

九五铝瓷的辐照失效研究*

刘松 顾春林 张炽昌 陈骏逸 陈一 神承复 宗祥福

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要 作为电子元器件封装材料的九五铝瓷, 在电子辐照、高温及高电场条件下, 观察到电导率会持续增加直至击穿这一现象。样品在辐照前后, 电介质特性发生了变化。用傅里叶红外光谱法和 TEM 剖析, 观察了材料的辐照损伤, 对辐照失效机理给出了初步的解释。

关键词 九五铝瓷 辐照失效 电导率 电介质特性

Study on Irradiation Failure of 95% Polycrystalline α -Al₂O₃

Liu Song, Gu Chunlin, Zhang Chichang, Chen Junyi,

Chen Yi, Shen Chengfu, Zong Xiangfu

(Dept. of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract It is studied that the conductivity of 95% polycrystalline α -Al₂O₃ as one of device package materials could increase continuously till its breakdown at high temperature under strong electric field and the electron irradiation. The change of dielectric property of the material was observed. With the help of FTIR and TEM, the irradiation damage was accessed and the preliminary explanation of failure mechanism was given.

Keywords 95% α -Al₂O₃ Irradiation failure Conductivity Dielectric property

1 引言

α -Al₂O₃ 单晶和多晶材料, 在高温、高电场和高剂量辐照(简称“三高”极端条件)的共同作用下, 其介质性能出现的退化现象已在实验中被发现^[1~4]。主要的结果是电导率随辐照剂量的增长而增加几个数量级^[2~4], 甚至表现出击穿^[1]、辐照源有电子^[1~3]、反应堆中子、 γ 射线^[4]等, 粒子能量为 MeV 量级。此类高能电子或 γ 射线对 α -Al₂O₃ 单晶和多晶的作用, 主要是与晶格原子的外层价电子发生大截面碰撞而产生电离效应, 从而导致晶格损伤在温度和

电场作用下的积累^[2,3], 由此产生晶体的介质性能退化, 而并非如文献[1]主张的主要是高能电子或 γ 射线直接与晶格原子碰撞引起原子移位导致了晶格损伤, 对此两种观点文献[3]有明确的辨析。

作为电子元器件封装材料的氧化铝陶瓷, 其主要成分是多晶 α -Al₂O₃, 另外含有少量杂质。可以预计, 在上述“三高”极端条件下, 其介质性能会比高纯度的单晶更快地退化和电击穿。果然, 我们用氧化铝陶瓷基片作为样品, 在 500 的高温、1.5kV/cm 的电场和 1.6MeV 的

* 国防科技预研基金项目 94JB.4.5.JW 0703

高能电子辐照下进行实验，辐照到一定的剂量时观测到了电击穿现象。通过对辐照前后样品的微结构进行分析研究，进而对其机理有了初步的了解。

随着空间技术的不断发展，人们对可能出现的对宇宙飞船、人造卫星等航天器、导弹系统、核武器控制系统、航空电子设备、地面通讯和指挥系统中使用的电子元器件在宇宙空间的强辐射等极端环境下造成的危害进行研究时，很容易想到，在电子元器件中作为封装材料而广泛使用的多晶氧化铝陶瓷材料，在强辐射等极端条件下，其介质性能会很快地退化和电击穿。本研究或许能使人们有所参考和采取恰当的预防措施。

2 实验

所选用的样品为上海元件一厂生产的九五铝瓷片（含 95% 多晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ），厚度为 0.75mm。先用半导体器件工艺常用的清洗硅片的方法对样品进行清洗，然后溅射铂电极。选用的“三电极系统”的电极几何结构参见图 1。在样品正面溅射一个直径为 10mm 的铂中心电极以及一个与中心电极同心的铂保护环，其内径 13mm，外径 16mm，即保护环宽度为 1.5mm，与中心电极边缘的距离为 1.5mm。第三个电极溅射在样品反面，与中心电极同心，直径为 13mm，溅射的铂层厚度约 200nm。由样品中心电极和下电极之间的电流 I_c 可以计算样品中心区域的体电导率 σ_c 。

电子辐照实验的装置如图 1 所示，样品安装在电炉中央的温度均匀区。有保护环的一面朝上，向着电子束方向。中心电极和保护环分别由两组独立的、特制的钨/金探针引出。钨/金探针可三维自由移动，对电极压力的大小也可以调节，以确保与样品的中心电极和保护环保持良好的电接触。下电极采用金箔-金丝系统引出。电炉温度由 DW T-702 型精密温度自动控制仪调节和控制。

研究的样品是绝缘性能相当好的陶瓷材料，为了测量其体电导率，必须剔除样品表面电流的作用，为此选用了上述“三电极系

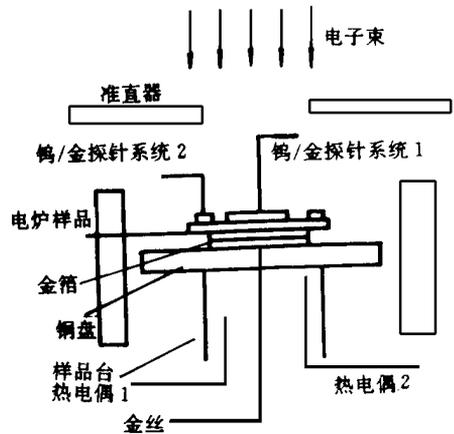


图 1 电子辐照实验装置图

统”。同时测量线路也必须认真考虑，以避免各种旁路漏电的影响。如图 2 所示的线路图中，用隔离良好的直流电源给样品的“三电极系统”供电，使样品的中心电极和下电极之间的电场保持为 $1.5\text{kV}/\text{cm}$ 。在实验过程中，为了避免保护环和中心电极之间的漏电，还需经常地调节电位器 R_2 的大小，使保护环与中心电极处于严格的等电位状态。这样，记录到的中心电极和下电极之间的电流，才真正是样品的体电流，而不包含样品侧面漏电流的作用。由型号为 HP34401A 的多用表分别测量采样电阻 R_1 和 R_2 的电压，就给出了中心电极、保护环与下电极之间的电流。

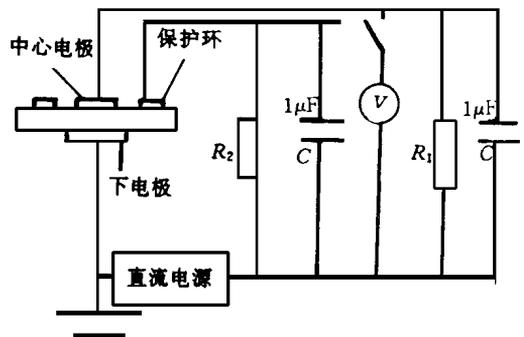


图 2 电子辐照实验测试线路图

实验时，电子束能量为 1.6MeV ，样品所处位置的电子束流密度为 $5.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，即剂量率为 $1.2 \times 10^{17} \text{e}/\text{cm}^2\text{h}$ 。随着辐照时间的延续，累计的辐照剂量便随之增加。测量仪器安放在测

量室内, 和样品室之间用若干绝缘性能极好的电缆线连接。

在电子辐照条件下, 样品中心电极和下电极之间的电流 I_c 由两部分构成^[11]:

$$I_c = I_c + \Delta I_c$$

其中, I_c 是样品本身的电导产生的, 表征样品本身的绝缘性能, 与电子剂量率无关。而 ΔI_c 是由电子束流引起的附加电流, 其大小与当时的电子剂量率有关。当电子束停止辐照时, $\Delta I_c = 0$, 此时测量到的电流 I_c 就是 I_c 。在本实验中, 样品经受一段时间的辐照后, 加速器便停止出束, 以便记录电流 I_c , 然后继续辐照。为了研究保护环的作用, 同时也记录了保护环和下电极之间的电流 I_g 。

随着辐照时间的增加, 观测中心电流 I_c 及保护环电流 I_g 随着累计的辐照剂量变化。图 3 给出了样品中心电流 I_c 与辐照剂量 d 之间的关系曲线。实验条件为: 电子束能量 = 1.6 MeV, 剂量率 = $1.2 \times 10^{17} \text{e/cm}^2 \text{h}$, 样品温度 = 500, 样品中心电场强度 = 1.5 kV/cm。图 3 中另一条曲线为保护环与下电极之间的电流 I_g (包含了表面漏电流) 与辐照剂量之间的关系, 表明在样品击穿之前表面漏电流大大超过了体电流。可见, 为了测出这样高电阻率样品的体电导率, 保护环是不可缺少的, 但是在样品即将击穿时, 有无保护环已无关紧要。

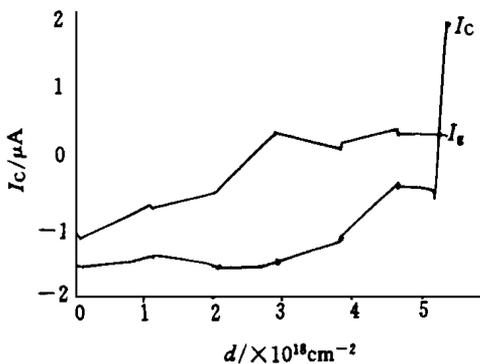


图 3 样品电流与辐照剂量的关系曲线

3 结果与讨论

3.1 电绝缘性能退化

在上述“三高”的极端条件下, 3# 样品体

电导率 α 与辐照剂量 d 之间的关系曲线如图 4 所示。辐照的初始阶段 (剂量 $< 0.7 \times 10^{18} \text{e/cm}^2$), 电导率 α 略有下降, 然后 ($0.7 \sim 3 \times 10^{18} \text{e/cm}^2$) 出现一个平坦区, 电导率维持在大约 $(2 \sim 3) \times 10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 的范围, 接着 ($3 \sim 5.2 \times 10^{18} \text{e/cm}^2$) 缓慢增长了一个数量级, 达到 $3.4 \times 10^{10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 当样品受到的辐照剂量达到 $5.4 \times 10^{18} \text{e/cm}^2$ 时, 电导率 α 急剧地又增长了两个多数量级, 达到 $5.4 \times 10^{18} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 而与平坦区相比, 增大了约 2000 倍, 表明样品已基本击穿。

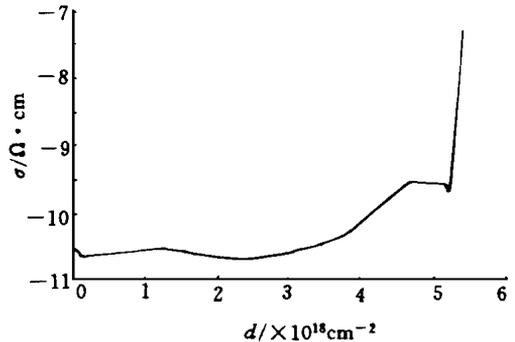


图 4 样品体电导率与辐照剂量的关系曲线

在九五铅瓷材料中, 多晶结构非常复杂, 微米量级的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒构成多晶材料的主体。本文从微结构的角度考虑, 将晶粒之间的其它组分称为“充填料”, 总含量为 5% 的杂质元素主要存在于充填料中。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒内部电导率随辐照剂量的变化情况与单晶类似, 对此已有解释^[6]。而多晶样品的电导要复杂得多, 取决于晶粒、充填料和晶粒间界构成的导电网络。与单晶不同的是, 样品电导率的增加主要取决于填充料的晶粒间界。

在辐照的初始阶段, 高温和小剂量的辐照有类似退火的作用, 引起电导率的减小^[5]。随着辐照剂量的逐渐增加, 晶粒、晶粒间界及填充料的结构受到很大破坏, 电导率增加, 总的效果表现为电击穿。

3.2 电介质特性退化

电介质的复介电常数 ϵ^* 如下式所示, 由实部和虚部构成:

$$\epsilon^* = \epsilon - i\sigma(\omega) / \omega$$

式中 ϵ 为介电常数; $\sigma(\omega)$ 为电导率; ω 为交流电圆频率。正切损耗为:

$$\text{tg } \delta = \sigma(\omega) / \omega \epsilon$$

为了检测高剂量、高温、高电场对样品电介质特性的影响, 将前述样品 3 及辐照剂量很小的样品 1, 与未辐照过的样品 4 进行对照, 测量样品的介电常数和正切损耗。仪器为 4275ALCR 数字倍频表。利用样品的中心电极和下电极进行测量, 交流信号频率为 1MC。测量结果列于表 1 中, 其中对样品 4 给出了两次重复测量的数据, 顺便可以看到测量数据的重复性。

表 1 不同辐照剂量样品的电介质特性参数

样品序号	辐照剂量 (10^{18}e/cm^2)	介电常数 ϵ	正切损耗 $\text{tg } \delta (10^{-4})$
4	0	9.4; 9.4	21; 20
1	0.18	9.1	9
3	5.4	9.6	169

结果表明, 样品交流正切损耗随着辐照剂量的变化趋势, 与直流电导率 α 的变化趋势相似: 开始为 0.0021, 经过 $0.18 \times 10^{18} \text{e/cm}^2$ 的剂量后变为 0.0009, 击穿后变为 0.0169。显然由于高剂量、高温、高电场的极端环境条件导致了样品电介质特性的退化。对于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷来说, 其介质损耗主要来源于电导损耗, 随着辐照剂量的增加, 陶瓷的体电导率也同时增加, 导致介质损耗的增加。

3.3 傅里叶红外光谱分析

选取不同辐照剂量的样品, 去除铂电极, 分别制成适于作红外吸收光谱的试样, 测得傅里叶红外光谱如图 5 (纵坐标为任意单位) 所示。图中四条曲线从上到下依次为 (a) 对照样品 4; (b) 辐照剂量为 $0.18 \times 10^{18} \text{e/cm}^2$ 的样品 1 的中心电极区; (c) 辐照剂量为 $5.4 \times 10^{18} \text{e/cm}^2$ 、已经击穿的样品 3 的边缘无电场区域; (d) 样品 3 的中心电极区的傅里叶红外光谱。

从图 5 明显可见, 不管是样品 3 的中心区域还是边缘区域, 对应于 Al_2O_3 的介于 $450 \sim 650 \text{cm}^{-1}$ 的三个吸收峰, 随辐照剂量的累积而

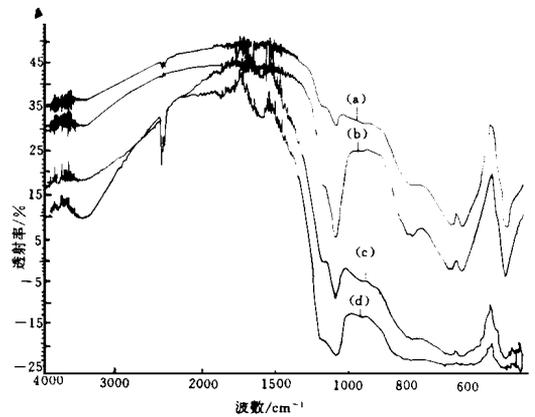


图 5 傅里叶红外光谱

- (a) 未经辐照的对照样品 4 (b) 样品 1 中心区
(c) 样品 3 边缘区 (d) 样品 3 中心区

明显减弱, 这表明样品辐照后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的化学键发生了变化。这个现象非常突出地反应了高能电子辐照严重地破坏了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的价键。文献[1~4]介绍, 有的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶键在辐照条件下也会损坏, 增加了多晶中的无定形物质, 导致 Al_2O_3 的红外吸收峰减弱。

另一面, 位于 $1020 \sim 1100 \text{cm}^{-1}$ 处的两个对应于 SiO_2 的吸收峰, 在经过大剂量电子辐照后相对强度有所增强, 在辐照前集中于充填料中的 Si 元素, 以某些化学状态存在。经过长时间的电子辐照和高温、高电场的作用, 转变成 SiO_2 或含有此基团的化合物。产生这种实验现象的原因有待深入研究, 以上只是初步解释。

3.4 TEM 及 EDAX 分析结果

为了观察九五铝陶瓷 (含 95% 多晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 的微结构及微区元素组分受辐照的影响, 制备了三种 TEM 试样, 分别取自: (1) 上述样品 3 的中心电极区, (2) 上述样品 3 保护环外面的边缘区, (3) 未经辐照的对照样品 4。采用相同的方法制备成 TEM 试样: 先用超声波切割器从样品上切下直径为 3mm 的小圆片, 再用机械研磨的方法磨薄, 然后粘在外径为 3mm 的铜环上, 最后用能量为 6keV 的氦离子束对准其中心轰击, 直到出现小孔, 孔的周围即为可供 TEM 观察的薄区。

用 EM 430 型透射电镜对以上三种试样的

微结构进行了观察, 并且用 x 射线能谱分析技术 (EDAX) 进行微区组分分析。将电子束聚到小于 $1\mu\text{m}$, 激发试样某微区所含元素的特征 x 射线谱, 即 x 射线能量色散谱 (EDS)。用 x 射线探测系统收集, 并用计算机处理 EDS, 便能给出单个晶粒或其间填充料的元素组分的半定量分析结果。此方法对元素的检测范围为: 周期表上原子序数不低于 11 的所有元素。

用 TEM 观察到以上三种试样的共同点是: (1) 绝大多数晶粒的大小为几微米, 且仅含元素 Al (氧不在检测范围内), 未测得杂质元素, 确认为氧化铝晶粒。(2) 观察到氧化铝晶粒内有大量的位错, 三种试样中的位错密度无明显差别, 并且和经受过“三高”极端条件大剂量辐照过的单晶情况^[1,5]相似。(3) 晶粒之间填充料在图 6 中显示为三角形晶体, 主要元素为 Si, Al, 有的还有少量的 Ca, Mg 等元素。EDAX 半定量分析结果为 Si:Al = (45~65) (30~50)。其中部分 Al 特征射线可能来自近

旁晶粒的贡献, 即填充料中实际所含的 Al 应低于上述比例。Ca, Mg 等元素的总含量未超过 7%。这些分析表明九五铝陶瓷中的杂质主要分布于氧化铝晶粒之间的填充料中。

九五铝陶瓷中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体仅有 95%, 含量约为 5% 的杂质元素如 Si, Ca, Mg 等的存在方式问题, 如上所述主要集中于呈结晶态的填充料中。当然这些杂质也可能存在于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒间界面或晶体内部的缺陷处, 但是由于晶界或缺陷的宽度仅为原子量级, 难以用上述 EDAX 技术直接作元素鉴别。

以上三种试样的不同点是: (1) 氩离子束刻蚀的程序不同。样品 3 中心区试样呈现蜂窝状, 大量的晶粒被全部或部分刻蚀掉; 而对照试样薄区的晶粒被均匀地减薄, 很少有空洞; 样品 3 边缘区试样的情况介于两者之间。这就说明, 没有经受“三高”条件的对照样品能够耐离子轰击, 而经受“三高”条件的样品很容易被离子束刻蚀掉, 没有电场的边缘区的情况介于两者之间。(2) 对照试样中, 在 Ar 离子束轰击形成的薄区范围内, 大量的填充料晶体并未出现空洞, 如图 6 (a) 中央区域的三角形填充料; 而样品 3 中心区试样中, 大量的填充料晶体甚至氧化铝晶粒被离子束刻蚀出空洞, 如图 6 (b) 中央区域显示的填充料晶体出现了大空洞 (箭头所示); 样品 3 边缘区试样的情况介于两者之间。

以上结果表明, 在九五氧化铝陶瓷中, 以杂质成分为主的填充料不如氧化铝晶粒耐离子束轰击; 而“三高”极端条件使填充料甚至氧化铝晶粒也容易被离子刻蚀掉, 可能是由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒内增加了缺陷和杂质的缘故。由此可以推论, 比较能够适应“三高”极端条件的是纯度更高的氧化铝陶瓷, 甚至高纯氧化铝单晶。这和氧化铝单晶的实验研究结果^[2,3]相吻合。

4 结 论

九五铝陶瓷样品在 1.6MeV 、 $5.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($1.2 \times 10^{17}\text{e}/\text{cm}^2\text{h}$) 的高能电子辐照, 500 的高温 and $1.5\text{kV}/\text{cm}$ 等极端条件作用下, 经过

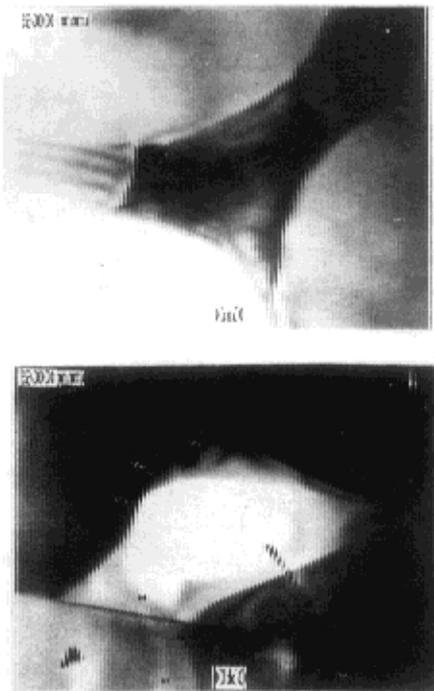


图 6 氧化铝晶粒及其间填充料的微区形貌
(a) 对照试样 (b) 试样 3 中中央区域填充料形成空洞 (箭头所示)

45.2 小时即受到 $5.42 \times 10^{18} \text{e}/\text{cm}^2$ 的剂量辐照后, 其中心电极区电流急剧增加, 样品中心电极区已被击穿。

在相似的“三高”极端条件下, 观察到纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶当剂量累计到 $3.2 \times 10^{22} \text{e}/\text{cm}^2$ 时仍未击穿^[6]。再通过上述机理分析, 可知氧化铝材料中能够适应“三高”极端条件的, 首选高纯氧化铝单晶, 其次是纯度较高的氧化铝陶瓷。

九五铝陶瓷样品在“三高”条件下辐照击穿后, 正切损耗 $\text{tg} \delta$ 增加了近一个数量级, 表明介质辐照失效主要由于样品介质损耗的增加。

关于样品击穿的主要机理初步解释为, 大剂量率的高能电子及其次级射线使晶格原子电离, 在晶粒内部形成大量的缺陷, 正如单晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发生的情况一样^[3]。同时正负离子在高温下获得动能, 在电场的作用下分别向正负电极作定向迁移, 而且逐步积累。其中部分 Al 离子很容易逸出到晶粒的表面, 或进入充填料。另一方面, 充填料中的 Si、Ca、Mg 等杂质也会掺入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒中, 富集到缺陷位置。总之, “三高”极端条件能使晶粒、晶粒间界和填充料的绝缘性能退化, 最终导电通道穿通后, 样品就表现出击穿。

上海电缆厂提供了高剂量率电子辐照源, 吴仲堃教授给予我们很多的帮助和启发, 范连

华博士和戎瑞芬工程师在样品准备及分析方面给予了帮助, 在此, 作者一并表示最诚挚的感谢。

参 考 文 献

- 1 Hodgson E R. Radiation Enhanced Electrical Breakdown in Fusion Insulators. *J. Nuclear Materials*, 1991; 179-181: 383
- 2 Zong X F, Shen C F, Liu S *et al*. Radiation Induced Electrical Degradation in Crystalline Al_2O_3 . *Physical Review B*, 1994; 49 (22): 15514
- 3 Zong X F, Shen C F, Liu S *et al*. Model for Radiation Induced Electrical Degradation in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Physical Review B*, 1996; 54 (1): 139
- 4 Shikama T, Narumi M, Endo Y *et al*. Electrical Conductivity of Single Crystal $\alpha\text{-Alumina}$ Under Neutron and γ Ray Irradiation. *J. Nuclear Materials*, 1992; 191-194: 575
- 5 Johnson W G. Effect of Plastic Deformation on the Electrical Conductivity of Silver Bromide. *Physical Review*, 1955; 98: 1777
- 6 Zong X F, Shen C F, Liu S *et al*. Radiation Induced Electrical Degradation in Crystalline Al_2O_3 : a Bulk Effect. *J. Nuclear Material*, 1995; 176-181: 219

(收稿日期 19970807)

刘松男, 1988年复旦大学核科学系本科毕业, 1991年获半导体物理与半导体器件物理专业硕士, 后留校任教, 现任讲师。从事的研究工作中与半导体有关的有(1) GaAs 材料的光致发光研究(2) 氧化铝陶瓷的辐照损伤研究, 发表文章 10 篇(国外 4 篇)。

顾春林男, 1989年复旦大学物理系本科毕业, 此后留校任教, 现任讲师。从事的研究工作中与半导体有关的有(1) x 射线衍射分析(2) 氧化铝陶瓷的辐照损伤研究, 发表文章 6 篇。

张炽昌男, 1996年于复旦大学材料科学系获理学学士学位。目前在复旦大学材料科学系攻读硕士学位, 主要研究方向是集成电路设计, 导师为邵内教教授。在读期间发表论文 3 篇(国际会议论文 1 篇)。

(上接第 9 页)

用。该技术在压力传感器和单片系列量程力敏结构中的初步应用显示出强大的生命力。

参 考 文 献

- 1 Petersen K. Silicon as a Mechanical Material. *Proceedings of the IEEE*, 1982; 70 (5): 420~ 457
- 2 Fluim an J. Microsystem s Technology Objectives. *Sensors and Actuators*, 1996; A 56: 151~ 166
- 3 Bao M inhang, Wang Weiyuan. Future of Microelectromechanical System s (MEM S). *Sensors and Actuators*, 1996; A 56: 135~ 147
- 4 李昕欣, 鲍敏杭, 沈绍群. KOH 溶液无掩模腐蚀加工硅对称梁技术研究. *半导体学报*, 1996; 17 (6): 470~ 475
- 5 Sasayama T, Suzuki S, Tsuchitani S *et al*. Highly Reliable Silicon Micro-Machined Physical Sensors in Mass Produc-

tion. *Proc. of the 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, 1995; 2: 687~ 690

- 6 Bao M inhang, Burrer C, Esteve J *et al*. Etching Front Control of $\langle 110 \rangle$ Strips for Corner Compensation. *Sensors and Actuators* 1993; A 37-38: 727~ 732
- 7 Bao M inhang, Yu Lianzhong, Wang Yan. Micromachined Beam-Diaphragm Structure Improves Performances of Pressure Transducer. *Sensors and Actuators*, 1990; A 21~ A 23: 137~ 141

(收稿日期 19970707)

李昕欣男, 毕业于复旦大学, 获博士学位, 现于香港科技大学电子工程系做博士后。主要从事半导体集成传感器和 MEMS 的研究。已在国外发表论文 4 篇, 国内近 30 篇。