

As⁺、B⁺离子注入硅的结构和摩擦学性能

王吉会* 温诗铸 路新春 (清华大学摩擦学国家重点实验室 北京 100084)

摘要 利用XRD、XPS、AES分析了As⁺、B⁺离子注入后的硅的表面成分、结构和化学状态,并通过AFM/FFM和SRV实验测量了As⁺、B⁺离子注入硅的微观摩擦和宏观摩擦磨损性能。结果表明,As⁺、B⁺离子注入后,单晶硅表面仍呈晶态,表面粘着力、微观及宏观摩擦系数增大,同时耐磨损能力增强。微观与宏观摩擦磨损特性的规律基本一致。

主题词 离子注入 微观摩擦学 单晶硅

Structure and Tribological Properties of Silicon with As⁺ and B⁺ Implantation

Wang Jihui Wen Shizhu Lu Xinchun
(Tsinghua University Beijing 100084 PRC)

Abstract The single crystalline silicon which is used in micro-electro mechanical system and integrated circuit was implanted with As⁺ and B⁺ ions. The composition, structure, chemical bond were determined by AES, XPS and XRD methods. The micro and macro tribological properties were investigated by AFM/FFM and SRV tester. The surface of silicon after ion implantation remains crystalline state. The surface adhesive force, friction coefficient of silicon with As⁺ and B⁺ ions implantation are larger than that without implantation. The wear resistance of silicon is greatly improved. The characteristics of microtribological behavior of silicon with and without ion implantation is the same as its macro-tribological behavior.

1 引言

微型电气机械系统(Micro Electro Mechanical System, MEMS)具有体积小、重量轻、能耗低、集成化和智能化程度高等优点,因而具有广阔的应用前景,自80年代中期兴起以来迅速成为机械科学的前沿领域之一。尺寸在纳米至微米量级的微型机械如微型齿轮、电动机等大多是利用硅材料通过半导体工艺制造的,且微型机械的牵引驱动及运转过程中同样存在摩擦磨损问题,其摩擦磨损属于微观或纳米摩擦学的研究范畴,不同于宏观的摩擦磨损特性^[1,2]。鉴于离子注入层的粘附力强、成分可精确控制及表面形貌变化小的特点,Lim^[3]指出微型机械的摩擦磨损可通过硅的离子注入来解决。

随着AFM、FFM、PCM(point contact microscope)等扫描探针显微技术(SPM)的发展,使得研究材料的微观摩擦磨损特性成为可能^[4]。Miyamoto等^[6]利

用SPM研究了C⁺、N⁺离子注入对硅结构和微观磨损性能的影响,而对硅中常用来掺杂处理的As⁺、B⁺离子注入特性和摩擦磨损特性,目前尚未见到报道。本文对As⁺、B⁺离子注入后硅的结构、化学状态、硬度及微观、宏观摩擦磨损特性进行了研究,以期对As⁺、B⁺离子注入硅材料的摩擦磨损特性有一个全面的了解。

2 试验材料与方法

(1) 离子注入 在离子注入试验机上进行,基片Si(100)。工艺参数为:As⁺的能量为120keV,剂量分别为 2×10^{15} ions/cm²和 2×10^{16} ions/cm²;B⁺的能量为33keV,剂量分别为 2×10^{15} ions/cm²和 2×10^{16} ions/cm²。

(2) 结构、化学状态测定 利用XRD、XPS和AES等测定As⁺及B⁺注入后硅的晶体结构、成分和化学状态。

(3) 硬度试验 在显微硬度计上进行,采用努氏压头,施加的载荷为0.20N,保持时间为25s。

(4) 微观摩擦磨损试验 在CSPM-930a原子力/摩擦力学显微镜上进行,针尖为弹性常数0.38N/m的

* 男 31岁 工学博士 博士后
国家自然科学基金、中国博士后科学基金资助项目
1997-11-05收到初稿 1998-01-19收到修改稿

Si₃N₄。测量微摩擦力时,首先根据 $I_{ref}-V_z$ 曲线选定进行摩擦试验时与所加载荷相对应的参考电流 I_{ref} ,然后在恒力模式下(Delay=200),沿 Y 方向由 V&I 通道同时采集摩擦力图象;通过改变 I_{ref} ,测量出一系列极轻载荷下的摩擦力图象;为准确测量摩擦力信号,采用正、反 Y 向同时扫描的方法采集摩擦力图象,由 $f = (f_Y - f_{-Y})/2$ 得出真实的摩擦力信号图,进而求平均,计算出真实的摩擦力信号。

(5) 宏观摩擦磨损试验 在 SRV 高温摩擦磨损试验机上进行。为模拟微观摩擦磨损的条件,对摩擦副采用 $\phi 10.0\text{mm}$ 的 Si₃N₄ 球。摩擦试验过程中,频率为 20Hz,往复摩擦的幅度为 1mm,载荷选用 1N、5N 和 10N,连续监测摩擦系数的变化;为能够反映离子注入层的作用,磨损试验选用的载荷为 1N,频率为 6Hz,往复的幅度为 1mm,磨损时间为 30s。试验完试样经清洗后用 Talysurf 5-120 表面形貌仪测量磨痕深度。

(6) 表面粘着力测定 首先使探针与样品表面接触($I_{ref} = -1.0\text{nA}$),然后在关闭反馈的情况下,通过改变加在压电陶瓷管上的电压 V_z ,测量探针与样品间逼近并离开过程中四象检测器上下两象限的输出电流 I_z ,即 V_z-I_z 曲线。表面粘着力由将探针拉离样品表面到正常位置所需的电流及探针的弹性系数求得。

3 试验结果

3.1 结构和化学状态

图 1 是 As⁺、B⁺注入($2 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$)后硅的 X 射线衍射谱。无论是 $2 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$,还是 $2 \times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ 剂量下,As⁺、B⁺离子注入后单晶硅的表面,均在 $2\theta = 69^\circ$ 附近有 Si(400)的衍射峰,及在 $2\theta = 33.5^\circ$ 附近出现了 Si(400)的双晶衍射峰;此外并无漫散射峰存在。说明经 $2 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$ 和 $2 \times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ 剂量的 As⁺、B⁺注入后,单晶硅表面仍呈晶态。

经 Ar⁺溅射分析,离子注入硅表面有一层约 7nm 的氧化物存在。As⁺、B⁺注入后硅表面在溅射过程中的 X 光电子能谱及 SiO₂ 和 Si 结合能变化见图 2 和表 1。溅射前, SiO₂ 和 Si 的结合能均高于各自的标准值,且 SiO₂ 峰的强度较高即 SiO₂ 的含量较大。随着溅射的不断进行, SiO₂ 峰的强度明显降低即含量减少直至消失, SiO₂ 的结合能也逐渐趋于其标准值; Si 的峰位也向低结合能方向移动,到 25min 时已接近 Si 的标准值,与 AES 的成分分析结果一致。究其原因, As⁺、B⁺原子注入后与 Si 原子混合,使 Si 的表面结构发生变化,从而使 Si 的结合能增加;随着溅射的不断进行,离子注入层逐渐消失直至 Si 基体,因而 Si 的结合能也不断减小,逐渐趋近于 Si 的标准结合能。对不同剂量及

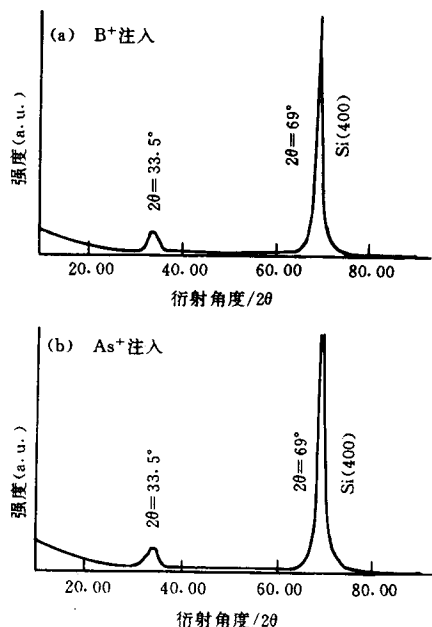


图 1 As⁺、B⁺注入($2 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$)硅的 X 射线衍射谱

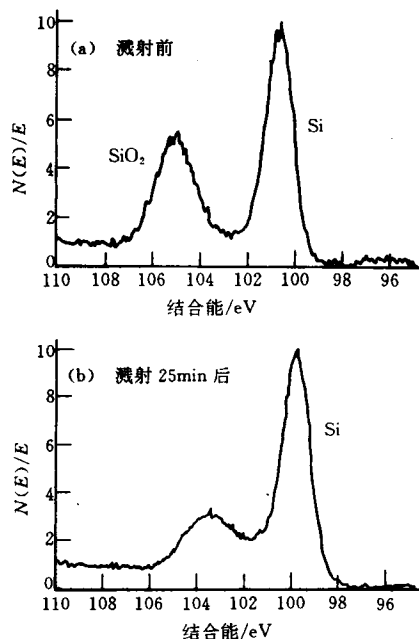


图 2 B⁺注入($2 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$)后硅表面的 X 光电子能谱

As⁺注入硅的 XPS 分析,也可得到类似的结果,与 C⁺、N⁺离子注入的 XPS 分析结果一致^[5,6]。

3.2 硬度

经测量, As⁺、B⁺离子注入后硅的显微硬度分别为: 1420HK (As⁺, $2 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$), 1650HK (B⁺, $2 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$), 1530HK (As⁺, $2 \times 10^{16}\text{ions/cm}^2$)、

表1 溅射过程中 As⁺、B⁺离子注入硅表面 SiO₂ 和 Si 的结合能变化, eV

溅射时间, s		0	5	10	20	25	参考值 ^[6]
B ⁺ (2×10 ¹⁵)	SiO ₂	105.0		104.0	103.7	103.4	102.7~104.0
	Si	100.7		99.8	99.7	99.7	98.9~99.7
B ⁺ (2×10 ¹⁶)	SiO ₂	105.4	103.1				102.7~104.0
	Si	100.9	99.5		98.9		98.9~99.7
As ⁺ (2×10 ¹⁶)	SiO ₂	105.7	103.0				102.7~104.0
	Si	101.7	99.8		99.3		98.9~99.7

1788HK (B⁺, 2×10¹⁶ions/cm²), 明显大于单晶硅本身的硬度 1200HK, 且离子注入剂量越高, 硬度越大; 与离子注入 Si 材料在非晶化转变前, 离子注入量越高硬度越大的结论一致^[7]。由此可见, 单晶硅经 As⁺、B⁺离子注入后, 表面硬化。

3.3 微观摩擦特性

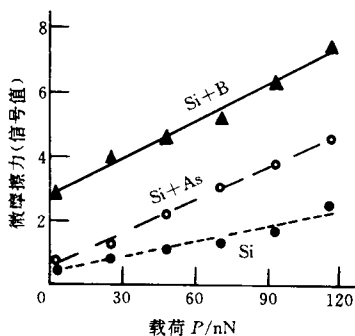
单晶硅、As⁺及 B⁺注入 (2×10¹⁵ions/cm²) 后硅的微摩擦力 (信号值) 与载荷的关系见图 3。微摩擦力 (信号值) 随载荷的增加而线性增大: As⁺、B⁺离子注入后硅的微摩擦力明显大于同样载荷下单晶硅的微摩擦力, 其中 B⁺注入硅的微摩擦力最大。经线性回归得:

$$f = 0.016P + 0.429 \quad (\text{Si})$$

$$f = 0.035P + 0.558 \quad (\text{Si} + \text{As})$$

$$f = 0.038P + 2.291 \quad (\text{Si} + \text{B})$$

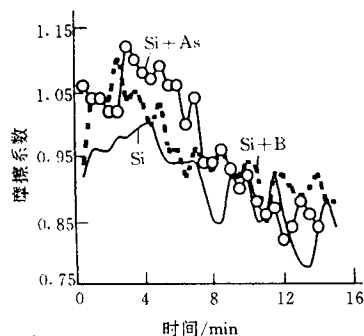
由微摩擦力 (信号值)-载荷直线得斜率作为材料微摩擦条件下的摩擦系数^[4], 可见 As⁺、B⁺离子注入后硅的微摩擦系数 (0.035、0.038) 明显大于单晶硅的微摩擦系数 (0.016)。说明材料的微观摩擦特性与材料表面的晶体取向、表面的物理化学状态紧密相关^[8]。

图3 As⁺、B⁺注入硅的微摩擦力 (信号值)-载荷的关系

3.4 宏观摩擦特性

图 4 是 5N 载下单晶硅、As⁺及 B⁺注入 (2×10¹⁵ions/cm²) 后硅的宏观摩擦系数与时间的关系。由图 4 及 1N、10N 载荷下的摩擦系数曲线可以看出, 无论是在 1N 载荷下, 还是在 5N、10N 载荷下, 在开始摩擦的前几分钟 As⁺、B⁺离子注入后硅的摩擦系数均略大于单晶硅, 之后由于磨损到基体未注入区, 三者的摩擦系

数逐渐趋于一致; 对 2×10¹⁶ions/cm² 剂量下 As⁺、B⁺离子注入后硅的摩擦试验, 也可得出同样的结论。值得说明的是三种载荷下的宏观摩擦系数虽然绝对值不尽相同, 但摩擦系数随时间的变化规律基本一致, 即离子注入使硅的摩擦系数略有增加, 与微摩擦系数的变化趋势相同。

图4 As⁺、B⁺注入硅的宏观摩擦系数与时间的关系 (5N)

3.5 磨损性能

图 5 是单晶硅、As⁺、B⁺离子注入 (2×10¹⁵ions/cm²) 硅经 1N、6Hz、30s 条件磨损后的磨痕形貌。可以看出 As⁺、B⁺注入后硅的磨痕宽度和深度低于未注入单晶硅。经测量单晶硅、As⁺、B⁺注入硅的磨痕深度分别为 10.2μm (Si)、9.66μm (As⁺, 2×10¹⁵ions/cm²)、5.87μm (B⁺, 2×10¹⁵ions/cm²)、8.10μm (As⁺, 2×10¹⁶ions/cm²)、4.98μm (B⁺, 2×10¹⁶ions/cm²)、磨痕的宽度分别为 532.5μm (Si)、423.8μm (As⁺, 2×10¹⁵ions/cm²)、127.5μm (B⁺, 2×10¹⁵ions/cm²)、360.5μm (As⁺, 2×10¹⁶ions/cm²)、105.2μm (B⁺, 2×10¹⁶ions/cm²)。由此可见, As⁺、B⁺离子注入确能改善硅的耐磨损能力。

4 讨论

4.1 微摩擦力与表面粘着力

由摩擦学原理^[9]:

$$f = \mu(L_{\text{applied}} + F_{\text{adhesive}})$$

其中 f 是摩擦力, μ 是摩擦系数, L_{applied} 是外加载荷, F_{adhesive} 是表面粘着力。即同样载荷下, 表面粘着力和摩擦系数越大, 摩擦力也就越大。

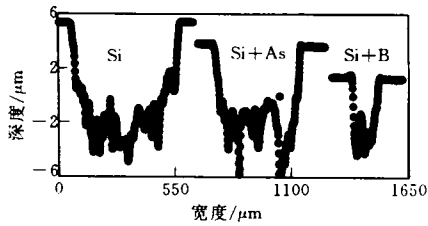


图5 单晶硅、As⁺及B⁺离子注入(2×10¹⁵ions/cm²)硅的磨痕形貌

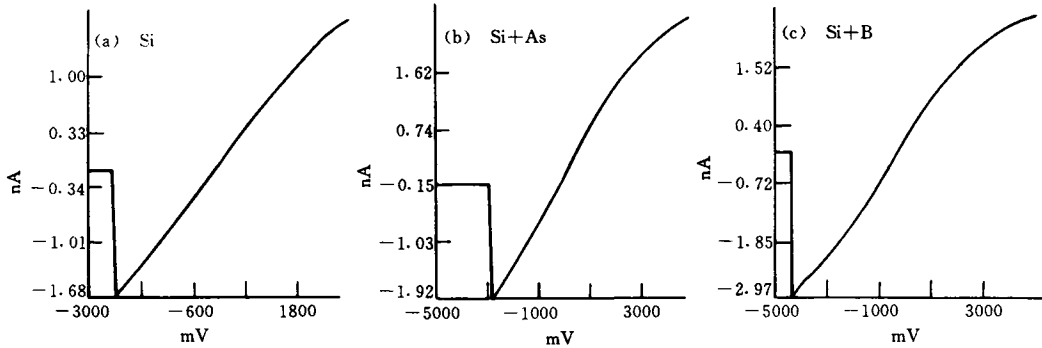


图6 单晶硅和As⁺、B⁺离子注入(2×10¹⁵inos/cm²)硅的V_t-I_t曲线

有的晶体结构,并产生高密度的点缺陷如空位、填隙原子及线缺陷位错等,引起晶格畸变^[10,11]。对C、N等离子,离子注入后容易形成合金相和化合物^[12],从而使表面强化,改善材料的耐磨性能。

离子注入As⁺、B⁺是半导体Si掺杂、改善电性能的重要途径。离子注入后,一方面由于Si的表层有多余的空穴或电子,另一方面由于硅表面经注入后原来的晶体结构遭到破坏,产生晶格畸变甚至形成无序的非晶结构,从而使Si与摩擦副的相互作用增强,即表面粘着力增大,进而使硅的微摩擦力增加。

As⁺、B⁺离子的掺入量虽然较小,且不易与Si形成化合物,但As⁺、B⁺离子注入后,由于As⁺、B⁺离子处于间隙或原来Si的位置上,引起晶格畸变,使Si中的位错密度增加,Si的结合能增加(见表1和图2),从而使Si抵抗塑性变形的能力增强,材料的硬度升高,改善了单晶硅的耐磨损能力。

由于As⁺、B⁺离子的电子组态和半径不同,因此离子注入的深度也不同,经理论计算,120keV下As⁺离子的射程为69nm,而33keV下B⁺离子的射程为99nm。另外离子注入后辐照强化的方式和效果也不尽相同,B⁺注入后Si的硬度大于As⁺注入的。此外离子注入后虽然Si均呈晶态,但其物理化学状态发生了改变,表面粘附性能不同。虽然离子注入剂量一样,由于As⁺、B⁺离子本身的特性不同,离子注入后硅的性能也会有所差别。

图6分别是单晶硅和As⁺、B⁺离子注入(2×10¹⁵ ions/cm²)硅的V_t-I_t曲线。经计算单晶硅、As⁺、B⁺离子注入硅的表面粘着力分别为19.1nN、21.8nN、33.8nN。可以看出As⁺、B⁺离子注入硅的表面粘着力大于单晶硅,说明As⁺、B⁺离子注入能使硅的表面粘着力增大,与图3、图4的试验结果一致。

4.2 摩擦磨损性能与离子注入

完整的单晶硅是金刚石结构,原子组态稳定。高能离子进入硅后,将导致表层部分硅原子位移,破坏硅原

5 结论

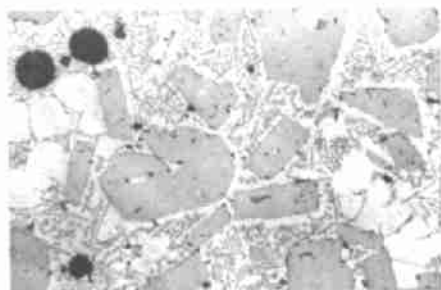
(1) As⁺、B⁺离子注入后单晶硅表面仍呈晶态结构;离子注入层中Si的结合能大于Si的标准结合能。

(2) As⁺、B⁺离子注入使单晶硅的微观和宏观摩擦系数、表面粘着力增大;耐磨损性能得到明显改善。单晶硅的耐磨性和硬度随离子注入量的增大而增加。

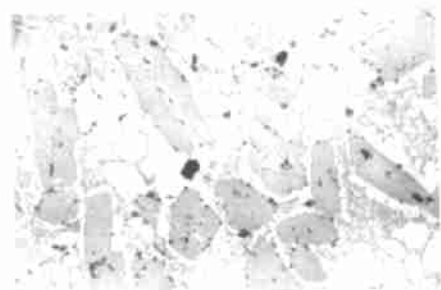
参考文献

- 1 温诗铸,李娜. 微型机械与纳米机械学研究. 中国工程机械,1996,7(2):17
- 2 白春礼. 纳米科学与技术. 昆明:云南科学出版社,1995.18
- 3 Lim M G, Chan J C, Schults D P, et al., MEMS'90, 1990.82
- 4 王吉会,路新春,温诗铸. 录象带的表面形貌和微摩擦特性,材料研究学报,1997,11(4):351
- 5 Miyamoto T, Miyake S, Kaneko R. Wear resistance of C⁺-implanted silicon investigated by scanning probe microscope. Wear, 1993,162~164:733
- 6 Miyamoto T, Yokohata T, Miyake S, et al. Wear resistance of N⁺-implanted silicon investigated by scanning probe microscope. J. of Tribology, 1995,17:612
- 7 Burnett P J, Briggs G. The elastic properties of ion implanted silicon. J. Mater. Sci., 1986,21:1826

(下转第16页)



(a) 未变质处理



(b) 变质处理

图2 电磁搅拌 Al-37%Si 合金的金相组织 70×

动,从而使金属液呈剧烈的紊流状态,对于板条状的初晶硅,既要受到金属液的剪切力,又要受到相互间的碰撞、摩擦,由于硅板片间的结合力比较弱,所以在搅拌力的作用下,生长到一定尺寸的初晶硅基本上能够被打碎。初晶硅的碎片同时可以作为结晶核心,从而增加了结晶核心的数量。在过共晶铝硅合金中,同类原子间的结合力小于异类原子的结合力,即^[5],

$$U_{\text{Al-Si}} > \frac{1}{2}(U_{\text{Al-Al}} + U_{\text{Si-Si}})$$

式中 $U_{\text{Al-Si}}$ —Al-Si 原子对作用能, $U_{\text{Al-Al}}$ —Al-Al 原子对作用能; $U_{\text{Si-Si}}$ —Si-Si 原子对作用能。

从而引起 Al-Al 和 Si-Si 原子的偏聚, Si 原子集团呈近程有序分布。在搅拌过程中,原子间碰撞机会增加,硅原子集团间的尺寸也越来越大,到一定尺寸后可以作为结晶核心,从而增加了结晶核心的数量。由于搅拌加速了硅原子在硅核心上的长大过程,一方面使初晶硅得以细化,另一方面使 Al-Al 原子团的面积增大。在连续冷却过程中, Al-Al 原子团的面积不断增大,且均匀分布,当达到一定温度时,呈枝晶状析出,在剪切

力的作用下,逐渐演变为圆形或近圆形。在搅拌过程中,由于初晶硅的数量较多,硅颗粒之间相互碰撞、摩擦,再加以金属液的冲刷作用,使得初晶硅的棱角比较圆滑。

由于搅拌对初晶硅的破碎作用,并且搅拌可以加速硅原子近程有序集团的聚集,两者都可以增加结晶核心的数量,从而淡化了变质剂的作用。

电磁搅拌使 Al-37%Si 合金显微组织中出现了近球团形的 α 相,初晶硅得到了细化,且形貌也得以改善,从而使合金的力学性能得以提高。过共晶铝硅合金力学性能的改善为其实际应用打下了良好的基础,具有广阔的应用前景。

4 结论

(1) 未变质时, Al-37%Si 合金显微组织中初晶硅多为粗大板条状,当加入 2%P-Cu 变质剂处理后,可部分细化初晶硅,初晶硅的数量有所增加,初晶硅多呈块状或细小的板条状,但仍有一部分为粗大的板条状。

(2) RE 变质对初晶硅的影响不大,但可以使共晶硅从片状转变为粒状或短杆状。

(3) 电磁搅拌可以使 Al-37%Si 合金的显微组织得到明显改善,初晶硅为块状或细小的板条状,且棱角比较圆滑,没有粗大板条状的初晶硅存在。在显微组织中还有近球形的 α 相存在。

(4) 电磁搅拌可以将粗大板条状的初晶硅破碎,由于硅片间的碰撞、摩擦,以及金属液对硅片的冲刷作用,使得初晶硅的棱角比较圆滑。

参考文献

- 1 蔡宗德,等. 过共晶铝硅合金的生产及其应用. 特种铸造及有色合金, 1990(4): 37
- 2 Mondolfo L. M. 铝合金的组织与性能. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 628
- 3 联合编写组. 铸造有色合金及其熔炼. 北京: 国防工业出版社, 1982. 15
- 4 张卫文,等. 过共晶高硅铸造合金 P-RE 双重变质处理. 中国有色金属学报, 1995(1): 59
- 5 坚增运,等. Al-18%Si 合金的温度处理. 中国有色金属学报, 1995(4): 133

(上接第 13 页)

- 8 Hu J, Xiao X D, Ogletree D F, et al. Atomic scale friction and wear of mica. Surface Science, 1995, 327: 358
- 9 温诗铸. 摩擦学原理. 北京: 清华大学出版社, 1990. 386
- 10 Bhusha B, Gupta G K. Handbook of Tribology. New

York: McGraw-Hill Inc., 1991. 128

- 11 Ziegler J P. Ion implantation science and technology. New York: Academic Press, 1984. 139
- 12 张通和, 吴瑞光. 离子注入表面优化技术. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 270