

润滑介质对单晶硅相变与脆塑行为的影响

李小成^{1,2}, 吕晋军¹, 杨生荣¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 研究了分别在十五烷、无水乙醇和蒸馏水润滑下单晶硅的摩擦磨损行为及其相变和脆塑行为。结果表明:在十五烷润滑下单晶硅的摩擦系数和磨损体积损失最低,而在蒸馏水润滑下的摩擦系数和磨损体积损失最大;单晶硅在非极性溶剂十五烷润滑下发生明显的 Si-I a-Si相变,磨损表面光滑并呈现明显的金属塑性特征;单晶硅在无水乙醇润滑下发生轻度 Si-I a-Si相变,磨损表面特征为微弱的塑性变形和微断裂共存;在蒸馏水润滑下,单晶硅发生轻度的 Si-I Si-III相变,磨损表面变得粗糙并伴有大量微断裂;润滑介质的极性是影响单晶硅磨损表面相变和脆塑行为的主要因素之一。

关键词: 单晶硅; 润滑介质; 相变; 脆塑行为

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2006)02-0113-04

随着集成电路向高频、超高频及超大规模集成等方面发展,对单晶硅片质量精度的要求越来越高,而制造过程中的磨片及抛光等加工工艺对单晶硅片的质量有很大影响。已有的研究表明,上述工艺与单晶硅的相变有着密切的关系^[1],其中润滑介质的选择是关键问题。此外,通过压力和摩擦诱导相变对脆性材料进行塑性加工也是近年来的研究热点^[2]。人们已通过透射电子显微镜和 Raman 光谱仪等证实了单晶硅划痕表面存在与塑性变形相关的相变^[3~5]。

目前关于润滑介质对单晶硅相变的影响研究仍然很少;同时,单晶硅可作为以塑性加工体系的模型陶瓷材料。基于此,本文简要报道了十五烷、无水乙醇和蒸馏水等润滑介质对单晶硅相变和脆塑行为影响的研究。

1 实验部分

试验所用单晶硅片为经抛光的低掺杂 p 型 Si (111)面,电阻率为 $2.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$;表面粗糙度为 5~10 nm。摩擦磨损试验在 UMT-2MT 型摩擦磨损试验机上进行。试验前先用三氯乙烯通过超声清洗单晶硅片以除去表面的有机物,然后用 CP-13 型腐蚀液进行轻腐蚀。选用球面接触 ($\phi 3 \text{ mm}$ 的 Si_3N_4)

方式,负荷 1 N,平均赫兹弹性接触应力为 0.6 GPa,远小于相变所需应力。运动方式为往复运动,行程为 1.5 mm,环境温度为 20~25℃,相对湿度 RH 为 40%~50%。试验过程中分别选用十五烷、无水乙醇和蒸馏水作为润滑介质,滑动速度为 3 mm/s,以保证边界润滑状态,滑动时间为 20 min。采用 MicroX-AM 三维表面轮廓仪测量磨损体积损失。采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察单晶硅的磨损表面,采用 JY-T64000 型激光 Raman 光谱仪研究磨损表面的相成分。

2 结果与讨论

2.1 单晶硅的摩擦磨损性能

表 1 示出了单晶硅在不同润滑介质下的摩擦系数和磨损体积损失。可以看出在 3 种润滑介质中,以十五烷作为润滑介质时单晶硅的摩擦系数和磨损体积损失最小,而以水作为润滑介质时单晶硅的摩擦系数和磨损体积损失最大。

2.2 单晶硅的磨损表面形貌分析

图 1(a)示出了在十五烷为润滑介质下单晶硅磨损表面形貌的 SEM 照片。可见,单晶硅磨损表面较为光滑并呈现明显的金属塑性特征。磨损区域 Raman 光谱结果显示:单晶硅在 520 cm^{-1} 处的特征

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50375151, 50572107)。

收稿日期:2005-04-20;修回日期:2005-12-20 联系人吕晋军, e-mail: jiju@lzh.ac.cn

作者简介:吕晋军,男,1971年生,博士,研究员,目前主要从事材料摩擦学研究。

表 1 在不同润滑介质下单晶硅的摩擦系数和磨损体积损失

Table 1 Friction coefficient and wear volume loss of single crystal silicon with different lubrication

Lubricant	Pentadecane	Anhydrous ethanol	Distilled water
Friction coefficient μ	0.136	0.232	0.304
Wear volume loss/ 10^{-14} m^3	3.23	10.28	18.27

峰受到了压制并几乎消失,在 160 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 存在 2 个非晶硅特征峰 [见图 2(a)],这是单晶硅经

高压相 Si-II 卸载后的产物. 与无润滑条件下单晶硅的相变相比^[6],十五烷明显地抑制了单晶硅磨损表

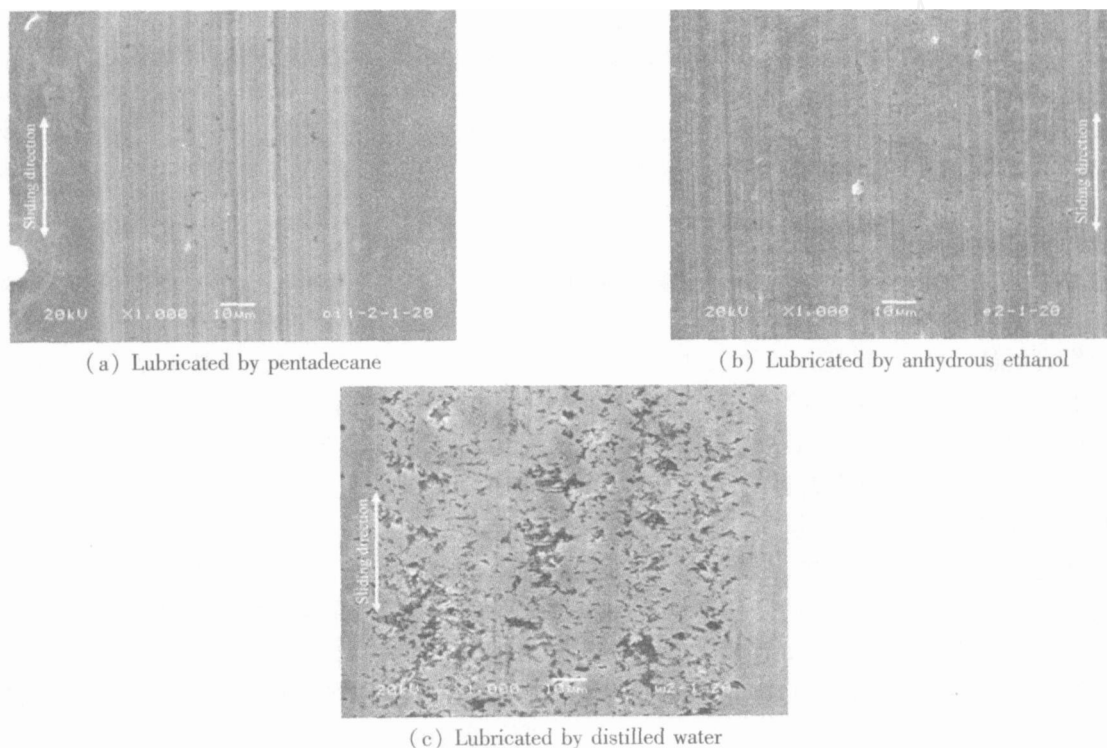


Fig 1 SEM images of the worn surfaces of single crystal silicon with different lubrication

图 1 在不同润滑介质中单晶硅的磨损表面形貌 SEM 照片

面微断裂的产生,促进了单晶硅相变的发生,使得单晶硅表面变得比较光滑,同时具有较低的摩擦系数和磨损体积损失.

以无水乙醇和蒸馏水为润滑介质时,单晶硅的磨损表面呈现出与十五烷润滑时截然不同的形貌特征.如图 1(b)所示,以无水乙醇作为润滑介质时,尽管磨损表面仍较光滑,但是金属的塑性特征明显减弱,同时出现了少量微断裂. Raman 光谱结果显示其磨损表面主要由 Si-I 相组成,非晶硅在 160 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 处特征峰强度高于 Si-I(2TA)在 298 cm^{-1} 的峰强度 [见图 2(b)]. 这表明单晶硅的磨损表面存在比较微弱的相变. 而当选用蒸馏水作为润滑介质时,单晶硅磨损表面的金属塑性特征完全消失,表面出现大量微断裂,其尺寸和密度较无水乙醇润滑

时有较大增加 [见图 1(c)],其 Raman 光谱结果显示,单晶硅的磨损表面主要由 Si-I 相组成,单晶硅的相变产物 Si-III 特征峰的强度非常弱,甚至远低于 Si-I(2TA)在 298 cm^{-1} 处的强度 [见图 2(c)]. 由此表明蒸馏水在诱导磨损表面发生 Si-I Si-III 的微弱相变 (而非单晶硅向非晶硅的转变) 的同时,使得单晶硅表面脆性断裂特征更加明显,摩擦系数和磨损体积损失较在其它 2 种介质中有明显增加.

综上所述:随着润滑介质极性增强,单晶硅的磨损表面摩擦诱导相变现象和塑性变形逐渐减弱,脆性断裂特征逐渐增强,摩擦系数和磨损体积损失也随之增大. 我们最近的研究表明:在分别以甲醇、乙醇和正丁醇作为润滑介质时,单晶硅表面相变分别为轻度的 Si-I Si-III 轻度的 Si-I a-Si 和一定程度

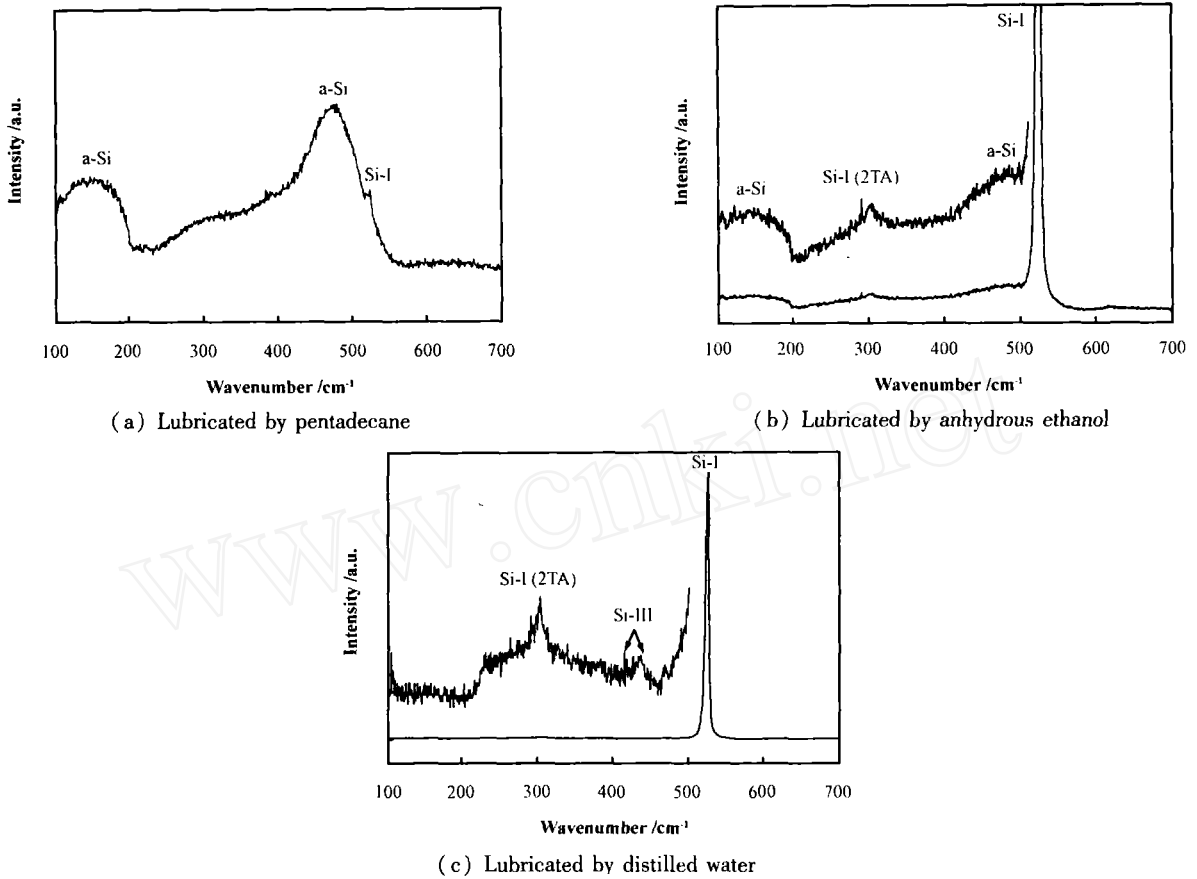


Fig 2 Raman spectra of the worn surfaces of single crystal silicon with different lubrication

图 2 在不同润滑介质中单晶硅磨损表面的 Raman 光谱图

的 Si-I a-Si相变;同时磨损表面塑性变形程度按正丁醇、乙醇和甲醇顺序依次减弱。

但是,润滑介质的极性并不是影响单晶硅相变和脆塑行为的唯一因素。例如,单晶硅在正己烷润滑下发生轻度的 Si-I Si-III相变,其磨损表面同时存在大量微断裂,即与蒸馏水和甲醇润滑时相似。因此,影响单晶硅相变和脆塑行为的因素还有待于进一步研究。对于单晶硅的微加工而言,在低接触应力下选择合适的润滑剂有可能以塑性方式去除材料,并获得不同的相组成。

3 结论

a 在 3种润滑介质中,以十五烷作为润滑介质时单晶硅的摩擦系数和磨损体积损失最小,而以蒸馏水作为润滑介质时单晶硅的摩擦系数和磨损体积损失最大。

b 在以十五烷为润滑介质时,单晶硅磨损表面发生明显的 Si-I a-Si相变,磨损表面呈现明显的塑性变形特征;当以无水乙醇为润滑介质时发生轻

度的 Si-I a-Si相变,磨损表面特征为微弱的塑性变形和微断裂共存;而当蒸馏水作为润滑介质时,单晶硅发生 Si-I Si-III的微弱相变,磨损表面变得粗糙,其磨损特征以微断裂为主。

c 润滑介质的极性是影响单晶硅相变和脆塑行为的主要因素之一。

参考文献:

- [1] Zarudi I, Zhang L C. Effect of ultraprecision grinding on the microstructural change in silicon monocrystals[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 84: 149-158.
- [2] Blake P N, Scattergood R O. Ductile-regime machining of germanium and silicon[J]. J Am Cera Soc, 1990, 73: 949-957.
- [3] Morris J C, Callahan D L. Origins of microplasticity in low-load scratching of silicon[J]. J Mater Res, 1994, 9: 2 907-2 913.
- [4] Pizani P S, Jasinevicius R, Duduch J G, et al. Ductile and brittle modes in single-point-diamond-turning of silicon probed by Raman scattering[J]. J Mater Sci Lett, 1999, 18: 1 185-1 187.
- [5] Gogotsi Y, Zhou G, Ku S, et al. Raman microspectroscopy analysis of pressure-induced metallization in scratching of silicon[J]. Semi Sci & Tech, 2001, 16: 345-352.

- [6] 李小成, 吕晋军, 杨生荣. 单晶硅滑动磨损及其相变研究 [J]. 摩擦学学报, 2004, 24 (4): 326-331.
Li X C, Lu J J, Yang S R. Sliding wear behavior and phase trans-

formation of single crystal silicon [J]. Tribology, 2004, 24 (4): 326-331.

Phase Transformation and Brittle-ductile Behavior of Single Crystal Silicon under Lubrication

LIXiao-cheng^{1,2}, LU Jin-jun¹, YANG Sheng-rong¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Friction and wear, phase transformation and brittle-ductile behavior of single crystal silicon against Si_3N_4 under lubrication at low contact stress were studied. Friction and wear tests were performed on a UMT-2MT test rig under linear velocity of 3 mm/s and load of 1 N under boundary lubrication. Pentadecane, anhydrous ethanol and distilled water were used as lubricants during the tests. Single crystal silicon showed the lowest friction coefficient (0.136) and wear volume under lubrication of pentadecane. The morphologies and phase compositions of the worn surface were analyzed by means of scanning electron microscopy and Raman micro-spectroscopy. It was found that the worn surface of single crystal silicon lubricated by pentadecane was characterized by ductile regime. Raman micro-spectrum analysis indicated that phase transformation of Si-I to a-Si was involved on the worn surface. Under lubrication of anhydrous ethanol, the phase transformation of Si-I to a-Si on the worn surface could be identified although a-Si is much less than that under lubrication of pentadecane. Coexistence of brittle and ductile characteristic could be found on the worn surface. A slight transformation of Si-I to Si-III on the worn surface of single crystal silicon lubricated by distilled water was detected by Raman micro-spectrum. In addition, the worn surface became rough and a large number of micro-fracture was found. Polarity of the lubricants might be one of the main factors for phase transformation as well as brittle and ductile behavior of single crystal silicon.

Key words: single crystal silicon, lubricant, phase transformation, brittle and ductile

Author: LU Jin-jun, male, born in 1971, Ph. D., Professor, e-mail: jjlu@lzh.ac.cn