

CSTAM 2012-D01-0007 单晶硅激光冲击强化研究

柳沅汛, 吴先前, 王曦, 黄晨光

中国科学院力学研究所水动力学与海洋工程重点实验室

第十二届全国物理力学学术会议 2012年11月12—13日广西·桂林

单晶硅激光冲击强化研究。

柳沅汛, 吴先前, 王曦, 黄晨光2)

(中国科学院力学研究所水动力学与海洋工程重点实验室,北京海淀区 100190)

摘要 将 P 型<100>晶向的单晶硅加热到一定温度,利用强激光诱导的冲击波对其进行强化处理。采用光学显微镜观察了激光冲击强化处理后单晶硅的表面形貌,采用显微拉曼光谱仪测量了单晶硅表面的残余应力。结果表明:随着温度的升高,激光冲击后单晶硅冲击区的裂纹变小,表面质量提高;在高温下进行激光冲击后硅片表面可以产生百兆帕量级的残余压应力,单晶硅发生了较大的塑性变形;随着激光功率密度的增加,单晶硅冲击区的表面质量、残余压应力先提高后下降,说明高温下对单晶硅进行激光冲击处理时激光功率密度存在优化窗口。随着温度、激光功率密度的改变,单晶硅表面质量、残余应力发生了改变,其变化规律反映了单晶硅在激光冲击作用下变形机制的转变。

关键词 激光冲击强化 单晶硅 塑性变形 表面质量 残余应力

引言

单晶硅是一种重要的半导体材料, 它是构 成集成电路(IC)和微型机电系统(MEMS)的 主要材料。然而,未经表面处理的硅材料表现 为脆性,表面裂纹在较低张应力作用下能迅速 扩展, 易发生剥层磨损和脆性断裂, 难以满足 使用要求[1]。因此,有必要通过表面改性技术 来提高单晶硅的耐磨性和疲劳寿命。激光冲击 强化(laser shock peening, LSP)是一种广泛应 用于金属材料的表面改性技术。它利用高功率 密度(~GW/cm²)、短脉冲(~ns)激光诱导的高 幅值(~GPa)冲击波使材料发生塑性变形,并 在冲击表面形成残余压应力、改善微观结构, 从而实现材料强化。研究表明, LSP 能显著提高 金属材料的抗疲劳、抗磨损、抗腐蚀等机械性 能[2-8]。因此,能否利用 LSP 对单晶硅进行强 化处理是一个值得研究的问题。单晶硅在低温 下位错活性极低,但在温度高于850K时位错活 性呈指数提高[9]。国内外对单晶硅在 LSP 作用 下的塑性变形行为开展了初步的研究工作。 Cheng 等人[10-12]采用位错动力学对高温 LSP 下单晶硅的位错行为进行了数值模拟,并在实 验中发现在温度 T=850K、激光功率密度 I=6GW/cm²时,单晶硅发生了塑性变形。然而, 目前对单晶硅 LSP 的研究还很少,对于单晶硅 在激光冲击处理过程的变形机理、LSP对单晶硅 的强化效果仍然有待研究。硅片的表面质量直接影响着 IC、MEMS 器件的性能、成品率以及寿命,且能够从侧面体现硅片的变形特征,其残余应力分布能直接反映出材料塑性变形行为。本文着重研究温度、激光功率密度对单晶硅在 LSP 作用下的表面质量和残余应力的影响,从而对单晶硅在 LSP 作用下的变形行为有更深入的认识。

1 实验方法

1.1 激光冲击实验

激光冲击强化处理的实验装置如图 1 所示。 选用 P 型<100>取向的单晶硅为靶体材料, 硅片 厚 500μm、单面抛光,采用两片硅片作为靶材 以研究冲击应力的衰减及不同幅值应力下硅的 变形行为。在靠上的硅片上面放一层 60μm 厚的 铜箔作为吸收层。铜箔上方为 2mm 厚的石英玻 璃,用作约束层。在靠下的硅片下方放一片石 英玻璃,用于避免 LSP 过程中发生过大的变形 导致靶材破坏。实验中,采用自制的夹持装置 将铜箔、两片石英玻璃与靶材夹紧,采用马弗 炉作为加热器,将靶材加热到一定的温度,然 后采用Q开关Nd: YAG激光器对靶材进行单次 激光冲击处理。加热器的平均升温速率约为 5K/min,在激光冲击后,靶材空冷至室温,由 于靶材的加热速率和冷却速率都较小, 可以忽 略由温度梯度引起的残余应力。激光器所产生

¹⁾ 基金资助项目: 国家自然科学基金(10972228,11002150, 91016025)

²⁾ Email: huangcg@imech.ac.cn

的激光单次脉冲能量 2.4J,激光波长 1064nm,激光能量在时间、空间上均为高斯分布,激光脉冲的半峰宽 FWHM 为 10ns。此外,实验中通过调节靶材与聚焦透镜(焦距为 600mm)的距离改变辐照到靶材上的激光光斑直径,获得不同的激光功率密度 I。

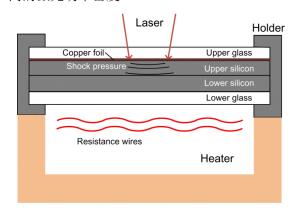


图 1 激光冲击实验示意图

1.2 表面形貌观察

在激光冲击处理后,将冲击后的硅片放入 稀硝酸中浸蚀一段时间,以分离硅片和铜箔, 同时去除残留在硅片表面的铜;然后用丙酮清 洗,得到待观察和测量的试样。采用光学显微 镜观察冲击后单晶硅片的表面形貌。

1.3 残余应力测量

采用拉曼光谱法测量激光冲击后单晶硅片表面的残余应力。显微拉曼光谱仪的型号为 in Via-Reflex,用于激发的激光波长 532nm,聚焦物镜 50X,聚焦后的光斑直径约 3μm。其测量原理是:将入射激光通过显微镜聚焦到样品上,从而可以在不受周围物质干扰的情况下精确地获得样品微区的有关化学成分、晶体结构、分子相互作用及分子取向等各种拉曼光谱信息;当硅晶体受到内应力时,其晶格就会发生形变,散射的拉曼光谱相对于其本征频率会发生频移,通过拉曼频移的变化可计算出硅晶内应力的大小。对于硅晶体的(100)晶面,其拉曼频移的变化与应力之间的关系如下[13]:

$$\Delta\omega = \frac{\lambda_3}{2\omega_0} = \frac{q(s_{11} + s_{12}) + ps_{12}}{2\omega_0} \sigma_{xx}$$
 (1)

其中, $\Delta\omega$ 为拉曼频移的变化; s_{ij} 为硅的柔性张量; p、q 为声子形变潜能; σ_{xx} 为应力, ω_0 为硅晶体的本征频率。

实验中, 硅晶体的 ω₀≈520cm⁻¹, 可以得到

(100) 晶面上内应力和拉曼频移的变化之间的 关系为:

$$\sigma_{xx} \approx -434\Delta\omega$$
 (2)

其中,σ_{xx} 的单位为 MPa,Δω 的单位为 cm⁻¹。 计算结果若为正表示应力为张应力,若为负表 示应力为压应力。

2 实验结果分析

单晶硅的塑性变形主要是通过位错运动来实现的。通过施加高温、外应力,可以促进位错运动。位错运动的基本原理与能垒联系在一起,必须要超过第一类和第二类的 Peierls 潜能才能发生位错运动。首先,当跨越位错运动方向上的能垒时,弯结对产生;然后,每个弯结沿着位错线传播。在单晶硅中,位错速度 v 是温度 T 和施加应力 τ 的函数,其表达式如下[14]:

$$v = v_0 \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^m \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \tag{3}$$

其中, v_0 、 τ_0 为材料相关常数; k_B 为 Boltzma-n常数; 指数 m 通常在 $1\sim2$ 之间,U 是总的激活能。上式表明,位错速度随温度、施加应力的提高而增大,因此,应力和温度对单晶硅的塑性变形行为具有重要影响。从宏观角度来看,在单晶硅的应力-应变曲线中的屈服点 τ_{yield} 与温度、外加应力具有以下关系[15,16]:

$$\tau_{yield} \propto \left(\dot{\gamma} \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right)\right)^{1/(m+2)}$$
(4)

其中, 为剪应变率。从式 (3)、式 (4) 可以看出,单晶硅的塑性变形行为与温度、应变率和施加应力有关,这已经被已有研究所证实。例如,在室温或 T=423K、应变率为 5×10⁻⁵s⁻¹时,在 5GPa 的静水压力作用下单晶硅可以发生塑性变形;而在 T=723K、应变率为 2×10⁻⁶s⁻¹时,在 1.5GPa 的压力作用下单晶硅就可以发生塑性变形[14]。在激光冲击过程中,施加的应力可达 GPa 级,应变率在 10⁶s⁻¹以上,再加上采用的高温条件,在这个过程中单晶硅的变形行为更加复杂,仍然是未知的。由于在每次激光冲击实验中应变率可认为基本相同,下面将给出温度和施加应力(由激光功率密度决定)对单晶硅表面形貌、残余应力的影响,对单晶硅在高温、

超高应变率、高外加应力作用下的变形行为作

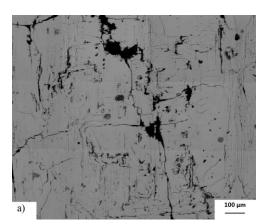
2.1 温度对单晶硅变形行为的影响

2.1.1 表面形貌

图 2 (a)、(b) 分别是 T=300K、T=900K 时,采用功率密度 I=7.8 GW/cm² 的激光进行冲击处理后靠上的单晶硅片的上表面。通过最常用的冲击压力计算模型——Fabbro 模型计算得到此时的冲击压力峰值 P≈4.3GPa。在时,硅片冲击区的表面产生了几条主裂纹,主裂纹较长,基本贯穿了冲击区,说明尽管此时的外加应力高达 4.3GPa,单晶硅仍表现为脆性。由于单晶硅最易裂开方向为<110>向,而位于(100)面的单晶硅片的<110>方向族为矩形,因此在冲击

出描述。

压力的加载下,硅片的(100)晶面产生的主裂纹相互垂直。当 T=900K 时,硅片冲击区的表面虽然也有裂纹产生,但是裂纹的尺寸发生了很大变化:大量细小的裂纹取代了室温(T=300K)时的主裂纹。这表明在 T=900K、I=7.8 GW/cm²下进行激光冲击处理时,单晶硅表现出了韧性。可见,在高温下,单晶硅的位错活性提高,塑性变形能力提高,激光冲击后的表面质量提高。与室温下进行激光冲击处理不同,在高温下冲击时,硅片先发生塑性变形,随后为了吸收剩余的冲击能量产生了许多小裂纹。



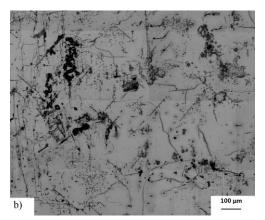


图 2 不同温度下激光冲击后靠上硅片的表面形貌(激光功率密度 I=7.8GW/cm²)

(a) T=300K; (b) T=900K

2.1.2 残余应力

在 LSP 实验中发现当温度较低时,单晶硅 的表面质量很差, 当温度高于 770K 时, 在一定 的激光功率密度下可以获得表面质量较好的单 晶硅片。由于表面质量是利用 LSP 强化单晶硅 的前提,实验中仅选取表面质量较好的单晶硅 片进行残余应力测量。图 3 是 T=770K、I=7.8 GW/cm² 条件下进行激光冲击后靠上的硅片的 上表面的残余应力分布图。其残余压应力的最 大值约 600MPa,证明单晶硅在高温 LSP 处理过 程中发生了较大的塑性变形,产生了可观的残 余压应力,这意味着 LSP 具有强化硅的潜力。 由于激光功率密度在空间上呈高斯分布, 相应 地,产生的残余压应力随着距冲击区中心距离 的增大而减小。此外, 残余应力的最大值不是 在冲击区的中心, 这是由于冲击区发生了较大 的塑性变形, 部分冲击区边沿发生断裂, 导致 残余压应力被释放了的缘故。

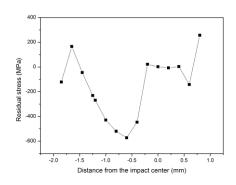


图 3 靠上硅片表面的残余应力分布 (I=7.8GW/cm², T=770K)

2.2 激光功率密度对单晶硅变形行为的影响

2.2.1 表面形貌

为了提高单晶硅的塑性变形能力, 在较高

的温度下进行激光冲击实验。在 T=1000K 时, 分别采用激光功率密度 I=4.5GW/cm²、6.4 GW/cm²、12.6GW/cm²的激光对单晶硅进行冲 击处理(冲击压力峰值分别为 3.3GPa、3.9GPa、 5.5GPa),并观察靠下硅片的上表面(见图 4)。 对比图 3 和图 4, 靠下硅片的表面质量比靠上硅 片的要好得多,这是由于所施加的压应力和冲 量衰减的缘故。也就是说,靠上的硅片受到很 高的应力和冲量导致需要形成大量裂纹将剩余 的冲击能量转化为断裂能:冲击波传播经过靠 上硅片时, 部分冲击能量转变为靠上硅片的塑 性应变能和断裂能, 因而靠下硅片受到的压应 力和冲量要比靠上硅片的低,需要吸收的剩余 冲击能量较少,表面质量较好。值得注意的是, 尽管在 T=1000K 时进行激光冲击后靠下硅片的 表面也产生了一些裂纹, 但是这些裂纹的形态 与 T=300K 时冲击后硅片表面(图 2 (a))的裂 纹形态不同, 高温下产生的裂纹较短、较细。

另一方面,已有研究中发现在 T=973K 时准静态 加载的条件下, 硅发生塑性变形的剪应力在 100MPa 周围[14,16]。因此,推断在 T=1000K 时 进行的 LSP 实验中,所施加的应力足够高,使 得硅发生了塑性变形甚至产生裂纹, 这也是靠 下硅片表面存在或多或少的裂纹的原因。当激 光功率密度 I=4.5GW/cm²时(图 4 (a)), 可以 看到在冲击区内存在一些较大的裂纹, 而当 I=6.4GW/cm² 时(图 4(b)),并未出现这种较 大的裂纹,这说明随着激光功率密度的升高, 硅的塑性变形能量提高,且能抵消较多的冲击 能量,因而表面质量提高。但是,当激光功率 密度 I=12.6 GW/cm²时(图 4 (c)), 硅的表面 质量反而变差,局部区域有缺损破坏,这是由 于单晶硅的塑性变形能力是有限的, 当施加过 高的压应力和冲量时,过多的剩余冲击能量会 使硅的局部区域发生严重破坏。

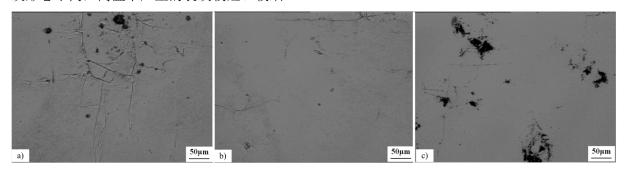


图 4 不同激光功率密度下激光冲击后靠下硅片的表面形貌(T=1000K) (a) I= 4.5 GW/cm²; (b) I=6.4 GW/cm²; (c) 12.6 GW/cm²

2.2.2 残余应力

图 5 是 T=1000K 时不同激光功率密度冲击后靠下硅片(即图 4 中的三片硅)的表面残余应力测量结果。首先,可以看到靠下硅片的残余压应力最大值约 175MPa,比靠上硅片的残余压应力最大值 600MPa 小得多。这是因为冲击波传播经过靠上硅片时,冲击能量被迅速地消耗转换为塑性应变能和断裂能,使得施加到靠下硅片的压应力减小,最后形成的残余压应力减小。另外,在三个不同激光功率密度冲击后的硅片中,当激光功率密度 I=6.4GW/cm² 时,残余压应力最大,且分布最合理——与激光功率密度的高斯空间分布一致,残余压应力随着距冲击中心的距离增大而减小;在冲击区边缘由于横向挤出效应产生了 50MPa 的拉应力。这与

表面形貌的观察结果是对应的:随着激光功率密度的提高,硅的塑性变形能力增强,发生了较大的塑性变形,且剩余的冲击能量较少、产生的裂纹少、表面质量较好,因而硅片表面的残余压应力增大;当激光功率密度过高时,由于硅的塑性变形能力有限,在发生塑性变形达到饱和后剩余了过多的冲击能量,最终造成硅片局部严重破坏,残余应力释放。可见,在单晶硅的高温 LSP 实验中,激光功率密度存在一个优化窗口。

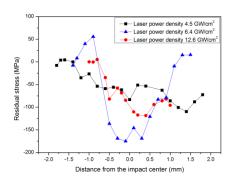


图 5 不同激光功率密度下激光冲击后靠下硅 片的残余应力(T=1000K)

3 结论

- (1)随着温度的升高,单晶硅的塑性变形能力增强,激光冲击后硅片的表面质量提高。在高温下对单晶硅进行激光冲击强化处理,能在硅片表面形成几百兆帕的残余压应力,说明高温 LSP 是一种潜在的提高半导体材料力学性能特别是疲劳寿命的方法。
- (2) 在高温 LSP 处理中,随着激光功率密度的提高,单晶硅的表面质量先变好后变差,残余压应力先增大后减小。因此,在单晶硅的高温 LSP 处理中,激光功率密度存在一个优化窗口。
- (3) 高温下,激光冲击后硅片表面仍然存在或多或少的裂纹,可能是由于在高温下,LSP中常用的冲击压力(GPa级)相比于硅片发生塑性变形所需应力过高。

高温激光冲击强化过程中,应变率(~10⁶s⁻¹)、载荷(~GPa)要比单晶硅的常用处理工艺高得多,且相关的研究很有限,因此,为了对高温 LSP 作用下单晶硅的变形行为、变形机理有更深入的认识,仍然需要开展更多相关的研究工作。

参考文献

- [1] Gatzen HH, Beck M. Investigations on the friction force anisotropy of the silicon lattice. Wear, 2003, 254: 1122-1126.
- [2] Montross CS, Wei T, Ye L, Clark G and Mai YW. Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a

- review. International Journal of Fatigue, 2002, 24(10): 1021-1036.
- [3] Clauer AH and Lahrman DF. Laser shock processing as a surface enhancement process. Key Engineering Materials, 2001, 197: 121-144.
- [4] Nikitin I, Scholtes B, Maier HJ and Altenberger I. High temperature fatigue behavior and residual stress stability of laser-shock peened and deep rolled austenitic steel AISI 304. Scripta Materialia, 2004, 50: 1345–1350.
- [5] 张永康, 陈菊芳, 许仁军. AM50 镁合金激光冲击强化实验研究. 中国激光, 2008, 35(7): 1068-1072.
- [6] Liu Q, Yang C, Ding K, Barter S and Lin Y. The effect of laser power density on the fatigue life of laser-shock-peened 7050 aluminium alloy. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2007, 30(11): 1110-1124.
- [7] 钟俊伟, 鲁金忠, 罗开玉 等. AISI 8620 合金钢 激光冲击强化层摩擦学特性.中国激光, 2012, 39(1): 0103001.
- [8] Peyre P, Berthe L, Scherpereel X and Fabbro R. Laser-shock processing of aluminium-coated 55C1 steel in water-confinement regime, characterization and application to high-cycle fatigue behavior. Journal of materials science, 1998, 33(6): 1421-1429.
- [9] Cai W, Bulatov VV, Justo JF, Argon AS and Yip S. Intrinsic mobility of a dissociated dislocation in silicon. Phys. Rev. Lett., 2000, 84(15), 3346–3349.
- [10] Cheng GJ, Cai M, Pirzada D, Guinel MJF and Norton MG. Plastic deformation in silicon crystal induced by heat-assisted laser shock peening. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2008, 130: 011008.
- [11] Cheng GJ and Shehadeh MA. Dislocation behavior in silicon crystal induced by laser shock peening: a multiscale simulation approach. Scripta Materialia, 2005, 53: 1013–1018.
- [12] Cheng GJ and Shehadeh MA. Multiscale dislocation dynamics analyses of laser shock peening in silicon single crystals. International Journal of Plasticity, 2006, 22: 2171–2194.
- [13] Wolf ID. Stress measurements in Si microelectronics devices using Raman spectroscopy. J. Raman Spectrosc., 1999, 30: 877, 883
- [14] Hirth JP and Kubin L. Dislocations in Solids. Netherlands: North-Holland, 2010.
- [15] Alexander H and Hassen P. Dislocations and plastic flow in the diamond structure. Solid St. Phys., 1968, 22: 27-158.
- [16] Moulin A, Condat M and Kubin LP. Mesoscale modeling of the yield point properties of silicon crystals. Acta mater., 1999, 47(10): 2879-2888.

STUDY ON SINGLE CRYSTAL SILICON TREATED BY LASER SHOCK PEENING

Liu Yuanxun Wu Xianqian Wang Xi Huang Chenguang
(Key Laboratory for Hydrodynamics and Ocean Engineering, Institute of Mechanics, C A S, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190,
China)

Abstract P-type single crystal silicon in <100> orientation was heated to a high temperature and treated by laser shock peening (LSP). The surface morphology of shocked silicon was observed using optical microscopy. The residual stress on the surface of shocked silicon was measured using microscopic Raman spectrometer. The result shows cracks on the shocked silicon surface became smaller and the surface integrity became better while the temperature increased. Residual compressive stresses with magnitude of a few hundreds of MPa were introduced in the surface layer of silicon after LSP at high temperature, which means the silicon has experienced large plastic deformation. As the laser power intensity increased, the surface integrity became better and the residual compressive stress increased firstly, then the surface integrity became worse and the residual compressive stress decreased. Thus, there is an optimized laser intensity window in LSP for silicon. The surface integrity and the residual stress varied with the temperature and the laser power intensity, reflecting the transformation of deformation mechanism of silicon in LSP.

Keywords laser shock peening, single crystal silicon, plastic deformation, surface integrity, residual stress.