

文章编号: 1006-9941(2016)02-0182-06

多晶硅与 Al/CuO 复合薄膜集成的含能点火器件的点火性能

李 勇, 王 军, 高 泽 志, 周 彬, 沈 瑞 琪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为研究多晶硅桥型与尺寸对 Al/CuO 含能点火器件点火性能的影响规律, 用多晶硅和 Al/CuO 复合薄膜集成制备了 6 种不同形状和尺寸的含能点火器件, 采用尼亞 D-最優感度試驗法測試了四種尺寸、兩種橋形共 6 種類型(S、M、Lr、Lv、Hr、Hv)点火器件的点火感度。探索了臨界爆发电压, 得到了点火时间随激励电压的变化规律。采用感度实验和点火实验对比研究了多晶硅点火器件和含能点火器件的点火性能。结果表明, 含能点火器件的感度与点火时间随桥膜体积的增大而减小。V 形桥膜有助于降低作用时间与作用所需能量。Lv 型含能点火器件感度为 8.19 V, 标准偏差 0.14, 均低于 Lv 型多晶硅点火器件(8.70 V, 0.53)。Lv 型含能点火器件 14 V 时的点火时间(52.85 μs)比多晶硅点火器件点火时间(109.12 μs)短, 且该差值随激励能量升高而降低。

关键词: 点火器件; 含能复合薄膜; Al/CuO; 多晶硅; 点火性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.013

1 引 言

含能复合薄膜是一种新结构形式的含能材料, 由两种或两种以上可发生放热反应的不同组元材料(金属、金属氧化物、非金属以及聚合物等)按一定的厚度, 周期性、交替沉积制备而成的薄膜材料, 在较小的热脉冲或者电能激励下, 便能引发自持放热反应释放大量的热量^[1-5]。在这些复合薄膜系统中, Al/CuO 因具有非常高的放热性而受到广泛关注^[6]。Bolbaum K J^[7-8]、Petrantoni M^[9]等对 Al/CuO 含能薄膜的制备、性能及薄膜反应机理等方面进行了研究。Amini-Manesh N^[10-11]等研究了不同基底上 Al/CuO 自持燃烧火焰速度, 表明在二氧化硅层厚度 300 ~ 500 nm 时, 自持燃烧火焰速度范围为 40 ~ 50 m · s⁻¹。这些研究表明 Al/CuO 复合薄膜系统因其具有良好的反应性及容易集成加工, 可以应用于点火器件的设计与制备。

半导体桥(Semiconductor bridge, SCB)点火器件因相比于桥式丝点火器件具有作用时间快、所需能量低以及安全性好等优点, 自问世以来受到广泛的研究和关注^[12-14]。但是受激励能量的限制, 在 SCB 芯片

与药剂之间存在空气间隙或者点燃钝感药剂时可能出现点火不可靠的问题^[15]。Benson D A^[16]、Martinez-Tovar B 等人^[17]尝试在多晶硅层沉积金属层以增加输出能力, 由于单独的金属层没有进一步的化学反应放热, 其效果不是很理想。

含能点火器件(Energetic igniter, EI)是一类改进的新型火工品, 其换能元件由常规换能元(桥式、半导体桥、桥箔等)和含能复合薄膜材料构成^[18]。将 Al/CuO 含能复合薄膜与 SCB 集成制备而成的 Al/CuO-SCB 含能点火器件(含能点火器件)理论上既能保持 SCB 原有的优点, 又能具有较好的输出性能。Zhu P 等^[19]报道了其制备工艺、Al/CuO 复合薄膜的表征以及电爆性能, 高速摄影和测温实验表明含能点火器件可能具有比多晶硅点火器件(Polysilicon igniter, PI)更好的点火性能。本研究分析了不同类型(四种尺寸、两种桥形)含能点火器件在电容激励时电热和电爆两种机制下对斯蒂芬酸铅(LTNR)的点火能力, 探讨了桥膜尺寸和形状对点火性能的影响规律, 并与多晶硅点火器件进行了发火感度、电爆点火实验对比研究, 进一步探讨复合薄膜对点火能力的影响。

2 实验样品与装置

2.1 样品制备

实验所用样品结构如图 1 所示, 多晶硅点火芯片的基本结构包括单晶硅衬底、二氧化硅、重掺杂多晶硅

收稿日期: 2015-02-12; 修回日期: 2015-05-23

作者简介: 李勇(1986-), 男, 博士研究生, 主要从事火工品点火性能相关研究。e-mail: liyongnust@126.com

通信联系人: 周彬(1971-), 女, 副研究员, 主要从事半导体桥火工品研究。e-mail: zhoubin8266@sina.com.cn

和电极。含能点火芯片是在多晶硅点火芯片的基础上,经过多次光刻与离子束溅射技术依次制备绝缘层、粘接层以及交替沉积的 Al/CuO 复合薄膜。本研究设计了 6 种类型的多晶硅桥膜以研究桥膜尺寸和形状对点火性能的影响,形状及编号如图 1b 所示。桥膜形状有两种,其一是矩形,编号分别为 S、M、Lr 和 Hr;另一种是桥体两端带有 90° 尖角的双 V 形(简称 V 形桥),编号分别为 Lv 和 Hv。Al/CuO 复合薄膜单层膜厚分别为 100 nm (Al) 和 200 nm (CuO), 总厚为 2.4 μm。封装时首先用环氧树脂将点火芯片固定在陶瓷塞中,再采用超声波技术将芯片电极与陶瓷塞脚线键合,键合丝为硅/铝丝;随后用导电胶覆盖并保护键合丝。最后,在陶瓷塞的凹槽内涂满起爆药 LTNR, LTNR 与陶瓷塞顶端基本平齐,如图 2 所示。多晶硅点火器件和含能点火器件均采用相同的封装与涂药技术,初始电阻为 1 Ω。

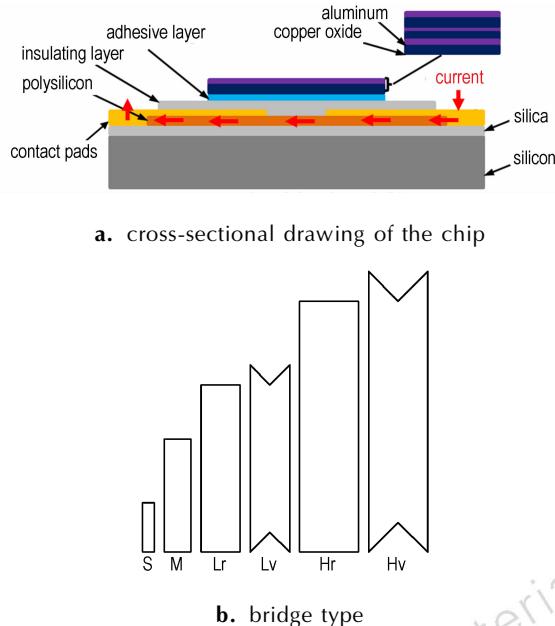


图 1 含能点火芯片结构示意图

Fig. 1 Structure schematic of the energetic igniter chip



图 2 封装完成后的点火器件的外观及蘸满 LTNR 的示意图

Fig. 2 Appearance of igniters after the completion of the package and schematic diagram of dipped LTNR

2.2 实验

发火感度实验及点火实验所用电源为储能电容放电仪(Capacitor Discharge Unit, CDU), 电容均采用 47 μF 钨电容, 实验线路如图 3 所示。其中, 光电二极管(Phototube)在足够的光强刺激下输出一个反转的方波电压信号给示波器, 电压信号对应的时间即为多晶硅爆发产生等离子体的时间(未涂药剂的裸桥)或药剂的发火时间。发火感度实验采用尼亞 D-最优感度试验法^[20], 使用由陕西应用物理研究所研发设计的便携式感度实验计算系统^[21]进行实验, 计算系统根据当前刺激量的响应情况自动计算下一次实验的刺激量以及实验结果。点火实验采用电压步进、定条件多发测试的方法, 步进大小分别为 2V(S、M) 和 4V(Lr、Lv、Hr 及 Hv), 每个激励电压点各测试 3 发。

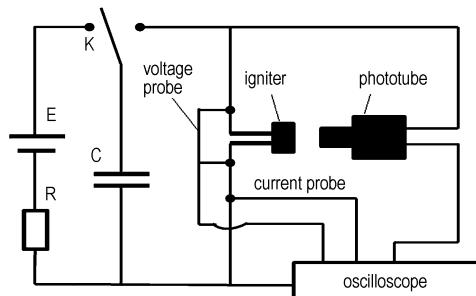


图 3 感度实验及点火实验线路图

Fig. 3 Experimental circuit diagram for sensitivity test and ignition experiment

3 结果与讨论

多晶硅点火器件的点火机制一般分为电热点火和等离子体点火两种, 区分两种点火机制的方法为多晶硅薄膜是否爆发产生等离子体^[23]。多晶硅桥膜电爆作用过程包括升温、熔化、气化以及产生等离子体等阶段, 电压曲线上第一个峰由桥体材料的熔化引起, 而第二个峰则对应气化及产生等离子体; 第一个峰对应的时间(t_1)为本征激发(熔化开始)时间, 两个峰之间的峰谷对应的时间为熔化时间(t_2), 第二个峰对应的时间为爆发时间(t_3), 电流降为零时为完全作用时间(t_4)^[24]; 动态电阻变化经历正温升、负温升以及再升高的多段式变化^[23]。当激励能量高于一个定值(阈值)时, 多晶硅薄膜经历上述四个阶段电爆产生等离子体; 否则作用过程结束于产生等离子体之前; 此能量阈值即为临界爆发能量, 在既定电容容值时, 可以用临界爆发电压表示; 故可采用临界爆发电压区分点火

机制。含能点火器件作用过程中因绝缘层的绝缘作用,电流仅流经多晶硅桥膜;多晶硅桥膜产生的热量传递给 Al/CuO 复合薄膜,并引起复合薄膜的化学反应,其特性电参数变化与多晶硅点火器件基本相同^[19],因此,可通过分析多晶硅薄膜的特性电参数变化探讨含能点火器件的点火机制。

3.1 含能点火器件的电热点火性能

对 6 种含能点火器件进行了发火感度实验,得到各自的特性电参数变化曲线。为便于分析点火机制,研究选用 M 型含能点火器件电流和电压曲线进行说明,如图 4 所示,其中动态电阻和积分能量根据电容放电过程中点火器件上的电压和电流变化计算得到。由图 4 可以看出,整个点火作用过程动态电阻仅经历升高和降低两段变化,且达到的最小值(1.15 Ω)仍稍大于点火器件的初始阻值(1.07 Ω),表明整个作用过程中多晶硅薄膜并没有爆发,这不同于多晶硅爆发的特征现象^[22-23],因此点火机制为点火芯片与药剂之间的热传导,即电热点火。

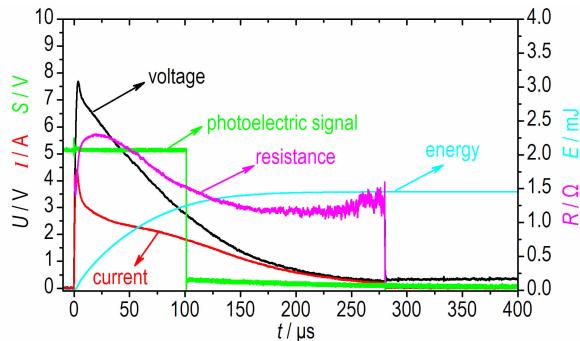


图 4 M 型点火器件特性电参数的变化曲线

Fig. 4 Change curves in characteristic electrical parameters of M-type igniter

表 1 为 6 种类型样品的感度实验结果。当电流流过含能点火器件时,多晶硅桥膜因焦耳效应产生热积累,热量一部分用于桥膜自身温度升高,另一方面以传导的方式传递给药剂颗粒,并伴随着各种机制的热散失。单位体积能量加载速率越高时,向环境散失的热量相对越低,单位时间内达到的温度就越高。当药剂着火点一定时,桥膜体积越大需要的激励能量就越高。桥膜两端 V 型尖角处的电流密度远高于桥面其他部位,即升温速率更高;因此达到点火温度延迟时间相比于矩形桥膜更短,需要的能量也就更低。由表 1 可以看出,不发火电压、50% 发火电压和全发火电压均随着多晶硅桥膜体积增大而升高。**Lr** 型点火器件的

50% 发火电压和标准偏差分别为 9.78 V、0.22,均高于相同体积的 **Lv** 型点火器件(8.19 V、0.14),**Hr** 型和 **Hv** 型点火器件呈现类似规律,表明桥膜体积相同时,V 形结构有利于降低作用所需能量。

表 1 不同含能点火器件的感度实验结果

Table 1 Sensitivity test results for different energetic igniters

bridge type	bridge volume/ μm^3	$U_{50\%}/\text{V}$	σ	$U_{99.9\%}/\text{V}$	$U_{0.1\%}/\text{V}$
S	5.28×10^3	3.79	0.14	4.21	3.37
M	34.6×10^3	6.90	0.46	8.32	5.48
Lr	65.4×10^3	9.78	0.22	10.44	9.12
Lv	65.4×10^3	8.19	0.14	8.62	7.76
Hr	225×10^3	14.69	0.30	15.61	13.76
Hv	225×10^3	11.41	0.15	11.88	10.94

Note: $U_{50\%}$, $U_{99.9\%}$ and $U_{0.1\%}$ is the 50% firing voltage, all fire voltage and no fire voltage, respectively. σ is the standard deviation.

3.2 含能点火器件的电爆点火性能

点火实验之前探索含能点火器件的临界爆发电压,样品未涂药。由上述分析可知,作用过程中电压和电阻是特征变化量,因此判断依据为同时满足光信号(电爆火花)、电压曲线(双峰变化)与电阻曲线(三段式变化)的相应变化。**M** 型含能点火器件在 10 V 和 12 V 电压激励下特性参数变化曲线如图 5 所示。图 5a 为临界激励能量下特性电参数变化曲线,与图 4 相比,电压曲线与电阻曲线开始出现多段变化,光信号翻转表明此时爆发产生了火花(等离子体);当激励能量进一步升高(图 5b),电压曲线呈现明显的双峰变化,电阻经历升高、降低以及再升高。因此,对于 **M** 型点火器件,临界爆发电压为 10 V;当激励电压低于 10 V,点火机制为电热点火(全发火电压为 8.32 V,见表 1);高于 10 V 则为等离子体点火。

分别测试了 6 种含能点火器件的临界爆发电压,但是考虑因药剂的导热以及各点火器件一致性问题,其临界爆发电压可能有变化,因此将其表示为一个区间,分别为:(1) **S** 型 6.0~7.0 V;(2) **M** 型 10.0~11.0 V;(3) **Lr** 型 14.0~15.0 V;(4) **Lv** 型 12.0~13.0 V;(5) **Hr** 型 20.0~21.0 V;(6) **Hv** 型 16.0~17.0 V。

电爆点火实验从高于临界爆发电压开始,按步进电压分别测试药剂的发火时间随激励电压变化规律,结果如图 6 所示。本研究中的点火(延迟)时间指从通电至光电信号反转的时间,包括点火器件自身作用过程(升温、熔化、气化及延时放电)及药剂燃烧时间。总体上点火时间随着激励电压升高而降低,在激励电

压 22 V 时可以看到,点火时间的排序是 S(9.05 μs)、M(10.24 μs)、Lv(23.05 μs)、Hv(26.26 μs)、Lr(36.13 μs)、Hr(39.09 μs)。其中 S 型含能点火器件对激励能量最敏感,激励电压从 8 V 升高至 22 V, 点火时间从 120.76 μs 降低至 8.05 μs。S 型点火器件体积较小,作用所需能量相对较小,能量的改变更容易引起点火时间的差异性变化。由图 6 可知,相同激励能量下,点火时间随着桥膜体积增大而增大; 相同桥膜体积下,V 形桥比矩形桥点火时间短。

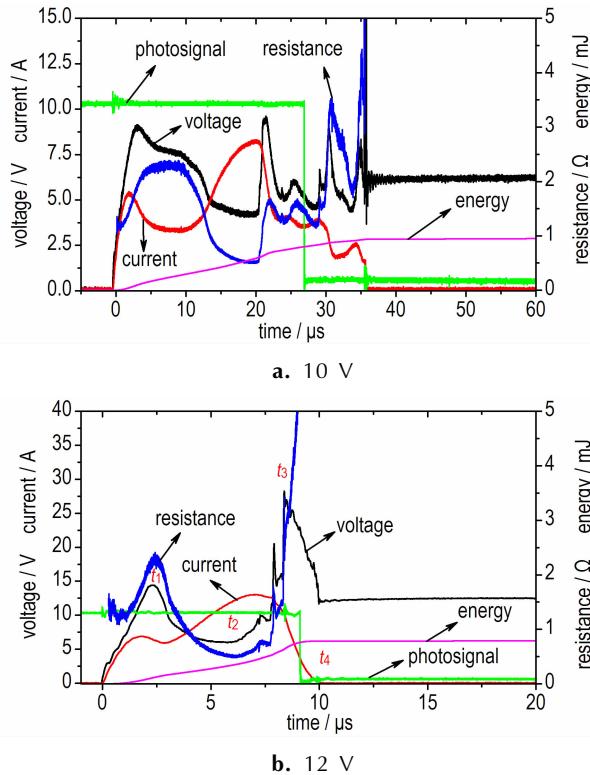


图 5 M 型含能点火器件在不同激励电压下特性参数的变化曲线

Fig. 5 Change curves in characteristic parameters of M-type igniter under different excitation voltage

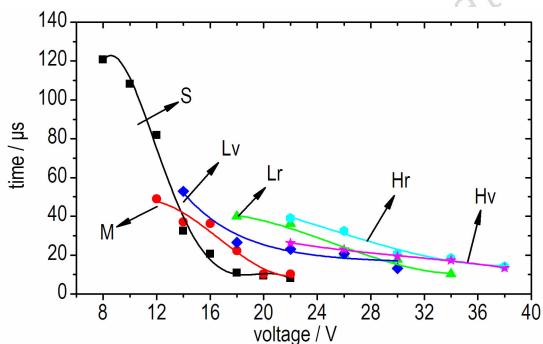


图 6 6 种点火器件在不同激励电压下的点火时间变化曲线

Fig. 6 Change curves in ignition time of six kinds of igniters under different excitation voltages

3.3 多晶硅与含能点火器件对比实验

为研究 Al/CuO 复合薄膜对点火性能的影响规律,对多晶硅点火器件(PI)和含能点火器件(EI)采用感度实验及点火实验进行了对比研究,实验条件参见 2.2 节。由于 Lv 型为目前通常使用的多晶硅点火器件,研究选取 Lv 型点火器件作为对比实验对象。由发火感度实验可得 Lv 型多晶硅点火器件 50% 发火感度为 8.70 V, 标准偏差 0.53, 均稍高于 Lv 型含能点火器件(8.19 V 和 0.14)。

由点火实验得到各激励电压下两种点火器件的平均点火时间、标准偏差及拟合曲线,具体结果见图 7。由图 7 可以看出二者平均点火时间均随着激励电压升高而降低,多晶硅点火器件从 109.12 μs 降低至 13.14 μs,而含能点火器件从 52.85 μs 降低至 12.49 μs。且电压低于 26 V 时多晶硅点火器件的点火时间高于含能点火器件;且随着激励电压升高,二者之间的差异减小;26 V 时点火时间基本相等。在 14 V 和 18 V 时多晶硅点火器件的标准偏差更大,结合感度实验结果,表明低输入能量下多晶硅点火器件点火一致性相对较低。对点火过程的特性电参数进行分析,得到熔化时间(t_2)、爆发时间(t_3)及对应的积分能量(E_2 、 E_3),结果如图 8 所示。由图 8 可以看出含能点火器件的 t_2 、 t_3 、 E_2 及 E_3 均高于多晶硅点火器件。

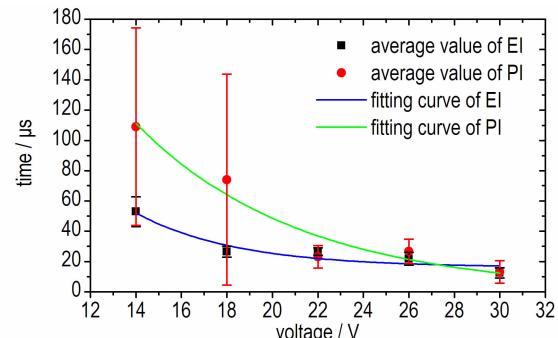


图 7 含能点火器件和多晶硅点火器件的发火时间随电压的变化曲线

Fig. 7 Change curves in firing time of energetic igniter and polysilicon igniter with voltage

Al/CuO 复合薄膜在点火过程中导走部分多晶硅桥膜的热量用于自身升温,因此多晶硅层达到特征温度的时间及消耗的能量相比于多晶硅点火器件更长、更多。但是在激励电压较低时,桥膜升温速率较低,Al/CuO 复合薄膜在药剂颗粒达到着火温度之前发生化学反应,释放热量加速点火过程。随着激励电压升

高, 桥膜作用时间加快, 化学反应速率相比于药剂颗粒升温速率出现延滞性; 且多晶硅爆发产生的等离子体温度在 4100~5500 K^[25], Al/CuO 化学反应的影响就不再那么明显, 因此含能点火器件和多晶硅点火器件点火时间的差距随着激励电压升高而减小。

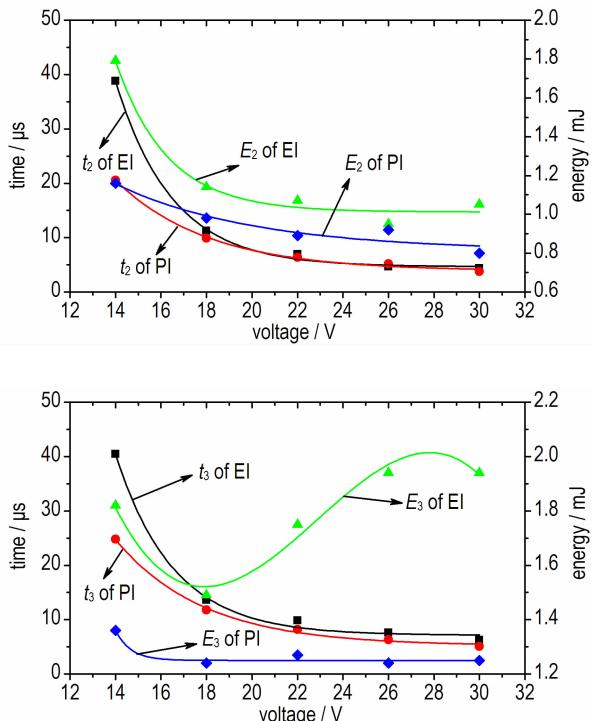


图 8 含能点火器件和多晶硅点火器件熔化时间(t_2)、爆发时间(t_3)及对应的积分能量随电压变化曲线

Fig. 8 Change curves in the melting time (t_2), explosion time (t_3) and corresponding integral energy of energetic igniter and polysilicon igniter with voltage

4 结 论

将高反应性的 Al/CuO 复合薄膜与多晶硅半导体桥结合制备含能点火器件, 研究了六种多晶硅桥膜的含能点火器件在电容放电激励下的点火感度和点火时间, 并与多晶硅半导体桥进行对比, 结果表明: (1) 多晶硅桥膜对点火性能影响的基本规律为: 感度与点火时间随着桥膜体积的增加而升高; 相同桥膜体积时, V 形桥感度与点火时间均低于矩形桥。(2) 多晶硅点火器件 50% 发火感度为 8.70 V, 标准偏差 0.53, 均稍高于含能点火器件(8.19 V 和 0.14); 激励电压从 14 V 升高至 30 V, 多晶硅点火器件平均点火时间从 109.12 μs 降低至 13.14 μs, 而含能点火器件从 52.85 μs 降低至 12.49 μs。表明在低输入能量激励

下, Al/CuO 复合薄膜反应放热降低了点火器件的感度和点火时间。

参 考 文 献:

- [1] Rogachev A S, Mukasyan A S. Combustion of heterogeneous nanostructural systems [J]. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2010, 46(3): 243~266.
- [2] Steinberg A. Thermal analysis of high-temperature fast reactions in energetic materials[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 106(1): 39~46.
- [3] Qiu X, Tang R, Liu R, et al. A micro initiator realized by reactive Ni/Al nanolaminates for MEMS applications[C]//16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, Beijing, 2011.
- [4] Petrantonio M, Rossi C, Salvagnac L, et al. Multilayered Al/CuO thermite formation by reactive magnetron sputtering: nano versus micro [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(8), 084323-1~084323-5.
- [5] Zhou X, Shen R, Ye Y, et al. Influence of Al/CuO reactive multilayer films additives on exploding foil initiator[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(9), 094505-1~094505-6.
- [6] Zhang K, Rossi C, and Rodriguez G A. Development of a nano-Al/CuO based energetic material on silicon substrate[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(11): 113~117.
- [7] Bolbaum K J, Reiss M E, Plitzko J M, et al. Deposition and characterization of a self-propagating CuOx/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(5): 2915~2922.
- [8] Bolbaum K J, Wagner A J, Plitzko J M, et al. Investigating the reaction path and growth kinetics in CuOx/Al multilayer foils[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(5): 2923~2929.
- [9] Petrantonio, M, Rossi C, Conédéra V, et al. Synthesis process of nanowired Al/CuO thermite[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(2): 80~83.
- [10] Manesha N A, Basu S, and Kumar R. Experimental flame speed in multi-layered nano-energetic materials[J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(3): 4476~480.
- [11] Manesha N A, S Basu, and R Kumar. Modeling of a reacting nanofilm on a composite[J]. *Energy*, 2011, 36(3): 1688~1697.
- [12] Hollander Jr. Semiconductor explosive igniter: US 3366055[P]. 1968.
- [13] Willis K E, Whang D. Semiconductor bridge technologies[R]. AIAA, 1995, 95~2548.
- [14] Bickes R W, Schwarz A C. Semiconductor bridge (SCB) igniter: US 4708060[P]. 1987.
- [15] Baginski T A, Parker T S. Electro-explosive device with laminate bridge: US 0115435 A1[P], 2005.
- [16] Benson D A, Bickes R W, Blewer R S. Tungsten bridge for the low energy ignition of explosive and energetic material: US 4976200[P], 1990.
- [17] Martinez-Tovar B, Foster M C. Titanium semiconductor bridge igniter: US 2008/0017063 A1[P], 2008.
- [18] 李勇, 周彬, 秦志春, 等. 火工品用复合半导体桥技术的研究与发展[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 387~393.
- LI Yong, ZHOU Bin, QIN Zhi-chun, et al. Development of composite semiconductor bridge technique for electrical-explosive device[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 387~393.

- [19] Zhu P, Shen R, Ye Y, Fu S, et al. Characterization of Al/CuO nanoenergetic multilayer films integrated with semiconductor bridge for initiator applications [J]. *Journal of applied physics*, 2013, 113(18) : 184505-1–184505-5.
- [20] Neyer B T. More efficient sensitivity testing. Technical Report MLM-3609[R], Miamisburg: EG&G Mound Applied Technologies, 1989.
- [21] Benson D A, Larsen M E, Renlund A M, et al. Semiconductor bridge: A plasma generator for the ignition of explosives [J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 62(5) : 1622–1632.
- [22] 张蕊, 付东晓, 白颖伟, 等. 火工品感度实验用便携式计算装置 [J]. 火工品, 2009(1) : 35–39.
ZHANG Rui, FU Dong-xiao, BAI Ying-wei, et al. A calculate instrument for the sensitivity test of initiating explosive device [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2009, 1 : 35–39.
- [23] 冯红艳, 朱顺官, 张琳, 等. 斯蒂芬酸铅的半导体桥点火试验研究 [J]. 兵工学报, 2010, 31(6) : 674–677.
FENG Hong-yan, ZHU Shun-guan, ZHANG Lin, et al. Experimental research on semiconductor bridge ignition for LTNR [J]. *Acta Armamentarii*, 2010, 31(6) : 674–677.
- [24] Marx K D, Bickes R W Jr and Wackerbarth D E. Characterization and electrical modeling of semiconductor bridges. Sandia National Laboratories report: SAND97-8246[R], 1997.
- [25] Kim J, Roh T M, Cho K, et al. Optical characteristics of silicon semiconductor bridges under high current density conditions [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2001, 48(5) : 852–857.

Ignition Performances of Energetic Igniters Integrated by Integrating Polysilicon with Al/CuO Multilayer Films

LI Yong, WANG Jun, GAO Ze-zhi, ZHOU Bin, SHEN Rui-qi

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To study the effect rule of the type and size for polysilicon bridge on the ignition performance of Al/CuO energetic igniter, six kinds of energetic igniters with different shapes and sizes were prepared by integrating polysilicon with Al/CuO multilayer films and the firing sensitivities of four sizes and two bridges-a total of six kinds of igniters(S, M, L_r, L_v, H_r, H_v) were tested by employing the Neyer D-optimal sensitivity method. The critical electro-exploding voltages of the igniters were explored. The change rule in firing time with the excitation voltage was obtained. The ignition performances of polysilicon igniter and energetic igniter were comparatively studied by sensitivity test and ignition test. Results show that the sensitivity and firing time decrease with increasing the bridge film volume, and the V-type-angle bridge film helps to decrease the action time and energy needed for the action. The 50%-firing voltage of 8.70 V and standard deviation of 0.53 of the polysilicon igniters are higher than those of the energetic igniters (8.19 V, 0.14). Due to the energy release during chemical reaction of Al/CuO multilayer films, average firing time of 52.85 μs of the energetic igniters at 14 V is much lower than that of 109.12 μs of the polysilicon igniter at 14 V and this difference decreases with the increase of excitation energy.

Key words: igniter, energetic composite films; Al/CuO; polysilicon; ignition performance

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.013