

有机硅化合物-金属氧化物绝缘保护材料在 制造高压晶闸管中的应用研究^{*}

刘秀喜[†] 王公堂

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2007 年 4 月 28 日收到, 2007 年 5 月 29 日收到修改稿)

采用高纯有机硅化合物和金属氧化物, 按比例均匀混合制成糊状材料, 涂敷于器件台表面, 用于半导体 p-n 结表面特性的控制和保护. 固化后该材料在室温下的体电阻率大于 $7.5 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, 介电常数为 4.7, 击穿电压高于 16 kV/mm. 该材料用于 KP500 型晶闸管表面保护, 能明显改善器件的表面特性、减少漏电流和提高耐压水平, 并对提高器件性能的机理进行了研究.

关键词: 绝缘保护材料, 性能, 晶闸管, 机理

PACC: 7850E, 7960C, 8140

1. 引 言

目前, 半导体器件常用的有机保护材料主要有硅漆、硅橡胶和聚酰亚胺等, 这些材料虽在低压器件保护上具有某些优点, 但用于高压器件表面保护, 漏电流较大、稳定性和可靠性较差^[1]. 随着国民经济的迅速发展, 电力电子装置对器件的质量提出更严格的要求. 为了保证器件能长期稳定可靠地工作, 需要提高器件的耐压水平和高温特性. 要达到这一目的, 除器件制造设计和严格管芯加工工艺之外, 关键是表面特性的控制和保护材料的制备. 半导体 p-n 结表面易吸附杂质和电荷, 将显著地改变半导体内表面附近一薄层的能带结构, 从而影响表面的电特性. p-n 结和表面造型确定后, 如何控制和限制半导体表面特性, 使表面由可变态达到稳定态是非常重要的. 因 KP500 型晶闸管具有高压大电流特性, 需要高性能的绝缘保护材料, 对材料有严格要求, 要求保护材料具有高的介电常数, 良好的绝缘性能^[2], 含有极少的金属离子(如 K, Na 等), 有很好的钝化保护作用. 根据上述要求, 开展了高压器件表面绝缘保护材料的研究. 经大量实验、工艺论证及应用, 研制了一种由有机硅化合物(用 S 表示)和金属氧化物(用 M

表示)组成的绝缘保护材料(简称为 SM 材料). 该材料经性能检测, 各项技术指标均达到晶闸管制造要求, 用于 KP500 型晶闸管表面保护, 能明显减少漏电流, 提高电击穿特性, 产品合格率和优品率有显著提高.

2. SM 材料的研制

原材料的选取: 1) 选取高纯液态有机硅化合物, 要求其含杂质离子极少, 具有优良的电性能(绝缘电阻大、击穿强度高、介质损耗小), 与硅黏附力强, 透气性小. 2) 选取颗粒小(μm 级), 具有负电荷效应的高纯金属氧化物(如 TiO_2 , MgO , ZnO 等)^[3-5], 它能显著地改善表面电场, 减少漏电流, 提高耐压水平. 3) 要求上述两种材料耐热性好、能防潮、防腐蚀, 具有良好的化学稳定性.

制备方法: 在洁净环境条件下, 按重量比 1:3—1:8 的比例, 将金属氧化物与有机硅化合物混合, 再采用物理手段, 将它制成均匀的糊状物. 该材料在制备过程中, 所用器皿和用具, 均进行严格清洗处理, 充分烘干. 实验表明, 金属氧化物掺量太少, 钝化效果差, 若掺量太多, 则影响材料与硅的黏附性和涂层平整性, 只有掺量适当, SM 材料才能显示出良好

^{*} 山东省自然科学基金(批准号: Y2003A01)资助的课题.

[†] E-mail: xiuxiliu@126.com

性能。

固化工艺:管芯经台面造型和液相钝化后,将 SM 材料均匀适量地涂敷在台表面,在室温下放置几小时后,再将它置入真空干燥箱内,然后干燥箱升温 and 抽真空,经低温(60—80℃)处理、中温(120—160℃)恒温和高温(180—220℃)固化过程,最终形成白色固体保护层。实验表明,只有采取慢升温、多个恒温点、适当固化时间,使材料充分固化,才能保证材料有较好的固化结构,有利于减少离子的高温运输,提高电阻率。

3. SM 材料的性能

SM 型材料经高温固化后,与硅的黏合力很强,形成坚硬的白色固体物,具有高密度、无弹性、不透气、防潮、防腐蚀,能有效阻挡外来杂质的侵入。该材料用于器件表面保护,经型式实验证明,有良好的机械性能、钝化性能和保护性能,即憎水性好、耐高低温、耐振耐冲击。固态 SM 型材料还有良好的电性能,其电性能测量数值及检测仪器见表 1。室温下,固态 SM 型材料不溶于无水乙醇和丙酮,溶于甲苯。它和盐酸不发生反应,与硝酸有弱反应,与硫酸发生反应。样品长期暴露在空气中无氧化现象。

表 1 SM 材料的电性能

项目	单位及条件	数值	检测仪器
体电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	25℃	$> 7.5 \times 10^{15}$	2C-36 型高阻计
	50℃	$> 2.1 \times 10^{15}$	
	100℃	$> 2.4 \times 10^{14}$	
	150℃	$> 1.5 \times 10^{13}$	
介电常数	50 Hz	4.7	德国 2801 型电桥及相应配套系统
损耗角正切	室温, 50 Hz	$< 2.16 \times 10^{-2}$	同上
击穿电压(kV/mm)		> 16	美国 OITS5 型油试验机

4. SM 材料的应用实验

4.1. 工艺应用对比实验

在同批 KP500 型管芯中,各任选取 10 个管芯,经台面造型、腐蚀处理和液相钝化后,分别采用 SM 保护材料和 GD₄₀₅ 硅橡胶进行了工艺对比实验,实验结果见图 1、图 2 和表 2,其中 V_{DRM} 、 I_{DRM} 分别为断态重复峰值的电压、电流, V_{RRM} 、 I_{RRM} 分别为反向重复峰值的电压、电流。从图 1 和图 2 明显看出,相比

GD₄₀₅ 硅橡胶, SM 作保护材料时其管芯的 I_{DRM} 、 I_{RRM} 较小。从表 2 中明显看出,用 SM 作保护材料时管芯的 I_{DRM} 、 I_{RRM} 比用硅橡胶保护时分别小 13.97 mA 和 13.70 mA。SM 作为保护材料时管芯的 V_{DRM} 、 V_{RRM} 比用硅橡胶保护时分别高 130 V 和 150 V。通过生产工艺应用对比,采用 SM 型保护材料其晶闸管的漏电流小,耐压水平高,管芯钝化保护后的合格率为 89%,优品率为 80%,比硅橡胶保护时分别提高 15% 和 36%。

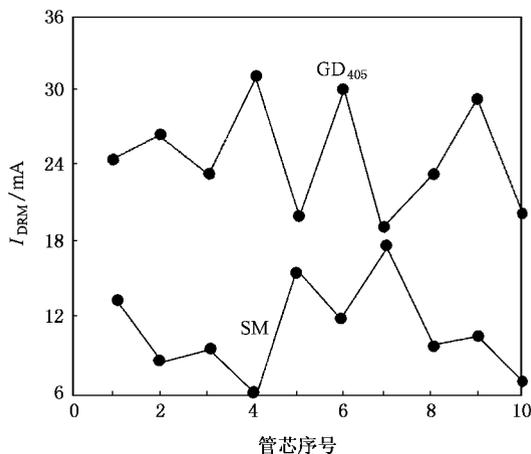


图 1 管芯分别用 SM、GD₄₀₅ 保护时 I_{DRM} 比较

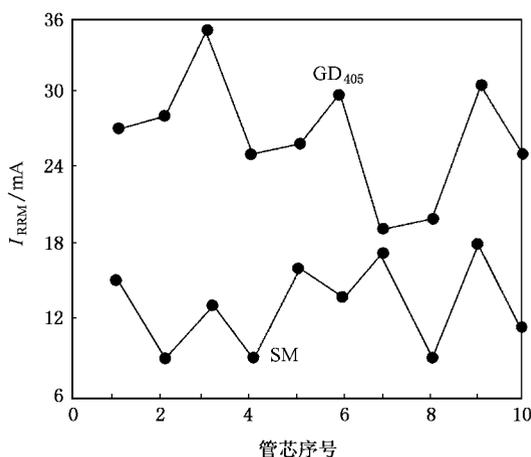


图 2 管芯分别用 SM、GD₄₀₅ 保护时 I_{RRM} 比较

表 2 两种保护材料下的管芯电参数实验结果(在 125℃ 下测试)对比

管芯电参数	SM 型材料	GD ₄₀₅ 硅橡胶	二者差值
V_{DRM}/V	2000	1870	+ 130
I_{DRM}/mA	11.24	25.21	- 13.97
V_{RRM}/V	2000	1850	+ 150
I_{RRM}/mA	13.15	26.85	- 13.70

4.2. 产品类型实验

依据 GB4940-85 标准,在规定的条件下对产品 KP500 型晶闸管进行了型式实验,全部合格.高温下, V_{DRM} 、 V_{RRM} 均达到 2000 V, I_{DRM} 、 I_{RRM} 的平均值分别为 7.09 mA 和 8.92 mA.晶闸管的漏电流小,耐压水平高,且正、反向电压对称.利用晶闸管测试仪测量出的通态压降 V_{TM} 为 1.65—2.04 V,门极触发电流 I_{GT} 为 42—82 mA,门极触发电压 V_{GT} 为 1.21—1.63 V,维持电流 I_{H} 为 17—66 mA,断态电压临界上升率 dv/dt 为 1000 V/ μs ,通态电流临界上升率 di/dt 大于 50 A/ μs .这些电参数均符合制管要求.

KP500 型晶闸管全部通过了浪涌过载实验、温度循环实验、 di/dt 实验和变频振动实验.产品经过实验后,在常温和高温下测试,电压无变化,电流有很小变化.例如,浪涌过载实验后, I_{DRM} 增加 0.56 mA, I_{RRM} 增加 0.99 mA.温度循环实验后, I_{DRM} 减少 0.13 mA, I_{RRM} 增加 2.81 mA. di/dt 实验后, I_{DRM} 增加 0.35 mA, I_{RRM} 增加 0.32 mA.变频振动实验后, I_{DRM} 增加 0.01 mA, I_{RRM} 增加 1.83 mA.

5. SM 材料改善器件性能的机理分析与讨论

SM 材料作为 KP500 型晶闸管的表面保护层,能显示出负电荷特性,通过它与半导体表面的作用,可产生某些效应,即产生电场、表面势、场强分布等,从而达到降低表面态密度,形成合适的空间电荷区宽度和改善表面电场等^[3,5].

5.1. 消除表面正电荷的影响

管芯经台面造型和处理过程(接触金刚砂、水、化学试剂、器具和环境),表面很可能吸附一些带有正电荷的杂质离子,产生垂直硅表面的电场,电场方向由表面指向体内,表面势为正值.吸附的杂质离子(正电荷)越多,产生的表面场强越大,表面势越高,这会强烈地改变半导体表面附近一薄层的能带结构和空间电荷区宽度,进而影响器件的电性能.因 SM 材料具有负电荷效应,在硅表面产生的电场方向是从体内指向表面,表面势为负值^[3,5],与正电荷产生的电场方向和表面势符号相反,正、负电荷的作用发生抵消.因 SM 型材料消除了外来杂质离子的不良

影响,所以能明显提高器件的电性能和稳定性.

5.2. 降低表面电场强度

防止 p-n 结发生表面击穿的一条重要途径是降低 p-n 结的表面电场.图 3 是管芯正斜角造型 SM 材料在台表面显示负电荷效应的情况^[1].设体内 p-n 结空间电荷层宽度为 W_1 ,无表面电荷时的空间电荷层宽度为 W_2 ,表面存在负电荷时的空间电荷层宽度为 W_3 .因 SM 材料在台表面呈现负电荷特性,为了维持总电荷的平衡,必然使正斜角造型的 p-n 结表面 n 区侧的正空间电荷数量增加,导致空间电荷层展宽,即空间电荷层宽度有 $W_3 > W_2 > W_1$ 的关系,因对应的电场强度分别为 $E_1 = V/W_1$, $E_2 = V/W_2$, $E_3 = V/W_3$,式中 V 是外加 p-n 结上的电压.故表面电场强度有 $E_3 < E_2 < E_1$ 的关系,因此,导致表面电场强度 E_3 低于体内电场强度 E_1 ,使表面击穿特性变优,钝化效果好.

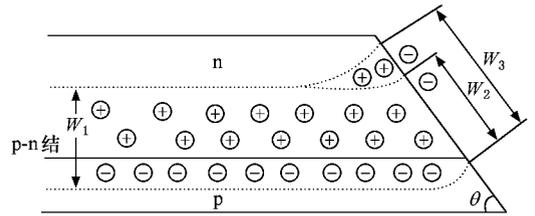


图 3 SM 型保护材料显示负电荷效应

5.3. 防止表面击穿

防止 p-n 结发生表面击穿的另—条途径,就是提高表面保护材料的耐电强度,使之不发生表面介质击穿.若器件的表面直接接触空气,因它的介电系数远小于硅的介电系数(11.6),则垂直于半导体表面指向空气的电场分量较高,又因气体的击穿强度较低,故容易发生表面气体放电.保护材料的介电系数对表面电场的法向分量有较大影响,金属氧化物的介电系数较大,击穿强度高,绝缘性好,将它掺入有机硅化合物中,经固化形成高密度坚硬的固体介质保护层,相对介电系数显著提高,使介质的电场法向分量降低,有利于消除表面击穿现象^[1].

5.4. 改善表面电场分布

表面耐压下降的一个重要因素是局部表面电场强度增大,造成了电流的过分集中.管芯台表面的加工处理,晶格在表面终结造成的悬挂键和机械损伤

构成的晶格结构缺陷,或导致 p-n 结微区不平坦,成为杂质吸附核心或构成强复合中心,使表面漏电流增加.外加高电压时,易造成缺陷处的电场集中,使表面电场分布不均匀.因为金属氧化物颗粒尺寸的大小,对材料性能有显著影响.如颗粒细小,表面积大,可提高材料的强度及与硅的黏附力等^[6,7],颗粒越小,它在 SM 材料中分布越均匀,与单位 p-n 结表面积所接触的金属氧化物微粒越多,负电荷效应就越显著.又因金属氧化物微粒在表面均匀分布,产生均匀场强,迫使 p-n 结表面电场分布均匀.因此,SM 材料有利于减少或防止微区域(或缺陷处)电场的集中,尤其在电场集中处有改善电场分布的效果^[1,3],从而避免了因电场过分集中而造成的低、软击穿现象.

5.5. 减少表面态密度

半导体表面易吸附杂质,表面缺陷处易成为杂质沉积中心,从而引进了杂质能级,与杂质相结合所造成的表面态密度很高,对器件的表面特性有显著影响,不仅导致表面漏电流增加,而且使器件的稳定性和可靠性变差,故在器件制造过程中力争将表面态密度减少到最低程度,其中一个重要措施是加强表面的洁净和绝缘保护.因固态 SM 材料能使管芯台表面的 p-n 结很好地与环境隔离,可有效地阻挡外界气氛和杂质对 p-n 结的干扰和污染,使 SM-Si

界面处始终保持洁净状态,不仅降低了表面态密度,而且也起到稳定表面态的作用,可使界面由可变态达到稳定态,从而使半导体表面特性得到限制、控制和保护,这显然有利于提高器件的稳定性和可靠性.

5.6. Si-SiO₂-SM 结构具有良好的钝化保护性能

管芯经台面造型和腐蚀处理后,又进行液相钝化,即通过钝化液(由 HNO₃, HF 和 H₂O 组成)与硅的化学反应,在台表面生长约 30—60 nm 的 SiO₂ 膜,再涂敷 SM 材料,经固化后,则构成 Si-SiO₂-SM 双层结构,这种双层结构具有良好的表面钝化保护性能,也加强了 SM 材料与硅的牢固性^[8],有利于提高器件的电压水平和稳定性.

6. 结 论

经实验、性能检测、应用及机理分析表明,SM 型材料具有良好的电性能、机械性能、钝化保护性能和化学稳定性,达到器件对表面保护材料的要求.SM 材料用于 KP500 型晶闸管表面保护,可明显地改善表面特性,减少漏电流,提高耐压水平、稳定性和可靠性,显著增加产品的合格率和优品率.SM 材料制备容易,工艺稳定,周期短,成本低,无毒无污染,使用安全,为制备高压晶闸管提供了一种高性能的绝缘保护材料,具有先进性和实用性.

- [1] Xu C X 1987 *Endurance and surface insulated technology of high voltage silicon semiconductor device* (Beijing: Mechanical Industry Press) p85, p177 (in Chinese) [徐传骥 1987 高压硅半导体器件耐压与表面绝缘技术(北京:机械工业出版社) 85, 177]
- [2] Ma J H, Sun J L, Meng X J, Lin T, Shi F W, Chu J H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1390 (in Chinese) [马建华、孙景兰、孟祥建、林铁、石富文、褚君浩 2005 物理学报 **54** 1390]
- [3] Cuan S M, Wang X 1981 *Technology of semiconductor surface passivation and its application* (Beijing: Publishing House on National Defence Industry) p17, p20, p150 (in Chinese) [管绍茂、王迅 1981 半导体表面钝化技术及其应用(北京:国防工业出版社) 17, 20, 150]
- [4] Cheng P F, Li S T, Jiao X L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4253 (in Chinese) [成鹏飞、李盛涛、焦兴六 2006 物理学报 **55** 4253]
- [5] Liu X X 1997 *Semiconductor Technology* **5** 26 (in Chinese) [刘秀喜 1997 半导体技术 **5** 26]
- [6] Qin X J, Shao G J, Liu R P, Wang W K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2409 (in Chinese) [秦秀娟、邵光杰、刘日平、王文魁 2005 物理学报 **54** 2409]
- [7] Peng Z, Hou M Y, Shi Q F, Lu K Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1195 (in Chinese) [彭政、厚美瑛、史庆藩、陆坤权 2007 物理学报 **56** 1195]
- [8] Yue J L, Kong M, Zhao W J, Li G Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1568 (in Chinese) [岳建岭、孔明、赵文济、李戈扬 2007 物理学报 **56** 1568]

Fabrication of high voltage thyristor based on silicon organic compounds and metal oxides type isolation protective material^{*}

Liu Xiu-Xi[†] Wang Gong-Tang

(College of Physics and Electronics , Shandong Normal University , Jinan 250014 , China)

(Received 28 April 2007 ; revised manuscript received 29 May 2007)

Abstract

In this paper , we present some experimental results of the KP 500 thyristor which are fabricated by using silicon organic compounds and metal oxides type isolation material. Investigation on the principles of quality control of the semiconductor devices is also reported. The technique was based on coating the device surfaces with the mixture of high purity silicon organic compounds and metal oxides at a proper mixing ratio to protect the semiconductor p-n junction surface as well as to control the characteristic properties. At room temperature , the resistivity of the solid isolation protective material $\rho > 7.5 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, its dielectric constant is equal to 4.7 , and the breakdown voltage $V > 16 \text{ kV/mm}$. We demonstrated the advantages of using this material on KP500 thyristor by significantly improving its surface properties , reducing the leakage current and increasing its voltage breakdown level.

Keywords : isolation protective material , performance , thyristor , mechanism

PACC : 7850E , 7960C , 8140

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province ,China(Grant No. Y2003A01).

[†] E-mail : xiuxiliu@126.com