厚度使用場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM, Hitachi S-4700 Japan)觀察。微觀結構由場發射穿透式電子顯微鏡(FE-TEM, FEI/O.Tecnaei F20)附加能譜分析儀(SAED)進行分析。

四、技術競爭力

Ni-Cr基薄膜已被大量使用在積體電路中，其中有幾項優異及重要的特性，如低噪音、低功耗、以及接近於零的電阻溫度係數(TCR)。[13,14]許多文獻已經證實，Ni-Cr基薄膜電阻器透過添加不同元素來控制片電阻值和TCR，如：氮、銅、鋁、氧、矽、鉬和銀。[15-20]例如：矽被添加到Ni-Cr合金時，Ni-Cr-Si薄膜電阻可以獲得非常低的電阻溫度係數(TCR)，但薄膜電阻率沒有明顯的增加。[21]在先前的研究中已經得知，鋁元素添加至Ni-Cr-Si薄膜，退火後影響了Ni-Cr-Si-Al薄膜的顯微結構以及電性。[22]有相關研究指出Ni-Cr-Si-Al薄膜電阻率高於Ni-Cr-Si薄膜。但是鋁的熔點較低(660°C)，不利於薄膜的穩定性，鉬的熔點(3020°C)高於鋁許多，有研究指出，添加鉬元素可以提高熔點，改善薄膜的穩定性。[23]

因此，為了獲得較高電阻率以及低TCR特性需求，將在製備薄膜電阻器中，引入高熵合金的概念。基於先前的研究Ni-Cr-Si-Al薄膜電阻，[22]本研究以Ni-Cr-Si-Al-Ta高熵合金組成之薄膜，探討在不同退火溫度以及濺鍍功率，影響的相結構、顯微結構及相關電性。

五、研發成果

圖1為固定濺鍍時間及氣體流量，在不同濺鍍功率下，利用電子微探儀(EPMA)對Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜，對各元素成分之相對濃度進行分析。濺鍍功率100W時，各元素組成比例分別為23.5% Ni、14.6% Cr、23.6% Si、16.8% Al、21.5% Ta。濺鍍功率200W時，各元素組成比例分別為24.5% Ni、13.8% Cr、23.6% Si、17.6% Al、20.5% Ta。結果表明，100W與200W兩者薄膜組成均符合高熵合金定義；由五個或更多金屬元素組成合金，各元素之間比例介於5%~35%。

圖2為Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜，濺鍍功率200W在不同退火溫度條件下，沉積於玻璃基板之X光繞射圖(XRD)，當退火溫度 $\leq 400^\circ\text{C}$ 均呈現非晶質結構，薄膜無任何氧化及結晶相的產生；非結晶相是指固體狀態的原子呈無規則的排列。當退火溫度達到 500°C 時，只有 $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$ 、 Ta_5Si_3 、 Cr_2Ta 合金相的形成。微結晶結構在X-ray繞射不易偵測，進一步研究，則需要使用穿透式電子顯微鏡(TEM)的繞射環(SAED)對晶體進行分析。先前的文獻指出，[7,22]高熵合金可以提高高溫時的強度、耐腐蝕、耐氧化性等等。

圖3為Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜未退火以及退火溫度 500°C ，在不同濺鍍功率條件下，沉積於玻璃基板上持溫四小時之X光繞射圖(XRD)，圖3(a)顯示出未退火薄膜沒有任何結晶項形成，當薄膜退火溫度為 500°C 時，圖中可以清楚的觀察出 $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$ 、 Ta_5Si_3 和 Cr_2Ta 的結晶相。明顯表示出峰值隨濺鍍功率增加而增加，分析結果指出在高溫下退火，薄膜的結晶狀態受功率大小而影響改變。這可能，薄膜在較高的濺鍍功率時，原子沉積在基板上的金屬原子具有較高動能，[26]使Ni、Cr、Si、Al、Ta原子具有足夠的動能重新排列，形成更緊密的堆積，因此增強薄膜結晶性。

圖1 Ni-Cr-Si-Al-Ta之不同濺鍍功率條件下，各成分含量圖

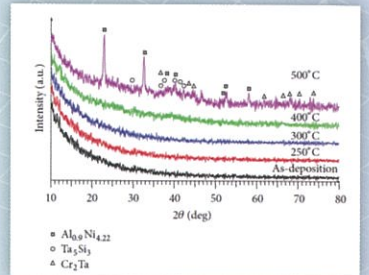
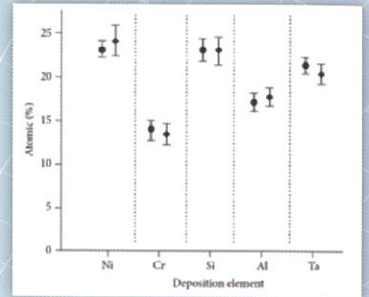


圖2 Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜濺鍍功率200W條件下，不同退火溫度之XRD圖

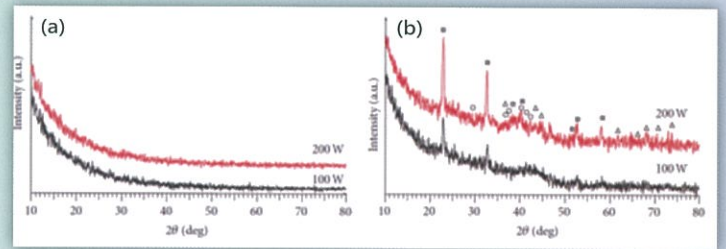


圖3 Ni-Cr-Si-Al-Ta在不同濺鍍功率及不同退火溫度條件下之XRD圖
(a)未退火 (b)退火 500°C

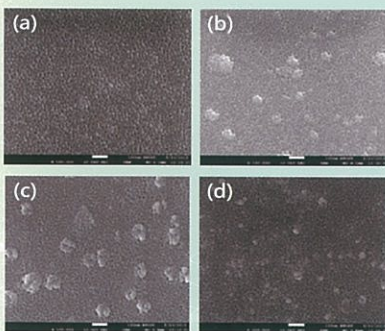


圖4 Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜在不同濺鍍功率及不同退火溫度之SEM顯微結構
(a)200W/300°C (b)200W/400°C
(c)200W/500°C (d)100W/500°C

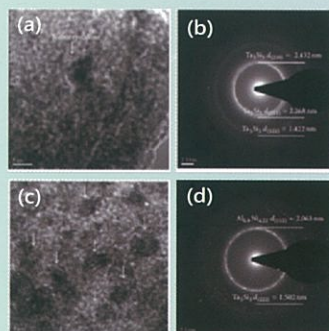


圖5 Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜在濺鍍功率200W及不同退火溫度之TEM顯微結構和選區電子繞射圖
(a)200W/300°C (b) 200W/300°C
(c)200W/500°C (d)200W/500°C

圖5為Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜在相同濺鍍功率及不同退火溫度之TEM明視野及選區電子繞射圖(SAED)。圖(a)、(b)為濺鍍功率200W退火溫度 300°C ，從明視野圖中可以觀察出奈米結晶相的結構產生，再經由繞射環確認，結晶相為 Ta_5Si_3 。圖(c)、(d)為濺鍍功率200W退火溫度 500°C ，從明視野圖中可以發現更多的奈米結晶相，退火 500°C 的奈米結晶相明顯高於 300°C ，從選區電子繞射圖(SAED)進行相位分析，繞射環峰值明顯增加，表示薄膜結晶性增強，結晶相為 $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$ 、 Ta_5Si_3 。結果表示提高退火溫度，結晶性也同時提升。[27,28]

圖4為Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜在不同濺鍍功率以及不同退火溫度SEM顯微結構。圖4(b)濺鍍功率200W退火 400°C 和圖4(c)濺鍍功率200W退火 500°C 出現二次相結構，分析結果和XRD一致，從XRD分析結果得知，結晶相為 $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$ 、 Ta_5Si_3 和 Cr_2Ta 。圖4(d)為Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜濺鍍功率100W退火 500°C ，也觀察到二次相的結構。

圖6為Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜在不同退火溫度以及濺鍍功率之電阻率的變化。Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜電阻率隨退火溫度增加而明顯改變，這結果表明，Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜原子配置發生變化。Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜濺鍍功率100W與200W退火溫度300°C時，電阻率分別為~2200 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 和~1600 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，電阻率差異>35%。

Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜在不同濺鍍功率時，具有不同結晶性，濺鍍功率100W時為非晶質結構，而濺鍍功率200W時出現了結晶相結構。另外Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜電阻率隨退火溫度降低而降低。在XRD及TEM結果，增加退火溫度薄膜結晶性會增強，一般情況下，薄膜退火溫度增加，電阻率也會相對增加，因為薄膜晶界的晶體，產生缺陷和氧化物。[6]在本研究中，可歸因於退火溫度的增加，產生了合金相($\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$ 、 Ta_5Si_3 、 Cr_2Ta)，導致電阻率降低。

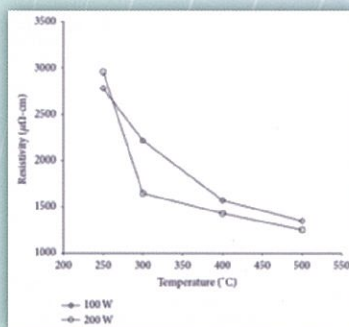


圖6 Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜在不同退火溫度以及濺鍍功率之電阻率變化圖

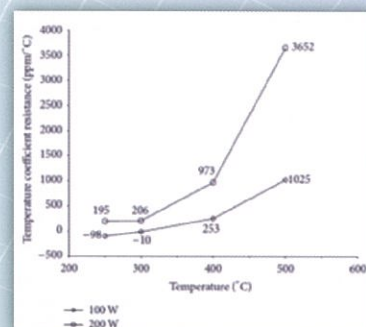


圖7 Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜在不同退火溫度以及濺鍍功率之TCR散佈圖

圖7為Ni-Cr-Si-Al-Ta薄膜在不同退火溫度以及濺鍍功率TCR值的影響。當退火溫度增加，TCR值也相對增加。在退火溫度300°C濺鍍功率200W時，TCR值約為200 ppm/°C。當退火溫度300°C濺鍍功率100W時，TCR值接近於零。在退火溫度500°C時，TCR值大約為1000 ppm/°C。當退火溫度升高，使薄膜產生結晶相，導致TCR值相對提高，呈現較不理想狀態。[29] 因此，為了實際應用薄膜電阻，高電阻率和趨近於零的TCR值非常重要。

六、參考文獻

- Boong-Joo Lee, Duck-Chool Lee, Chul-Soo Kim, Electrical Properties of Sputtered Ni-Cr-Al-Cu Thin Film Resistors with Ni and Cr Contents, Journal of the Korean Physical Society, 40 [2] (2002) 339-343.
- A. P. Bhatt, C. A. Luck and D. M. Stevenson, in Proc. Of the 1984 International symp. on microelectronics (1984), p. 370.
- K. Matsuda, K. Sato, T. Doi, K. Ogata and K. Konishi, National Tech. Rep. 26, (1980), p. 283-288.
- W. E. Isler and L. A. Kitchman, IEEE Trans. on Parts, Materials & Packaging PMP-5(3), 139 (1969).
- E. Schippel, Kristall und Technik 15, 917 (1980).
- X.Y. Wang, Z.S. Zhang, T. Bai, Materials and Design 31 (2010) 1302-1307.
- Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured High-entropy Alloys with Multi-Principal Elements-Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- Yeh J W, Chen S K, Gan J Y, et al. Formation of Simple Crystal Structures in Solid-Solution Alloys with Multi-principal Metallic Elements. Metallurgical and Materials Transactions A, 35A (2004) 2533-2536.
- D.S. Campbell, B. Hendry, Br. J. Appl. Phys., 16 (1965) 1719-1722.
- J.G. Swanson, D.S. Campbell, J.C. Anderson, Thin Solid Films 1 (1968) 325-342.
- L. Lasak, L. Hieber, Thin Solid Films 17 (1973) 105-111.
- G. Nocerine, K.E. Singer, Thin Solid Films 57 (1979) 343-348.
- M. I. Birjega, C.A. Constantin, I.Th. Florescu, C. Sarbu, Thin Solid Films 92 (1982) 315-322.
- S. Schiller, U. Heisig, K. Goedicke, H. Bilz, J. Henneberger, W. Brode, W. Dietrich, Thin Solid Films 119 (1984) 211-216.
- S. Schiller, U. Heisig, K. Goedicke, H. Bilz, G. Pfeil, J. Henneberger, G. Vogler, Thin Solid Films 83 (1981) 165-172.
- E. Schippel, Thin Solid Films 144 (1986) 21-28.
- W. Gawalek, Thin Solid Films 116 (1986) 205-201.
- J.H. Mooij, M. de Jong, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1971) 446-449.
- Seema Vinayak H.P. Vyas V.D. Vankar, Thin Solid Films 515 (2007) 7109-7116.
- E. Schippel, Thin Solid Films, 146 (1987) 133-138.
- Boong-Joo Lee and Duck-Chool Lee, Journal of the Korean Physical Society, 40 (2002) 339-343.
- Dong-Jen Feng, Ying-Chieh Lee, Yi-Ben Chen, "A Study of Ni-Cr-Si-based Thin Film Resistors Prepared by DC Magnetron Sputtering" International Journal of Materials Engineering and Technology, 11 [2] (2014) 149-164.
- S. Taoli, C. Cazorla, M. J. Gillan and D. Alfè, Melting curve of tantalum from first principles, PHYSICAL REVIEW B 75, 214103 (2007)
- Chun Ng, Sheng Guo, Junhua Luan, Sanqiang Shi, C.T. Liu, Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ high entropy alloy, Intermetallics 31 (2012) 165-172.
- Ming-Hung Tsai and Jien-Wei Yeh, High-Entropy Alloys: A Critical Review, Mater. Res. Lett., 2 [3] (2014) 107-123.
- André Anders, Joakim Andersson and Arutjun Ehiasarian, High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering, Journal of Applied Physics, 102 (2007) 113303-1 - 113303-11.
- D. J. Kwak, M. W. Park, and Y. M. Sung, Discharge power dependence of structural and electrical properties of Al-doped ZnO conducting film by magnetron sputtering (for PDP), Vacuum, 83 [1] (2008) 113-118.
- Nirun Witit-Anun, Jakrapong Kaewkhao, Surasing Chaiyakun, Effect of Sputtering Power on Structural and Optical Properties of AlN Thin Film Deposited by Reactive DC Sputtering Technique, Advanced Materials Research, 770 (2013) 177-180.
- Accarat Chaoumead, Youl-moon Sung, and Dong-Joo Kwak, The Effects of RF Sputtering Power and Gas Pressure on Structural and Electrical Properties of ITO Thin Film, Advances in Condensed Matter Physics, 2012 (2012) 651587, 1-7.