

文章编号 1004-924X(2009)07-1602-07

单晶硅纳米力学性能的测试

赵宏伟¹, 杨柏豪², 赵宏健³, 黄 虎¹

- (1. 吉林大学 机械科学与工程学院, 吉林 长春 130022;
2. 北京航天计量测试技术研究所力学室, 北京 100076;
3. 浙江大学 材料与化学工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要:对材料纳米力学性能测试手段进行了研究,着重分析了纳米压痕技术的原理和方法。结合纳米压痕技术,采用尖端四面体 Vickers 型单晶金刚石压头对单晶硅(100)晶面进行了纳米压痕实验测试。实验发现,在载荷为 1 000 mN 时,晶体硅出现了明显的裂纹和脆性断裂;而在载荷低于 80 mN 的情况下,晶体硅则表现出延性特性。此外,在不同载荷条件下对晶体硅的硬度进行了实验测试,测试结果发现,不同载荷条件下晶体硅的硬度测量值存在较大的差异,认为导致这种差异的原因在于压痕区域晶体硅所受压力不同,使得晶体硅内部结构发生了改变,较为准确的单晶硅的硬度测量值为 15.7 GPa。

关键词:单晶硅薄片;纳米力学;纳米压痕;硬度;纳米级切削加工

中图分类号:TN304.07 **文献标识码:**A

Test of nanomechanical properties of single crystal silicon

ZHAO Hong-wei¹, YANG Bai-hao², ZHAO Hong-jian³, HUANG Hu¹

- (1. *College of Mechanical Science and Technology, Jilin University, Changchun 130025, China;*
2. *Department of Mechanics, Beijing Aerospace Institute for Metrology and Measurement Technology, Beijing 100076, China;*
3. *College of Material Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)*

Abstract: The testing methods for nanomechanic properties of materials widely used in machining in micro-nano scale, MEMS/NEMS, biomedical engineering, material sciences *etc.* are researched and the main principle and methods of nanoindentation technology are analyzed. By a four-sided Vickers diamond indenter with a sharpened tip, the nanoindentation experiments are undertaken to test the single crystal silicon on (100) crystal surface with the help of a nanoindentation tester. Experiments show that the brittle crack is occurred around the nanoindentation zone on silicon surface when the maximum load of indentation is 1 000 mN. However, the crystal silicon shows plastic property when the maximum load of indentation is below 80 mN. Moreover, the hardness test of the crystal silicon with different loads is carried out, and the testing results show that the hardness is quite different in different loads. It is explained that the appeared phenomenon may come from the phase transformation

收稿日期:2008-03-13;修订日期:2008-05-29.

基金项目:高等学校博士学科点专项科研基金(新)(No. 20081831024);吉林省科技项目(No. SC0704083);吉林大学自然科学基金种子基金资助项目(No. 498042320414)

under the nanoindentation zone inside the silicon wafer, because the pressure around the nanoindentation zone is different. The testing result of the hardness of single crystal silicon is about 15.7 GPa.

Key words: single crystal silicon wafer; nano meter mechanics; nanoindentation; hardness; cutting process in nano-scale

1 引言

近年来,随着精密定位技术的发展^[1]和刀具水平的提高,以单晶金刚石刀具为加工工具的纳米级切削加工得到不断发展^[2-4];当刀具圆角半径达到纳米级时,利用该方法可完成复杂微小构件的干式纳米加工。在纳米级切削加工方面,以晶体半导体材料的纳米级切削加工最引人关注,采用这种方法制备的单晶硅(Si)、锗(Ge)透镜是红外遥感、热成像、暗视野观测等领域尖端设备的首选元件,而针对化合物半导体如磷化铟(InP)、砷化镓(GaAs)等制备的器件可用于集成电路的基板或衬底,具有较高的理论研究价值和相当的市场份额。在日本,由晶体锗薄片加工而成的红外菲涅耳透镜(Infrared Fresnel lenses)^[4]价格昂贵,且不易获得。纳米级切削加工过程十分复杂,其中被加工材料的纳米尺度力学性能是一个关键。近年来微纳机电系统(MEMS/NEMS)的研究取得了长足进展,部分产品已达到实用化阶段,如微压力传感器、加速度计、微喷头等,但微纳制造与装配技术的不足和可供实际应用的相关材料力学性能参数的缺乏^[5]仍在很大程度上制约了MEMS/NEMS技术及相关高技术领域的深入研究和产业化步伐,成为阻碍这项研究的瓶颈。因此,开展MEMS/NEMS构件的纳米力学性能评定方法与测试手段的研究具有十分重要的意义,已得到国内外众多研究机构的重视^[5-8, 13]。此外,随着新型纳米材料、生物医学工程的发展,研发人员迫切希望探求纳米尺度下纳米晶体、纳米管、薄膜材料、生物人体组织等的力学性能和损伤机制^[9-13]。这些研究工作推动了相关领域的理论研究,加速了实际开发应用的快速发展。近年来,有

关纳米尺度下材料力学性能的研究工作已受到美、日、澳、欧盟等发达国家和地区以及我国部分高校和科研院所的高度重视。

在材料纳米力学性能的测试分析中,纳米压痕技术是最为常用的手段,借助该项技术人们可以测得被测试件的硬度、弹性模量等力学参数^[5, 13-14],借助扫描电子显微镜等设备对测试后的试件进行观测分析,还可发现载荷作用导致材料损伤和内部缺陷^[2, 15-18],此外纳米划痕技术近年来在材料力学性能的研究分析方面也逐渐显露了头角。

作为性能好、价格低、易于获得的一种微电子材料,硅材料的力学性能始终是国内外学者的研究热点。单晶硅属于各向异性材料,在不同晶向(或晶面)上表现出不同的物理性能;此外载荷作用会经常导致其内部组织结构的变化(即相变, Phase transformation)^[17-18]。本文对纳米压痕技术进行了分析。在此基础上,借助于纳米压痕技术,针对单晶硅薄片进行了纳米力学性能的测试分析,考证了其硬脆性特性,并研究了其延性变形特点;通过分析不同载荷下压痕测试的载荷-压痕深度试验关系曲线和硬度测试结果对载荷力与单晶硅相变的关系进行了分析。

2 纳米压痕技术

在材料微构件纳米尺度下力学特性测试上,以纳米压痕技术(Nanoindentation)最具代表性。纳米压痕,又名具有深度传感功能的纳米压痕测试(Depth-sensing nanoindentation tests)。纳米压痕测试技术是一种用于测量材料表面力学性能的先进技术。其原理是:在加载过程中,试样表面在压头作用下首先发生弹性变形,随着载荷的增

加,试样开始发生延性变形、甚至脆性断裂;加载曲线呈非线性,而卸载曲线反映被测物体的弹性恢复情况。通过分析加载-卸载曲线可以得到材料的硬度和弹性模量等参数,采用纳米压痕技术可以测试材料试件的蠕变、断裂韧性、疲劳等特性。此外,纳米压痕技术还被用于测试薄膜力学性能、MEMS/NEMS 微构件的弯曲刚度等特性。近年来,纳米压痕测试技术已经成为测试材料试件纳米力学性能的一种主流技术。就微纳米切削加工而言,借助纳米压痕技术可以从纳米尺度探求被测材料试件的力学特性,进而探索这类材料的可加工性,提高加工精度和刀具使用寿命。

纳米压痕测试技术目前已较为成熟,美国 MTS 和 Hysitron、日本 Elionix、瑞士 CSEM、澳大利亚 ASI 等公司均有商业化纳米压痕仪产品。图 1 为日本 Elionix 公司出品的 ENT-1100 型纳米压痕仪外观。

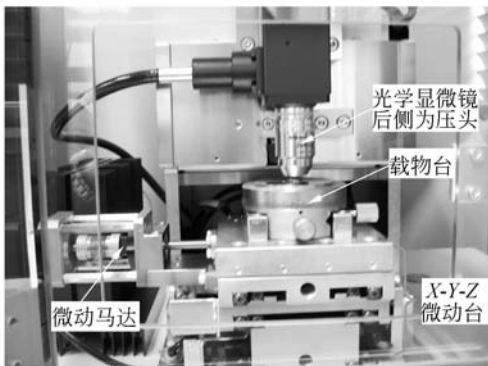


图 1 Elionix 公司的 ENT-1100 型纳米压痕仪

Fig. 1 ENT-1100 Nanoindentation Tester of Elionix

在进行纳米压痕试验测试中,压头的材料、形状和精密运动对压痕测试效果影响很大。自然界中无杂质的单晶金刚石(Diamond)材料具有十分优异的性能,如高硬度、热传导特性、稳定的化学特性等,使其成为目前相对其它材料而言纳米压头的首选材料;单晶金刚石纳米压头的形状与原子级晶体取向密切相关,参照图 2,压头的轴向($O-O'$)通常与其 $[100]$ 晶向一致。但由于单晶金刚石的晶体各向异性强烈,导致难以用来加工具有圆形特征的纳米压头。

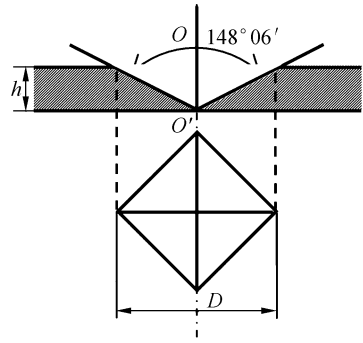


图 2 Vickers 型单晶金刚石压头形状

Fig. 2 Indenter shape of Vickers single crystal diamond

除了金刚石,纳米压头的另外一种可选的材料是蓝宝石(Sapphire),虽然蓝宝石没有金刚石硬,但由于其晶体各向异性特性明显弱于金刚石,因此适于用来加工球形、锥形等具有圆形特征的纳米压头。针对纳米压头的尺寸、形状,目前国际已有确定的标准^[14]。此外,目前商业化的纳米压痕仪内部通常具有多种可选的压头加载-卸载方式。图 3 为较为常用的压痕测试中压头施加给试件的加载力大小(或运动位移)的时间历程曲线。

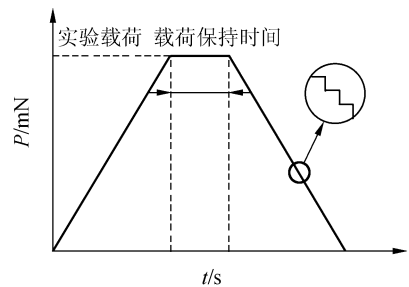


图 3 压痕加载-卸载中压头的位移

Fig. 3 Indenter displacement in loading-unloading of indentation

3 纳米压痕过程的基本理论

在纳米压痕实验测试中,由于压头与试件间的接触力通常为 mN 级以下,机械系统各环节变形量十分微小,压头压入试件的深度可直接通过精密测微装置测得(或经过简单换算得到),这里用 h 表示压头的压入深度;压痕过程中施加到试件接触表面的载荷 P 可以通过微型力传感器拾

取。尽管用作压头材料的单晶金刚石硬度极高,但在压头与试件的接触过程中,理论上压头和试件均会发生不同程度的延性变形,故定义折算模量(Reduced modulus)如下:^[14, 17]

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (1)$$

式中: E_r 为折算模量; E_s 为试件的杨氏模量; E_i 为压头的杨氏模量; ν_s 为试件的泊松比; ν_i 为压头的泊松比。

折算模量与压痕曲线卸载部分有如下的关系:

$$E_r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \cdot S, \quad (2)$$

式中: A 为压头此刻与试件的接触面积; S 为测量刚度,卸载曲线上最大加载位置处的正切值, S 可用下式表示

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{P_{\max}}, \quad (3)$$

式中: P 为压痕过程中施加在试件上的载荷。

当采用球形压头对试件进行测试时,接触面积可以表示为:

$$A = 24.5 h_c^2, \quad (4)$$

$$h_c = h - 0.75 \frac{P}{S}, \quad (5)$$

式中: h_c 为此刻压头与试件的接触深度。

根据相关力学理论,材料的硬度可以表示为:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}. \quad (6)$$

结合上述理论基础,借助纳米压痕试验测得的压痕曲线和相关数据,可计算出被测材料试件的杨氏模量、硬度等参数,并可考察蠕变等特性。此外通过 SEM/TEM、Raman 等测试仪器对试件压痕表面进行观测分析,还可研究材料的裂纹、应力分布、晶体结构等情况,从而对材料的微观特性进行综合分析评价。

4 实验结果

本文针对单晶硅薄片进行的纳米压痕测试在图 1 所示的 Elionix 公司的 ENT-1100 型纳米压痕仪上进行,所采用的压头材料为单晶金刚石,形状为尖端四面体 Vickers 型压头,压头几何形状

如图 2 所示。采用上述方法,对单晶硅薄片(100)晶面进行了不同载荷条件的压痕实验,图 4 为最大载荷为 1 000 mN 时,压痕实验完成后在电镜下测得的试件表面压痕区域附近的形貌。从图 4 可以看出,此时单晶硅表面出现了裂纹、甚至脆性断裂,裂纹方向除与压头形状有关外,还与单晶硅晶体各向异性联系紧密。

通过一系列实验发现,针对实验采用的单晶硅材料出现裂纹时的临界压痕载荷为 80 mN 左右。图 5 是在保证压痕过程中单晶硅试件不出现裂纹的前提下,采用不同载荷对单晶硅(100)晶面进行的多次压痕实验测得的试件表面压痕形貌,其中沿 X 向 10 组测试结果分别为载荷由 20 mN 增大到 80 mN 的情况,沿 Y 向的每组结果为相同载荷下的压痕形貌。

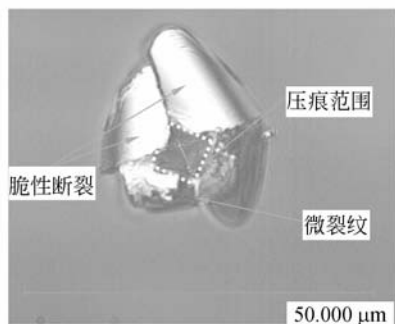


图 4 (100)晶面加载力 1 000 mN 的压痕形貌
Fig. 4 Indentation morphology of (100) crystal plane when loading force is 1 000 mN

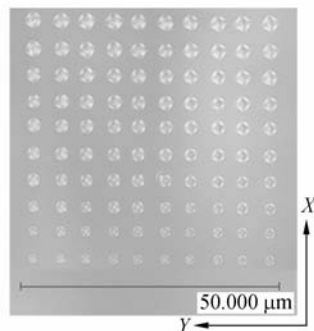
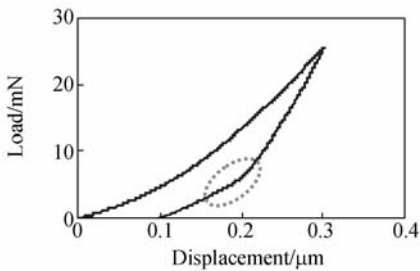


图 5 (100)晶面不同载荷的压痕形状
Fig. 5 Indentation shape of (100) crystal plane with different loads

结合图 4 和图 5 可以发现:在较高载荷条件下,单晶硅出现了明显的裂纹甚至断裂破碎(图

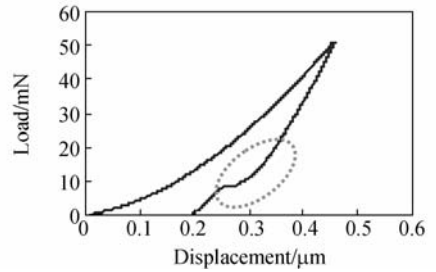
4),这充分说明单晶硅是一种硬脆型材料。然而在较低载荷条件下,单晶硅在压头作用下则表现出延性特性,此时压痕附近区域没有裂纹情况出现(图 5)。结合上述分析可知,通过纳米尺度下切削加工方式加工微型硅构件,必须采用适当的加工方式和工艺参数,在延性状态下对单晶硅进行微纳米级切削加工,才可能达到较高的加工质量。

图 6 是得到的两组单晶硅压痕测试的载荷和压痕深度的实验关系曲线,图 6(a)的卸载曲线中出现了曲线斜率变化显著的拐点,图 6(b)的卸载曲线出现了变化平缓的阶段,导致该现象的原因在于金刚石工具头作用导致卸载过程中材料内部结构改变,而使得材料力学性能发生了变化。结合实验结果测得载荷为 10 mN 时单晶硅的硬度为 15.7 GPa。



(a) 最大载荷力 25 mN

(a)Maximum load 25 mN



(b) 最大载荷力 50 mN

(b)Maximum load 500 mN

图 6 载荷-压痕深度的实验关系曲线

Fig. 6 Loads vs displacements

5 结 论

本文分析了纳米尺度下材料试件力学性能测试的意义和主要手段,着重介绍了目前纳米力学性能测试的主流方法-纳米压痕技术及其基本理论基础。采用纳米压痕实验测试手段对单晶硅的力学性能进行了测试分析。实验发现单晶硅在较高载荷条件下硬脆特性明显;而在较低载荷条件下,则表现出延性特性,这对指导单晶硅纳米尺度下切削加工具有一定的意义。通过纳米压痕实验测试发现晶体硅在载荷条件 10 mN 时的硬度值为 15.7 GPa;结合纳米压痕实验测试得到的载荷与压痕深度关系曲线,证实纳米压痕测试过程晶体硅内部结构发生了改变。

参考文献:

- [1] 赵宏伟,刘建芳,华顺明,等. 压电型步进精密旋转驱动器[J]. 光学精密工程,2005,13(3):305-310.
ZHAO H W, LIU J F, HUA SH M, *et al.*. Piezo-electric-type stepping precision rotary actuator[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(3): 305-310. (in Chinese)
- [2] YAN J, ZHAO H, KURIYAGAWA T, *et al.*. Nanoindentation and diamond turning tests on compound semiconductor InP[C]. *Proceedings of the*

6th euspen International Conference, 2006: 276-279.

- [3] 赵清亮,陈明君,梁迎春,等. 单晶金刚石车刀在超精密单点切削中的磨损分析[J]. 摩擦学学报,2002,22(5):321-327.
ZHAO Q L, CHENG M J, LIANG Y CH, *et al.*. Wear of diamond cutting tool in ultra-precision single point turning[J]. *Tribology*, 2002,22(5):321-327. (in Chinese)
- [4] YAN J, MAEKAWA K, TAMAKI J, *et al.*. Micro grooving on single-crystal germanium for infrared Fresnel lenses[J]. *Journal of Micromechanics*

and Microengineering, 2005, 15:1925-1931.

- [5] Mohamed Gad-el-Hak. *The MEMS Handbook* [M]. Florida: CRC Press, 2001.
- [6] 张泰华, 杨业敏, 赵亚溥, 等. MEMS 材料力学特性的测试技术[J]. *力学进展*, 2002, 32(4): 545-562. ZHANG T H, YANG Y M, ZHAO Y P, *et al.*. Measurement of mechanical properties of mems materials[J]. *Advances in Mechanics*, 2002, 32(4): 545-562. (in Chinese)
- [7] 李学敏, 汪家道, 陈大融, 等. 纳米压痕法研究金刚石薄膜的力学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(12): 1539-1543. LI X M, WANG J D, CHEN D R, *et al.*. Mechanical properties of diamond thin films characterized by nano-indentation method[C]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(12): 1539-1543. (in Chinese)
- [8] ZHU Y, ESPINOSA H D. An electromechanical material testing system for in situ electron microscopy and applications[C]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(41): 14503-14508.
- [9] SZLUFARSKA I, NAKANO A, VASHISHTA P. A Crossover in the mechanical response of nanocrystalline ceramics[J]. *Science*, 2005, 309: 911-915.
- [10] HAQUE M A, SAIF M T A. Deformation mechanisms in free-standing nanoscale thin films: A quantitative in situ transmission electron microscope study[C]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101(17): 6335-6340.
- [11] MILLS J P, DIEZ-SILVA M, QUINN D J, *et al.*. Effect of plasmodial RESA protein on deformability of human red blood cells harboring *Plasmodium falciparum*[C]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(22): 9213-9217.
- [12] LI J, VLIET K J V, ZHU T, *et al.*. Atomistic mechanisms governing elastic limit and incipient plasticity in crystals[J]. *Nature*, 2002, 418(18): 307-310.
- [13] BHUSHAN B. *Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction* [M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- [14] International Organization for Standards. *Metallic Materials-Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters* [S]. ISO 14577, Geneva, Switzerland, 2002.
- [15] MINOR A M, MORRIS J W, STACH Jr E A. Quantitative in situ nanoindentation in an electron microscope[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(11): 1625-1627.
- [16] BOURHIS E, PATRIARCHE G. TEM-nanoindentation studies of semiconducting structures[J]. *Micron*, 2007, 38(4): 377-389.
- [17] ZARUDI I, ZHANG L C. Structure changes in mono-crystalline silicon subjected to indentation - experimental findings[J]. *Tribology International*, 1999, 32: 701-712.
- [18] HABERL B, BRADBY J E, SWAIN M V, *et al.*. Phase transformations induced in relaxed amorphous silicon by indentation at room temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(23): 5559-5561.

作者简介:



赵宏伟(1976—),男,吉林九台人,工学博士,主要从事微纳驱动控制技术、超精密加工、微纳力学测试等方面的研究。E-mail: zhaohongwei_jlu@yahoo.com



杨柏豪(1976—),男,河南人,工学硕士,主要从事力学测试与精密检测技术的研究。E-mail: yangbaihao@sina.com



赵宏健(1987—),男,吉林九台人,学生,主要从事材料性能分析与表征及其微观力学的研究。E-mail: mse_hjianzhao@zju.edu.cn



黄 虎(1986—),男,湖北人,硕士研究生,主要从事纳米力学和原位纳米力学测试的研究。E-mail: huanghu0691@mails.jlu.edu.cn

●下期预告

氙气 Z 箍缩内爆等离子体温度诊断

施 军¹,肖沙里¹,王洪建¹,黄显宾²,杨礼兵²,蔡红春²

(1. 重庆大学 光电技术及系统教育部重点实验室,重庆 400030;

2. 中国工程物理研究院 流体物理研究中心,四川绵阳 621900)

为了诊断 Z 箍缩等离子体电子温度,研究了氙的双电子伴线与类氙共振线的强度比和等离子体电子温度的关系。利用椭圆弯曲晶体谱仪在“阳”加速器上探测 X 射线光谱,采用 X 射线胶片接收信号。谱仪获取了氙的类氙谱线及类锂伴线,计算了伴线 k 与共振线 w 的强度比以及伴线 j 与禁戒谱线 z 之和与共振线强度比,利用伴线与共振线强度比值和等离子体电子温度的关系诊断出电子温度为 960~1 060 keV,实验结果证明谱线强度比值法是一种探测电子温度很有效的诊断方法。