

# 一种高压器件表面保护材料的研究\*

刘秀喜 薛成山 孙 瑛 王显明 庄惠照

(山东师范大学半导体研究所 济南 250014)

**摘要** 本文报道了一种 SM 材料的制备、性能、钝化保护机理和试用结果。该材料具有优良的电性能、钝化保护性能、机械性能和化学稳定性,并经晶闸管生产线工艺论证及应用,能明显地减小漏电流,提高耐压水平和增加产品合格率。该项成果为高压电力半导体器件研究和生产提供了一种高性能的钝化保护材料,具有先进性和实用性。

EEACC: 8140, 2830

## 1 引言

随着空间技术和工农业的迅速发展,对电子工业中的新技术、新材料和电子元件的研究和开发提出更高的要求,尤其对硅器件耐压水平和高温特性的要求日益提高。要想保证器件具有漏电流小、高电压,并能稳定地在高温下可靠运行,器件表面特性的控制和钝化保护是非常关键,已引起人们的高度重视。目前,常用的保护材料主要有硅漆和硅橡胶<sup>[1]</sup>,这两种材料虽在器件钝化保护上具有一定优点,但还存在一些问题。如硅橡胶与 Si 的粘附力小,透气性强,抗撕抗拉强度低,造成漏电流增大,以致影响到器件的高压性能、稳定性和可靠性。P-N 结和表面造型确定后,关键是如何控制或限制半导体表面特性,使表面由可变态达到稳定态,因而表面保持“洁净”和“稳固”状态是非常重要的。要达到这一目的,除管芯严格加工之外,主要从表面钝化保护入手,重要措施是制备优质的表面保护层。经过长期研究,大量试验和生产线工艺论证,一种 SM 型钝化保护材料研制成功,用于电力半导体器件生产已取得良好效果。经国家一级查新单位对国内外专利和非专利文献检索表明,该成果未见报道。

## 2 SM 材料的制备方法与工艺研究

### 2.1 原材料的选用及制备

(1) 选用高纯有机硅漆为主要原料:它具有优良的电性能,与 Si 粘附力强,透气性小,耐热性好;但具有正电荷效应,导致器件高温性能变差等;(2) 选择高纯氧化钛等金属氧化物:具有较强的负电荷效应<sup>[2]</sup>,能明显的改善表面电场,减少漏电流等;(3) 选择填充剂:具有机械强度高,增强效果好,颗粒细,耐热性好,纯度高;(4) 配制方法:按一定比例将金属氧化物和填充剂掺入有机硅漆中,再采用物理手段将它制成均匀的混合物(呈液态糊状),简

\* 山东省科委重点资助项目

刘秀喜 男,1940 年生,副研究员,目前从事半导体器件与微电子技术研究

薛成山 男,1945 年生,研究员,目前从事半导体器件与微电子技术研究

1996 年 9 月 26 日收到初稿,1997 年 1 月 20 日收到修改稿

称为 SM 型保护材料。

## 2.2 固化工艺及机理分析

将 SM 材料均匀涂敷在洁净的样品上,在室温下放置 6~8h,使之涂层更加均匀;然后置入真空干燥箱内,升温并同时抽真空,烘箱内始终保持高度干燥和洁净环境;低温处理 3~5h,使溶剂逐渐挥发;中温恒温 3~4h;高温固化 10~14h,最终形成固体保护层。

有机硅漆是以 Si 元素为基本物质,与有机物相互结合而形成的高分子聚合物,它是带有活性基团分子量较小的聚硅氧烷分子<sup>[1]</sup>,金属氧化物微粒( $\mu\text{m}$  级)均匀分布在有机硅漆中,加热或与固化剂的共同作用下,一旦溶剂挥发后,通过分子间的活性基团(羟基)的缩合作用,进一步交联成高分子聚合物的过程。可将固化分为溶剂挥发和聚合反应两个阶段,所以交联聚合程度和掺物量(金属氧化物和填充剂)是能否达到 SM 材料结构范围内最佳性能的关键。因此,糊状 SM 材料必须有一个合适的固化工艺和适当掺物量。

## 2.3 工艺实验及研究

该课题在研究过程中,曾选用了不同的原料、纯度、配比和固化条件等,对电性能(如电压和漏电流的大小)产生的影响,进行了实验研究和分析对比,又经多次筛选和改进工艺,最终确定了 SM 材料的最佳制备方案。

(1)曾选用不同的金属氧化物分别制成 SM-1 和 SM-2 保护材料,涂敷在管芯( $K_p200A$ )台表面上,并经固化后,在高温( $125^\circ\text{C}$ )下测试电压和漏电流(见表 1),结果表明,SM-1 材料优于 SM-2,说明不同的金属氧化物对 SM 材料电性能有不同的影响。

(2)曾分别采用高纯(99.99%)和化学纯(98%)的金属氧化物而制成不同的 SM 材料,实验结果表明,前者用于器件表面钝化保护其电性能较优。

(3)经实验证明,有机硅漆中的金属氧化物的含量多少,对 SM 材料性能也有明显影响。掺量太少,SM 材料的负电荷效应较弱,钝化效果差;掺量太多,则影响材料的粘附性等。故要求金属氧化物掺量适当,只有最佳配比,才能显示出 SM 材料的良好性能。

(4)实验中发现,固化条件对 SM 材料性能有明显影响。如升温速度太快,由于溶剂挥发迅速,易造成涂层不均匀,严重时出现针孔。若高温固化温度低、或固化时间短,会造成固化不透,一是 SM 材料性能不好,二是残留的羟基等活性基团会影响器件电性能和长期稳定性。固化温度太高,会影响材料的机械性能,并引起电阻率明显降低,进而影响电性能,表 2 给出 SM 材料不同固化温度的效果。因此,严格控制固化工艺条件是制备保护材料不可忽视的一个重要环节,采用慢升温、多个恒温点和合适的固化温度、时间,使材料充分固化,能保证 SM 材料有较好的固化结构,有利于减少离子的高温输运,提高电阻率。

表 1 管芯用两种不同材料保护后的电压和漏电流 ( $125^\circ\text{C}$ )

材料	电参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	平均
SM-1	$V_{\text{DRM}}/\text{V}$	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
	$I_{\text{DRM}}/\text{mA}$	10	12	11	16	21	7	12.83
	$V_{\text{RRM}}/\text{V}$	2000	2000	2000	1900	1800	2000	1950
	$I_{\text{RRM}}/\text{mA}$	13	14	5	24	25	15	16
SM-2	$V_{\text{DRM}}/\text{V}$	1400	1800	1600	1400	1700	1300	1533
	$I_{\text{DRM}}/\text{mA}$	20	14	15	20	15	21	17.5
	$V_{\text{RRM}}/\text{V}$	1500	1800	1700	1700	1800	1400	1650
	$I_{\text{RRM}}/\text{mA}$	30	18	18	25	28	35	25.66

注:表中 A-1, A-2……A-6 为管号,以下各表类同。

表 2 SM-1 型保护材料不同的固化温度时的效果(125℃)

材料	电参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	平均
180~210℃	$V_{DRM}/V$	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
	$I_{DRM}/mA$	15	26	12	16	21	12	17
180~210℃	$V_{RRM}/V$	2000	2000	2000	1800	1800	2000	1933
	$I_{RRM}/mA$	22	30	14	24	30	28	24.66
230~250℃	$V_{DRM}/V$	1400	1800	1200	1400	1800	1300	1483
	$I_{DRM}/mA$	19	18	28	23	18	30	22.66
230~250℃	$V_{RRM}/V$	1800	1800	1200	1500	1800	1400	1583
	$I_{RRM}/mA$	30	26	16	35	28	38	28.83

### 3 SM 材料的性能

SM 材料经工艺实验、检测和生产应用论证,各种性能已达到或超过课题研究指标。

#### 3.1 电性能

SM 材料由山东省电力试验研究所检测:(1) 体电阻率  $\rho_v(\Omega \cdot \text{cm})$ : 25℃时  $>1.8 \times 10^{15}$ ; 100℃时  $>5 \times 10^{13}$ ; 150℃时  $>3 \times 10^{12}$ ; (2) 击穿强度(kV/mm):  $>15$ ; (3) 介电常数(室温, 50Hz): 4.4; (4) 介质损耗角正切(50Hz):  $<2.16 \times 10^{-2}$ 。

#### 3.2 机械性能和保护性能

SM 材料是由有机物与无机物均匀混合组成的糊状物,经高温固化与 Si 的粘附力极强,紧密的结合为一个整体,形成牢固坚硬的白色固体保护层,具有高密度、无弹性、不透气、防潮、防腐蚀、憎水性好、抗氧化能力强等优点,用于器件表面保护并产品经振动试验、高低温循环试验证明,该材料的机械强度高,耐振、耐冲击,能耐高低温。因此,SM 材料有良好的机械性能和保护性能。

#### 3.3 化学性质

分别将固体 SM 材料样品(玻璃片载体)浸入有机溶剂(甲苯、丙酮、无水乙醇)、酸(硫酸、硝酸、盐酸)和碱(NaOH 水溶液)中,温度为 25~27℃,浸泡时间不同(2~12h)。实验结果表明,SM 材料不溶于无水乙醇和丙酮,而逐渐溶于甲苯;它与盐酸不发生反应,与硝酸有弱反应,与硫酸发生反应;与 NaOH 不发生反应。在室温下,样品暴露在空气中 150 天,表面仍呈白色,光泽不变,无氧化现象。

### 4 对比实验和应用结果

在 K<sub>p</sub>200A 晶闸管生产线上,采用 SM 材料和硅橡胶保护进行了对比工艺试验。

#### 4.1 SM 保护材料的工艺实验

管芯先经台面造型、腐蚀处理和液相钝化后,用二甲苯和丙酮超声去除黑胶,高纯水冲洗,并充分烘干,再将 SM 保护材料均匀的涂敷在台表面上,然后再经过固化工艺过程,最后在高温(125℃)下测试电参数,结果见表 3。

表3 管芯用SM材料保护后的电压和漏电流 (125℃)

电参数	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	D-10
$V_{DRM}/V$	1800	1800	2000	2000	1800	1700	1800	2000	1800	2000
$I_{DRM}/mA$	4	8	6	5	12	12	8	10	10	12
$V_{RRM}/V$	1900	2000	2000	2000	1900	1800	2000	2000	1900	2000
$I_{RRM}/mA$	7	10	6	10	14	15	10	11	12	15

#### 4.2 硅橡胶保护的工艺实验

管芯先经台面造型和腐蚀处理后,用高纯水冲洗,并充分烘干,将GD<sub>405</sub>硅橡胶均匀的涂敷在台表面上,在室温下存放12小时,用二甲苯和丙酮超声去除黑胶,再进行低温处理和高温固化,最后在高温(125℃)下测试电参数,结果见表4.

表4 管芯用硅橡胶保护后的电压和漏电流 (125℃)

电参数	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10
$V_{DRM}/V$	1700	1800	1700	1800	1400	1800	1800	1700	1500	1700
$I_{DRM}/mA$	6	4	16	16	20	15	15	12	24	14
$V_{RRM}/V$	2000	1800	1600	1800	1700	1900	1500	1500	1500	1900
$I_{RRM}/mA$	8	10	21	18	16	20	22	23	25	15

#### 4.3 两种保护材料的实验结果对比

表5给出SM保护材料和GD<sub>405</sub>硅橡胶在K<sub>P</sub>200A产品上的实验结果对比;图1和图2分别示出这两种保护材料在高温(125℃)下的电压和漏电流(从小到大排列)变化情况.结果对比表明,采用SM保护材料其器件漏电流小,耐压水平高,优于硅橡胶.

表5 两种保护材料的实验结果对比

电参数	SM型材料(平均值)	GD <sub>405</sub> 硅橡胶(平均值)	差值(前者-后者)
$V_{DRM}/V$	1870	1690	+180
$I_{DRM}/mA$	9.0	14.4	-5.4
$V_{RRM}/V$	1950	1720	+230
$I_{RRM}/mA$	11.2	17.8	-6.6

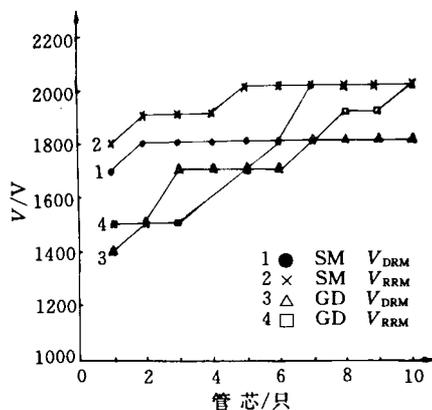


图1 高温下(125℃)SM和GD<sub>405</sub>保护材料(K<sub>P</sub>200A)的电压变化

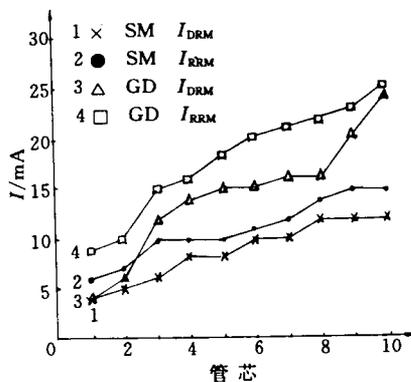


图2 高温下(125℃)SM和GD<sub>405</sub>保护材料(K<sub>P</sub>200A)的漏电流变化

#### 4.4 合格率和优品率

管芯钝化保护后的合格率为 93%, 优品率为 85%, 比硅橡胶保护分别提高 25% 和 45%。产品由电力电子产品质量监督检验站, 依据 GB4940—85 标准进行试验和检测, 电参数均达到国家标准要求。产品合格率为 76%、优品率为 68%, 比硅橡胶保护分别提高 16% 和 38%。

### 5 SM 材料提高(改善)器件性能的机理分析与讨论

SM 材料与半导体表面相互作用能降低表面态密度, 造成合适的空间电荷区宽度和改善表面电场分布, 以达到减小表面漏电流和提高器件耐压水平的目的。

#### 5.1 降低表面电场强度

设体内 P-N 结空间电荷层宽度为  $W_1$ 。由于 SM 材料(金属氧化物)在台表面呈现负电荷效应, 为了维持总电荷的平衡, 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, 必使空间电荷层展宽( $W_2$ )。因为体内场强  $E_1 = V/W_1$ , 表面场强  $E_2 = V/W_2$ , 又  $W_2 > W_1$ , 故表面电场强度要低于体内电场强度, 则钝化效果好<sup>[3]</sup>。

#### 5.2 抵消外来正电荷的影响

管芯经台面造型和处理后, 表面可能吸附一些带正电荷的杂质离子, 产生一个垂直硅表面的电场, 电场方向由表面指向体内, 产生的表面势为正值( $\phi_s > 0$ )<sup>[2]</sup>; 表面上吸附的正电荷数量越多, 产生的表面场强越大, 表面势越高, 显然会强烈地改变半导体表面附近一薄层的能带结构和改变空间电荷区宽度, 进而影响器件的电性能。由于金属氧化物中存在大量的负电荷, 远远高于表面吸附的正电荷数量, 它在硅表面产生的表面电场的方向是从体内指向表面, 表面势为负值( $\phi_s < 0$ ), 这与正电荷产生的表面电场方向和表面势符号正相反, 其效果发生抵消。因此, SM 材料的负电荷效应完全能消除正电荷产生的不良影响。

#### 5.3 改善表面电场分布

表面保护材料的介电系数对表面电场的法向分量有较大影响。如果管芯的台表面直接接触空气, 因空气的介电系数远小于硅, 则垂直于半导体表面指向空气的电场分量较高, 并因气体的击穿强度较低, 所以容易发生表面气体放电。金属氧化物的介电系数很大, 均匀掺入 SM 材料中并涂敷于管芯台表面上, 经高温固化形成高密度的固体介质保护层, 相对介电系数提高 3~4, 可使介质中电场法向分量显著降低, 有利于消除表面击穿现象<sup>[1]</sup>; 并因为金属氧化物的颗粒很细( $\mu\text{m}$  级)、在表面上均匀分布, 很可能迫使 P-N 结表面电场分布均匀。因此, 保护材料中掺入金属氧化物, 有利于减小或防止微区域电场的集中, 对表面钝化效果有明显改善, 特别在电场集中处有改善电场分布效果, 因而避免了因电场过分集中造成的低、软击穿现象。

#### 5.4 提高器件的稳定性和可靠性

因为 SM 材料具有上述 3 良好的电绝缘性能、机械性能、保护性能和化学稳定性, 能有效的阻挡外来气氛和杂质对台表面 P-N 结的侵袭、污染(与硅橡胶保护有明显不同), 可使 Si-SM 材料界面始终保持“洁净”和“稳定”的状态, 从而明显地降低了表面态密度。因此, 使表面特性得到控制和保护, 显然, 有利于提高半导体器件的稳定性和可靠性。

### 6 结论

(1) SM 保护材料经过电性能检测、器件生产工艺技术论证和产品型式试验表明, 该材

料的电性能、钝化性能、机械性能和化学稳定性均达到器件制造要求。

(2) 该材料用于器件生产,产品漏电流小,耐压水平高,稳定性和可靠性好,合格率和优品率有大幅度提高,可取得明显的经济效益和社会效益,优于硅漆和硅橡胶。

(3) SM 保护材料制备容易,设备投资少,工艺简便,稳定可靠,周期短,成本较低。

(4) 该成果具有先进性和实用性,为电力半导体器件生产提供了一种高性能的钝化保护材料,具有广阔的应用前景。

(5) 该材料无毒、无污染、安全。

### 参 考 文 献

- [1] 徐传骧主编,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,1981,85~182.
- [2] 管绍茂、王迅编著,半导体表面钝化技术及其应用,北京:国防工业出版社,1981,17~149.
- [3] 刘秀喜,山东师大学报,1988,3(4): 61.

## Research on a Surface Protection Material for High-Voltage Device

Liu Xiuxi, Xue Chengshan, Sun Ying, Wang Xianming and Zhuang Huizhao

(*The Semiconductor Research Institute of Shandong Teachers University, Jinan, 250014*)

Received 26 September 1996, revised manuscript received 20 January 1997

**Abstract** In this paper we report the preparation, property, passive protection mechanism and trial results of a kind of SM material. It has a lot of features such as the excellent electric property, passive protection property, mechanical property and chemical stability, and obviously reduces the leakage current, increases the voltage endurance level and raises the yield of products by proving and applying at production line for thyristors. It is a high quality, passive protection material with advanced and practical characteristics for the research and production of high-voltage power semiconductor devices.

**EEACC:** 8140, 2830