

碳离子注入对硅片微摩擦学行为的影响 *

张德坤 葛世荣

(中国矿业大学材料科学与工程学院 徐州 221008)

摘要 对单晶硅片进行不同剂量的碳离子注入, 测量碳离子注入前后硅片的纳米硬度、弹性模量、硅表面与探针之间的摩擦系数和划痕深度以及硅片与 Si_3N_4 球的摩擦磨损, 研究试样在过程中摩擦系数及磨损量的变化. 结果表明, 碳离子注入可能导致硅片表面结构的改变, 从而影响了力学性能, 但改善了微摩擦学特性. 碳离子注入剂量为 2×10^{15} ions/cm² 时硅片的纳米硬度和弹性模量都明显降低, 但其划痕摩擦系数和划痕深度均大于未注入硅片; 碳离子注入后硅片的减摩效果和耐磨性能在小载荷下得到了大幅度提高, 当载荷达到一定值后, 摩擦系数迅速增加并产生磨损痕迹. 其磨损机制在小载荷下以粘着磨损为主, 在大载荷下以材料的微疲劳和微断裂为主.

关键词 无机非金属材料, 单晶硅, 离子注入, 微划痕, 摩擦磨损性能

分类号 TH117

文章编号 1005-3093(2007)04-0383-06

Influence of the C⁺-implantation on the micro-tribological behavior of silicon wafer

ZHANG Dekun GE Shirong**

(College of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50405042 and No.50225519.

Manuscript received September 26, 2006; in revised form November 12, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0516)83590090, E-mail: gesr@cumt.edu.cn

ABSTRACT The single crystal silicon wafer was implanted by carbon ion with different implanting doses. The nano-hardness and elastic modulus of silicon wafers, the scratching coefficient and depth between the indenter tip and silicon wafers, and the wear resistance of C⁺-implanted silicon wafer before and after C⁺ implantation were measured. The influence of the C⁺-implantation on the micro-tribological behavior of silicon wafer was investigated. The results demonstrated that C⁺ implantation can change the structure of surface of silicon wafer, influence the mechanical properties and improve the tribological characteristic of silicon wafer. The nano-hardness and elastic modulus decrease for silicon wafer after C⁺ implantation at the dose of 2×10^{15} ions/cm². The scratching coefficient and depth of silicon wafer after C⁺ implantation are both larger than those of silicon wafer. Friction-reducing effect of the C⁺ implanted silicon wafer improves and its coefficient of friction decreases. But when the load reaches to a certain value, the coefficient of friction increases sharply and the worn trace occurs on the silicon wafer surface. Adhesive wear is the main mechanism at light loads and fatigue and micro fracture are the main mechanism at heavy loads.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, single-crystal silicon, ion implantation, micro-scratch, performance of friction and wear

硅材料在微型机电系统中得到广泛的应用, 有关硅材料微观摩擦学的研究已成为国际摩擦学领域的前沿课题^[1-4]. 未经表面处理的硅材料脆性较高, 易发生剥层磨损和脆性断裂, 难以满足使用要求. 离子

注入是一种广泛使用的能够改善材料摩擦学性能的表面改性技术. Benkherourou 等^[5,6] 用氮离子注入单晶硅结构改性获得了氮化硅膜. Brink 等^[7,8] 用低能量碳离子或高剂量碳离子注入硅, 并经高温退火后发现生成了 SiC 注入层. Deng 等^[9] 顺序地将碳离子和氮离子注入硅中, 用 XPS 研究了硅、碳、氮之间的化学键合状态与注入次序和剂量之间的关系. Gupta 等^[10] 发现单晶硅和多晶硅表面经 O⁺ 和 N⁺

* 国家自然科学基金 50405042 和 50225519 资助项目.

2006 年 9 月 26 日收到初稿; 2006 年 11 月 12 日收到修改稿.

本文联系人: 葛世荣, 教授

注入处理后化学性质发生变化, 表面抗变形能力有所提高, 卸载过程中的滞后现象明显减弱. Lekki 等^[11]发现单晶硅表面 Ar^+ 注入过程中的化学反应不能改善表面改性层的摩擦磨损性能, 而 Ar^+ 离子束轰击导致硅次表面产生缺陷, 有利于降低摩擦力. Kodali 等^[12]发现经不同剂量 C^+ 注入后单晶硅 (100) 表面后的摩擦磨损性能明显改善, 而 N^+ 注入改性效果不明显. Bhushan 等^[13-15]采用 AFM/FFM 研究了 MEMS 材料的微划痕和微摩擦性能, 结果表明 SiC 的抗摩擦磨损性能优于其他 MEMS 材料; P 型硅的抗摩擦磨损性能相比于单晶硅、LPCVD 多晶硅膜和其他陶瓷膜性能较差. 但是, 上述工作没有从纳米尺度和微观尺度对比分析离子注入后材料的摩擦学特性. 本文采用不同注入剂量的碳离子注入方法在单晶硅片表面上制备离子注入层, 研究其力学性能、纳米划痕性能及微摩擦磨损特性, 对比分析离子注入前后硅片在纳米尺度及微观尺度下的摩擦磨损特性的变化.

1 实验方法

在中国科学院半导体研究所的 LC-4 型高能离子注入机上进行 N(111) 型单晶硅片的碳离子注入, 单晶硅片试样的参数: 直径为 40 mm, 厚度 320 μm , 掺杂磷元素, 电阻率为 35–50 $\Omega\cdot\text{cm}$, 表面粗糙度 R_a 为 0.4 nm. 碳离子注入条件为: 注入能量 80 keV, 注入剂量分别为 $2\times 10^{15}\text{ions}/\text{cm}^2$ 和 $8\times 10^{15}\text{ions}/\text{cm}^2$, 离子注入后试样表面粗糙度 R_a 约为 0.5 nm. 以单晶硅片和碳离子注入后的硅片作为力学性能、纳米划痕性能和微摩擦磨损对比试样. 在美国 Hysitron 公司的原位纳米力学测试系统上测试碳离子注入前后硅片的纳米硬度和弹性模量, 并对其开展纳米划痕试验, 纳米划痕载荷 50–5500 μN , 划痕的划入速度 0.2 $\mu\text{m}/\text{s}$, 划痕长度 6 μm , 研究不同微载荷下划痕摩

擦系数和划痕深度的变化规律. 在美国 CETR 公司的往复式 UMT-2 型微摩擦磨损试验机上开展离子注入前后硅片同 Si_3N_4 球的摩擦磨损试验. 摩擦副运动方式为往复滑动, 磨损试验条件为: 干摩擦, 滑动幅值 10 mm, 载荷 0.1–1.5 N, 滑动速度 0.24 m/s, 磨损时间均为 600 s. Si_3N_4 球直径为 4 mm, 其显微硬度为 1400–1700 HV. 试验机直接记录、存储摩擦过程中摩擦系数的变化. 用 T-1000 型表面轮廓仪测量离子注入前后的硅片磨损后的磨痕轮廓, 根据测得的磨痕的宽度和深度计算出磨痕的磨损体积. 用 S-3000N 型扫描电子显微镜表征碳离子注入前后硅片磨损后的磨痕表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 微划痕

从图 1 可以看出, 碳离子注入剂量为 $2\times 10^{15}\text{ions}/\text{cm}^2$ 硅片的纳米硬度和弹性模量都比单晶硅片小, 分别降低了 15.1% 和 63.3%, 说明碳离子注入剂量为 $2\times 10^{15}\text{ions}/\text{cm}^2$ 硅片的韧性得到了增强. 而碳离子注入剂量为 $8\times 10^{15}\text{ions}/\text{cm}^2$ 的硅片的纳米硬度和弹性模量和单晶硅相比变化不大.

图 2 给出了单晶硅的划痕摩擦系数和划痕深度在不同微载荷下滑动 10 次的变化曲线. 可以看出, 划痕摩擦系数在小载荷下波动变化较大, 大载荷下变化较平稳 (图 2a). 在不同微载荷下, 摩擦系数随着微载荷的增大而逐渐减小, 在载荷达到 2500 μN 后又逐渐增加; 在微载荷为 100 μN 和 500 μN 时, 不同划痕次数所对应的划痕深度波动比较大 (图 2b). 在载荷大于 1000 μN 后, 随着微载荷的增大, 划痕深度明显增大, 且划痕深度和划痕次数基本无关.

图 3 示出了 C^+ 注入前后的硅片在不同微载荷下平均划痕摩擦系数和平均划痕深度的变化曲线. 单

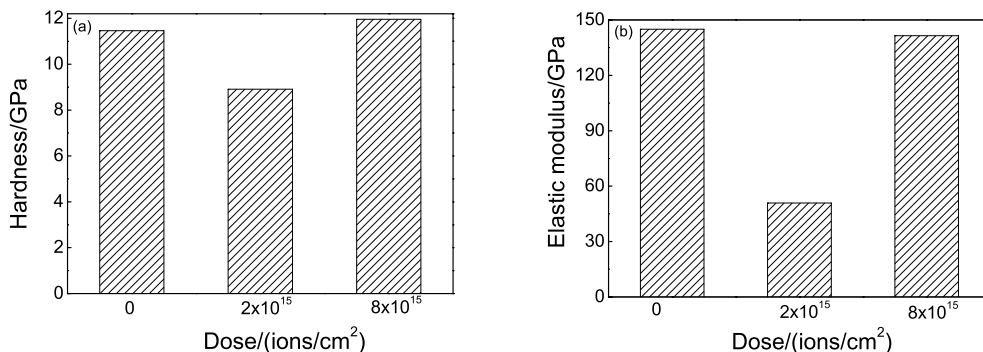


图 1 离子注入前后硅片的纳米硬度和弹性模量的变化柱状图

Fig.1 Histograms of nano-hardness and elastic modulus for silicon wafers before and after C^+ implantation (a) nano-hardness, (b) elastic modulus

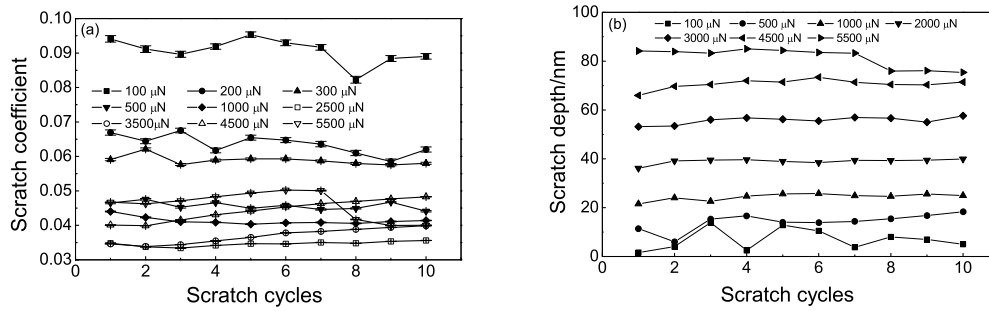


图 2 单晶硅片的划痕摩擦系数和划痕深度的变化曲线

Fig.2 Variation curves of scratch coefficient and scratch depth of single crystal silicon wafer under different loads (a) scratch coefficient, (b) scratch depth

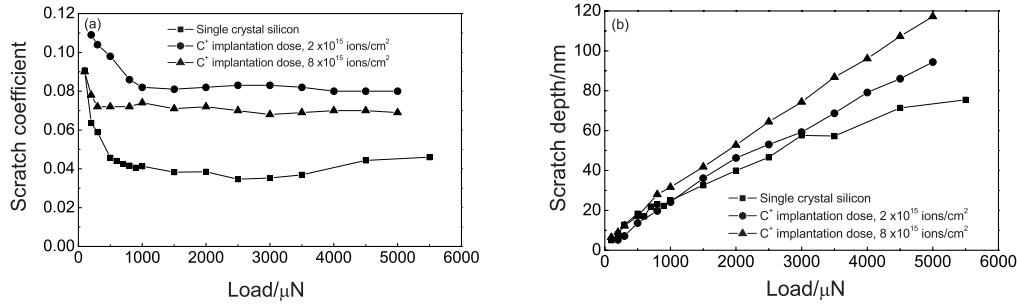


图 3 碳离子注入前后硅片的划痕摩擦系数和划痕深度随载荷的变化曲线

Fig.3 Variation curves of scratch coefficient and scratch depth of silicon wafer before and after C+ implantation (a) scratch coefficient, (b) scratch depth

晶硅片的摩擦系数在微载荷小于 $1000 \mu\text{N}$ 时随着载荷的增加而迅速减小, 在载荷大于 $1000 \mu\text{N}$ 后, 摩擦系数减小的趋势平缓, 在载荷为 $2500 \mu\text{N}$ 时达到最低, 约为 0.035 ; 随着载荷的增加, 摩擦系数又缓慢增加, 当载荷增大到 $5000 \mu\text{N}$ 时, 摩擦系数达到 0.046 左右 (图 3a). 碳离子注入剂量为 $2 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ 硅片的划痕摩擦系数在微载荷小于 $1000 \mu\text{N}$ 时, 摩擦系数随载荷增加而迅速减小; 在载荷大于 $1000 \mu\text{N}$ 后, 摩擦系数变化平稳, 摩擦系数在 $0.08-0.083$ 之间变化. 碳离子注入剂量为 $8 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ 硅片的划痕摩擦系数在微载荷小于 $300 \mu\text{N}$ 时, 摩擦系数随载荷增加而迅速减小; 在载荷大于 $300 \mu\text{N}$ 后, 摩擦系数呈现波动性变化, 摩擦系数在 $0.068-0.074$ 之间变化. 单晶硅片的划痕深度基本随着载荷的增加而加深, 但载荷为 $3000 \mu\text{N}$ 前的增长趋势比 $3000 \mu\text{N}$ 后的增长趋势较快, 最大的划痕深度为 75.4nm (图 3b). 碳离子注入剂量为 $2 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ 的硅片的划痕深度随载荷的增加而呈线性增大趋势, 最大划痕深度达到了 94.4nm ; 碳离子注入剂量为 $8 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ 的硅片的划痕深度随载荷的增加而呈线性增大趋势, 最大划痕深度达到了 117.2nm .

2.2 微摩擦磨损特性

图 4 给出了单晶硅片和碳离子注入后硅片在不同载荷下的摩擦系数变化曲线. 单晶硅片在载荷 $0.1-1.5 \text{N}$ 下, 摩擦系数的变化趋势一致, 在磨损初期有 1 个短时间的低摩擦系数, 后迅速增大到最大值, 并逐渐稳定在 $0.5-0.6$ 之间 (图 4a). 碳离子注入剂量为 $2 \times 10^{15} \text{ion/cm}^2$ 的硅片在载荷为 $0.1-0.8 \text{N}$ 时, 摩擦系数变化平稳而且数值很低, 约为 $0.2-0.3$ 之间, 但是当载荷加到 1.0N 时, 开始摩擦系数较小, 在磨损 100s 后, 摩擦系数逐渐增大到 0.5 以上, 而在 1.2N 时, 摩擦系数迅速增大到 0.5 以上, 其稳定后的摩擦系数和单晶硅片的稳定摩擦系数值接近 (图 4b). 碳离子注入剂量为 $8 \times 10^{15} \text{ion/cm}^2$ 的硅片在载荷为 0.1N 时, 摩擦系数变化起伏较大, 在载荷为 0.2N 和 0.3N 时, 摩擦系数变化平稳而且数值很低, 在 $0.2-0.3$ 之间变化, 当载荷增加到 0.5N 时, 摩擦系数随着时间的增加逐渐加大, 并在 250s 时达到最大值 0.6 , 直至磨损到 600s , 摩擦系数波动较小, 在载荷为 0.6N 时, 摩擦系数在磨损 50s 后就迅速增大到 0.6 (图 4c).

图 5 为单晶硅和碳离子注入剂量为 $2 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ 的硅片在载荷为 1.0N 下的磨痕宽度和深

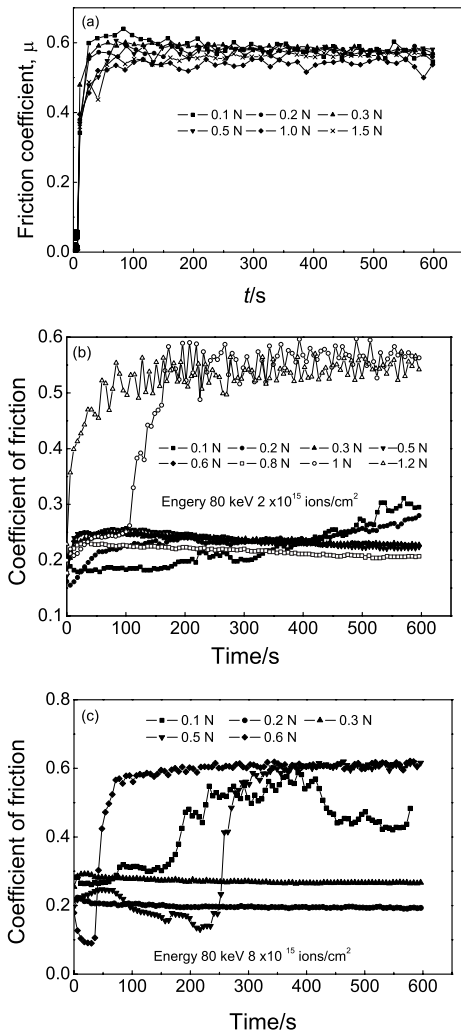


图4 碳离子注入前后单晶硅片在不同载荷下摩擦系数的变化曲线

Fig.4 Variation curves of coefficient of friction of silicon wafer before and after C^+ implantation under different loads (a) single crystal silicon, (b) implantation dose, 2×10^{15} ions/cm², (c) implantation dose, 8×10^{15} ions/cm²

度的轮廓曲线。可以看出,单晶硅的磨痕深度约为离子注入后硅片的磨痕深度的2倍,而其磨痕宽度却小于离子注入后硅片的磨痕宽度。根据轮廓曲线测出磨痕的最大宽度、最大深度以及长度,通过计算可以得出不同载荷下的磨损体积。

表1给出了单晶硅和不同注入剂量下磨损体积和载荷的对应关系。表1表明,单晶硅在小载荷(0.1 N)下就产生了磨痕,而且其磨损体积随载荷的增加而增大;而碳离子注入后,如果注入层未磨穿,其磨痕极其细小,几乎不可测量。当载荷达到一定值后,注入层破裂,其磨损体积迅速增大。如碳离子注

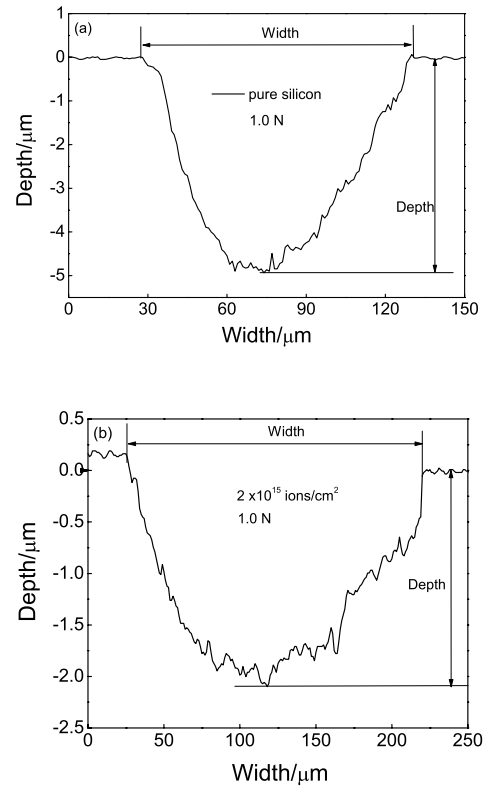


图5 碳离子注入前后硅片在不同载荷下磨损深度的轮廓曲线

Fig.5 Profile of wear track of silicon wafer before and after C^+ implantation (a) single crystal silicon, (b) implantation dose, 2×10^{15} ions/cm²

入剂量为 2×10^{15} ions/cm² 的硅片在载荷低于 0.8 N 时,其磨痕宽度极其细小,几乎不可辨,而载荷达到 1.0 N 和 1.2 N 时,其磨痕体积迅速增加;碳离子注入剂量为 8×10^{15} ions/cm² 的硅片在载荷低于 0.3 N 时,其磨痕宽度极其细小,几乎不可辨,而载荷达到 0.5 N 和 0.6 N 时,其磨痕体积迅速增加。

用蒙特卡罗方法计算出,碳离子在注入能量为 80 keV 下碳元素随深度呈正态分布,其峰值深度约为 250 nm。碳离子注入导致硅片表面形成了离子注入层,它在微观尺度下起到了减摩抗磨效果。一方面,离子注入的损伤强化和固溶强化作用,使硅片表面生成了新的相结构,改变了硅片表面的特性^[9];另一方面,当高能离子与晶格原子发生碰撞后,会引起大量原子从原来的点阵位置离开,导致高度晶格畸变,硅片由单晶态转变为非结晶状态^[12];而碳离子注入以及纳米压针压入硅片都可能导致硅的晶格结构的改变,从而影响硅片的力学性能和划痕力的变化。

单晶硅片在小载荷(0.1 N)下的磨损机制以粘着磨损为主,磨损表面上产生了许多细小的颗粒,并在

表 1 离子注入前后试样的磨损体积

Table 1 Wear volumn of specimens before and after C⁺ implanted silicon under different loads

Load/N	Wear volumn/ $\times 10^4 \mu\text{m}^3$		
	Silicon wafer	$2 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$	$8 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$
0.1	36.20	—	—
0.2	79.79	—	—
0.3	157.77	—	—
0.5	275.1	—	106.71
0.6	*	—	115.57
0.8	317.62	—	*
1.0	343.89	264.85	*
1.2	*	353.38	*
1.5	380.68	*	*

Notes: * means no test under this load, — means no wear trace under this load.

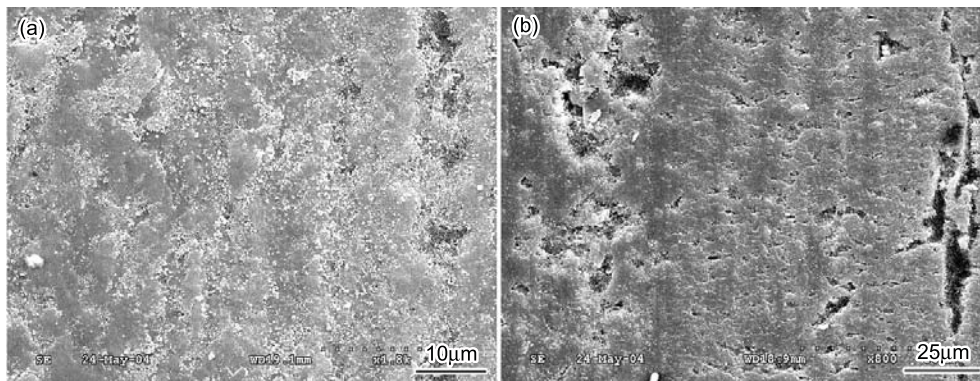


图 6 单晶硅片磨痕形貌的 SEM 照片

Fig.6 SEM photos of wear trace of single crystal silicon (a) 0.1 N, (b) 1.5 N

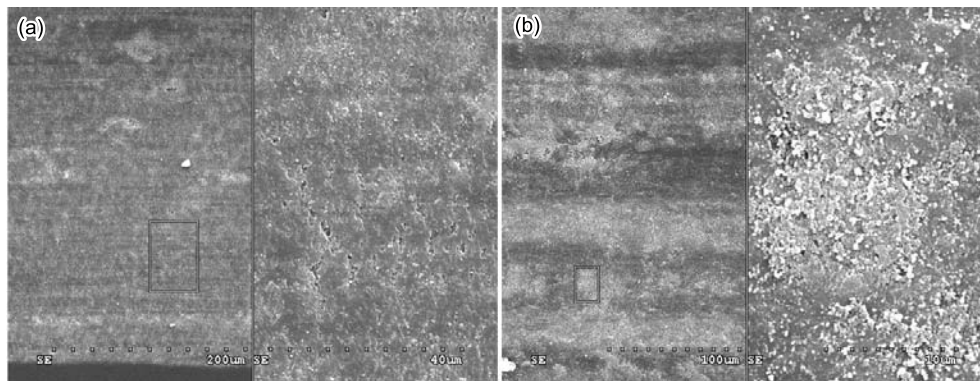


图 7 碳离子注入硅片磨痕形貌的 SEM 照片

Fig.7 SEM photos of wear trace of C⁺ implanted silicon (a) dose, $2 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$, (b) dose, $8 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$

Si₃N₄ 球的往复碾压下呈现出涂抹形貌 (图 6a). 单晶硅片在大载荷 (1.5 N) 的作用下, 磨损主要以微疲劳和微断裂为主, 磨损表面上出现许多细小裂纹, 并在局部形成长裂纹和深坑 (图 6b). 碳离子注入剂量为

$2 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ 的硅片在大载荷 (1.2 N) 下的磨损机制, 主要以材料的微疲劳为主, 磨损表面呈现材料的疲劳断裂后又被往复碾压的形貌 (图 7a). 碳离子注入剂量为 $8 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ 的硅片在小载荷 (0.6 N)

下的磨损机制仍以粘着磨损为主, 磨损形貌上呈现出材料的涂抹, 局部区域出现许多细小磨粒(图 7b).

3 结 论

碳离子注入改变了硅片的表面结构, 在纳米尺度上改变了其力学性能, 在微观尺度上却改善了其微摩擦学特性. 碳离子注入剂量为 2×10^{15} ions/cm² 的硅片的纳米硬度和弹性模量都明显降低, 其划痕摩擦系数和划痕深度均大于未注入硅片; 但在微观尺度上其减摩效果和耐磨性能在小载荷下得到大幅度提高, 摩擦系数减小到 0.2 左右而且波动变化小, 当载荷达到 1.0 N 后, 出现摩擦系数增加现象并产生磨损痕迹. 碳离子注入前后硅片在小载荷下以粘着磨损为主, 在较大载荷下以材料的微疲劳和微断裂为主.

参 考 文 献

- LIU Ying, WEN Shizhu, Study on performances of micro-friction and its control in MEMS, Chinese Journal of Mechanical Engineering, **38**(3), 1(2002)
(刘莹, 温诗铸, 机电系统中微摩擦特性及控制研究, 机械工程学报, **38**(3), 1(2002))
- SUN Rong, XU Zhao, XUE Qunji, Research progress in surface modification and micro-tribological behaviour of single-crystal silicon. Tribology, **24**(4), 382(2004)
(孙蓉, 徐兆, 薛群基, 单晶硅表面改性及其微观摩擦学性能研究进展, 摩擦学学报, **24**(4), 382(2004))
- LIAO Jiaxuan, LIU Weimin, XU Zhao, YAN Jie, XUE Qunji, Tribological properties of DLC nanolayer on Si prepared by plasma a-based ion implantation, Tribology, **24**(2), 115(2004)
(廖家轩, 刘维民, 徐兆, 严洁, 薛群基, 单晶硅表面等离子体基离子注入碳纳米薄膜的摩擦学特性, 摩擦学学报, **24**(2), 115(2004))
- Gatzen H. H., Beck M., Investigations on the friction force anisotropy of the silicon lattice, Wear, **254**, 1122(2003)
- O.Benkherourou, S.Sahounne, M.Djabi, J.-P.Deville, Analysis of photoemission lines in silicon nitrided layer formed by low-energy nitrogen ion implantation in silicon, Vacuum, **53**, 427(1999)
- M.Ueda, A.F.Beloto, H.Reuther, S.Parascandola, Plasma immersion ion implantation of nitrogen in Si: formation of SiO₂, Si₃N₄ and stressed layers under thermal and sputtering effect, Surface and Coating Technology, **136**, 244(2001)
- D.J.Brink, J.Camassel, J.B.Malherbe, Formation of a surface SiC layer by carbon-ion implantation into silicon, Thin Solid Films, **449**, 73(2004)
- U.Preckwinkel, J.K.N.Lindner, B.Stritzker, B.Rauschenbach, Structure and strain measurements on SiC formed by carbon ion implantation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **B120**, 125(1996)
- Z.W.Deng, R.Souda, XPS studies on silicon carbonitride films prepared by sequential implantation of nitrogen and carbon into silicon, Diamond and Related Materials, **11**, 1676(2002)
- B.K.Gupta, Bharat Bhushan, Nanoindentation studies of ion implanted silicon, Surface and Coatings Technology, 68-69, 564(1994)
- J.Lekki, Z.Stachura, N.Preikschas, B.Cleff, M.Cholewa, G.J.F.Legge, Friction and wear of argon-implanted silicon-crystals, Journal of Materials Research, **9**, 91(1994)
- P.Kodali, M.Hawley, K.C.Walter, K.Hubbard, N.Yu, J.R.Tesmer, T.E.Levine, M.Nastasi, Tribological properties of carbon-and nitrogen-implanted Si(100), Wear, **205**, 144(1997)
- Bharat Bhushan, S.Sundararajan, Micro/nanoscale friction and wear mechanisms of thin films using atomic force and friction force microscopy, Acta Materialia, **46**(11), 3793(1998)
- S.Sundararajan, Bharat Bhushan, Micro/nano-tribological studies of polysilicon and SiC films for MEMS applications, Wear, **217**(2), 251(1998)
- Bharat Bhushan, V.N.Koinkar, Microtribological studies of doped single-crystal silicon and polysilicon films for MEMS devices, Sensors and Actuators A: Physical, **57**(2), 91(1996)