

압입법에 의한 실리콘의 상전이

김성순 · 이홍림[†]

연세대학교 세라믹공학과
(2002년 10월 9일 접수; 2002년 12월 11일 승인)

Phase Transformation of Silicon by Indentation

Sung-Soon Kim and Hong-Lim Lee[†]

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received October 9, 2002; Accepted December 11, 2002)

초 록

실리콘의 고압상을 연구하는 수단으로 압입 방법을 사용하였다. 실험에는 (100)과 (111) 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며 하중유지 시간과 하중인가 속도에 따른 잔류상의 변화를 연구하였다. 압입 후의 상분석에는 Raman spectroscopy를 사용하였다. 하중 유지 시간의 실험결과 (111) 시편에서는 하중 유지 시간이 길어질수록 소성변형이 진행되어 고압상인 Si-III와 Si-XII는 결정구조를 유지하지 못하고 사라지고 대신 a-Si가 관찰되었다. 하중 인가 속도 실험 결과 하중 인가 속도가 0.1 mm/min일 경우 모든 시편의 force/displacement 곡선에서 pop-in을 관찰할 수 있었다. Raman peak 분석 결과 이들 시편에서는 상전이가 관찰되었다. 5 mm/min의 하중인가 속도의 경우 (111) 시편에서는 급격한 변형의 증가 부분이 관찰되었으나 (100) 시편의 경우 관찰되지 않았다. 하중인가 속도가 느릴 경우 상전이 양상이 뚜렷하게 나타났으며 반대의 경우 상전이는 소량 관찰되거나 관찰되지 않았다. 이것은 하중인가속도가 상전이 영역의 부피에 영향을 주기 때문이라 판단된다.

ABSTRACT

Indentation was used to analyze high pressure phases of silicon. Phase transformations on both loading time and loading rate were studied. Micro-Raman spectroscopy was used to observe the indentation-induced transformations. As the loading time increased, Si-III and Si-XII disappeared and only a-Si was observed in (111) samples. As the loading time increased, the residual stress was removed by creation of cracks or dislocations. At 0.1 mm/min loading rate, "pop-in" was observed in force/displacement curves of all samples. Raman shifts showed that phase transformations occurred in all samples with "pop-in". At 5 mm/min loading rate, "pop-in" was observed in force/displacement curve of (111) sample, but "pop-in" was not observed in force/displacement curve of (100) sample. This result indicates that the loading rate affects the volume of phase transformation in silicon.

Key words : Indentation, Holding time, Loading rate, Pop-in

1. 서 론

실리콘 웨이퍼는 전기 소자 분야에 다양하게 적용되고 있다. 그러나 device rule의 강화로 인해 모든 전기 소자 부품의 첫 출발단계인 실리콘 웨이퍼의 고품질이 요구되고 있다. 여기서 말하는 고품질이란 높은 평탄도와 잔류 응력이 없는 상태를 의미한다. 이러한 고품질의 실리콘을 얻기 위해서는 많은 공정단계를 필요로 한다. 이러한 공정단계는 결국 실리콘의 단가 상승을 주도 하고 있다. 따라서 생산 단가를 낮추면서 우수한 품질의 실리콘 웨이퍼를 얻기위한 노력의 일환으로 실리콘의 고압하에서의

상전이를 이용한 연성가공에 대한 연구가 행해지고 있다. 보통의 세라믹에 대한 기계적 가공의 경우 미세균열의 발생과 박리를 막을 수 없다. 이것은 세라믹스가 강한 공유 결합과 이온결합을 하고 있기 때문에 금속에서 발생하는 전위나 슬립이 발생하기 힘들기 때문이다. 그러나 실리콘의 경우 높은 압력(10-13 GPa)하에서 β -Sn 구조라고 불리는 금속상인 Si-II 상이 관찰되고 있다.¹⁾ 실제 공정중의 가공 변수에 실리콘의 금속 상전이 조건을 찾아 대입하여 사용한다면 우수한 품질의 실리콘 웨이퍼를 생산할 수 있을 것이다. 그러나 현재 이 금속상의 직접적인 관찰은 되어지고 있지 않다. 다만 압입 실험 시의 전기저항의 감소와 압입 후 압흔의 상분석을 통해 Si-II 상의 존재를 간접적으로 확인하고 있다. 압입은 국부적인 높은 응력 상태를 손쉽게 만들 수 있다는 장점 때문에 실리콘 고압상의 연구에 많이 이용되어 왔다. 압입 방법에 의해 생성된

[†]Corresponding author : Hong-Lim Lee
E-mail : htm@yonsei.ac.kr
Tel : +82-2-2123-2849 Fax : +82-2-365-5882

영역의 잔류상들은 몇 가지 실험 변수에 의해 영향을 받는다. Loading rate, unloading rate 그리고 indenter tip의 형상에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.^{2,3)}

본 연구에서는 rockwell diamond tip을 이용하여 하중유지 시간과 하중인가속도를 변화시켜 가면서 (100)과 (111) 실리콘 웨이퍼 표면에 상전이 영역을 만들었다. 이들 상전이 영역에 대하여 Raman spectroscopy를 이용한 분석을 통하여 하중유지 시간과 하중인가 속도가 실리콘의 상전이에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

(100)과 (111) 시편은 p-type Cz 실리콘 웨이퍼(MEMC Korea)로부터 10×30 mm 크기의 직사각형 모양으로 준비하였다. 압입에 사용한 diamond tip의 지름은 20 μm였다. 하중유지시간 실험에서는 5, 10, 20 및 30 s를 선택하였다. 이때 indenter(1900-2000, Buehler, USA)의 하중인가 속도는 100 μm/s였으며, 최대하중은 50 N이었다.

하중인가속도 실험에는 자체 제작한 치구를 이용하여 만능시험기(H10K-C, Hounsfield Test Equipment, U.K.)에서 행하였다. 실험에 채택한 하중인가속도는 0.1 mm/min 및 5 mm/min이었으며 최대하중은 50 N이었다.

상분석에 이용한 Raman spectroscopy는 Jobin Yvon Spex T64000(France)를 사용하였다. 레이저소스는 514.532 nm의 단파장을 갖는 Ar 이온레이저를 사용하였다. 분석 영역은 2 μm였으며 실리콘의 결정질과 비정질 특성 peak 이 관찰되는 200-600 cm⁻¹ 영역에 대하여 관찰하였다. 각 시편에 대하여 최대하중이 작용하는 압흔의 중심 부근에 대하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하중유지시간의 영향

최대하중에서의 하중 유지시간이 실리콘의 상전이에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. (100)과 (111) 시편에 대한 하중 유지시간에 따른 압흔 중심에서의 Raman shift를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)를 통해 알 수 있듯이 (111) 시편에 대하여 5와 10 s의 하중 유지시간에서는 a-Si, Si-III와 Si-XII가 관찰되었다. Si-XII는 2 GPa 이상의 압력에서 안정한 상으로 알려져 있다.⁴⁾ Si-XII의 존재는 매우 높은 국부적인 압력이 시편의 표면에 작용하고 있음을 나타낸다. 그러나 20과 30 s의 하중 유지 시간에서는 이들 고압상은 관찰되지 않고 a-Si만이 관찰되었다. 이것은 하중유지 시간이 길어질수록 표면의 잔류응력이 해소되고 있음을 보여준다. 즉 하중유지시간이 길어질수록 균열, 전위의 생성과 이동 등의 소성변형에 의해 잔류응력의 해소가 일어나기 때문에 20과 30 s의 하중유지 시간에서는

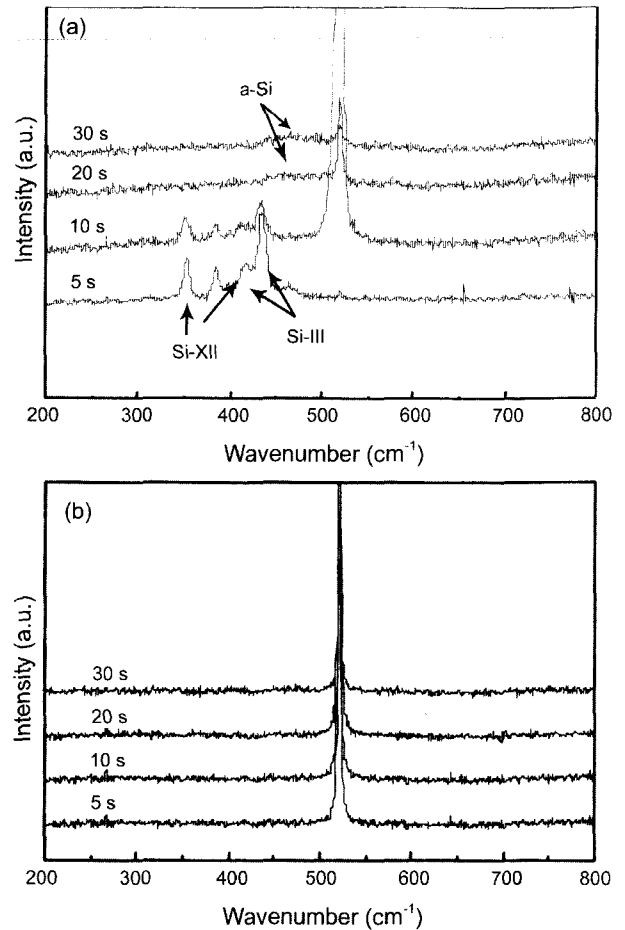


Fig. 1. (a) Raman spectra for the indented (111) samples according to the holding time, (b) Raman spectra for the indented (100) samples according to the holding time.

Si-III과 Si-XII가 관찰되지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 1(b)에서 볼 수 있듯이 (100) 시편에 대한 Raman shift에서는 Si-I 이외의 상은 관찰되지 않았다. (100) 시편의 경우에서 이러한 관찰결과가 나타난 원인은 실험에서 채택한 하중인가 속도에 의한 것으로 보인다. 이것은 하중유지 실험 이후 행한 하중인가 속도 실험의 결과로부터 증명될 수 있다. 다음절의 결과에 의하면 (100) 시편의 경우 하중 인가 속도가 빠를수록 (111) 시편에 비해 탄성적으로 거동함을 관찰하였다. 상전이는 재료의 비가역적인 소성변형이므로 탄성거동이 지배적인 빠른 하중인가 속도로 행한 본 실험에서는 관찰할 수 있을 정도의 상전이 영역이 만들어지지 않았다고 생각된다.

3.2. 하중인가속도의 영향

하중인가속도에 따른 실리콘의 상전이에 미치는 영향을 알아보기 위하여 0.1 mm/min과 5 mm/min의 하중속도를 이용하여 (100)과 (111) 시편의 force/displacement 곡선

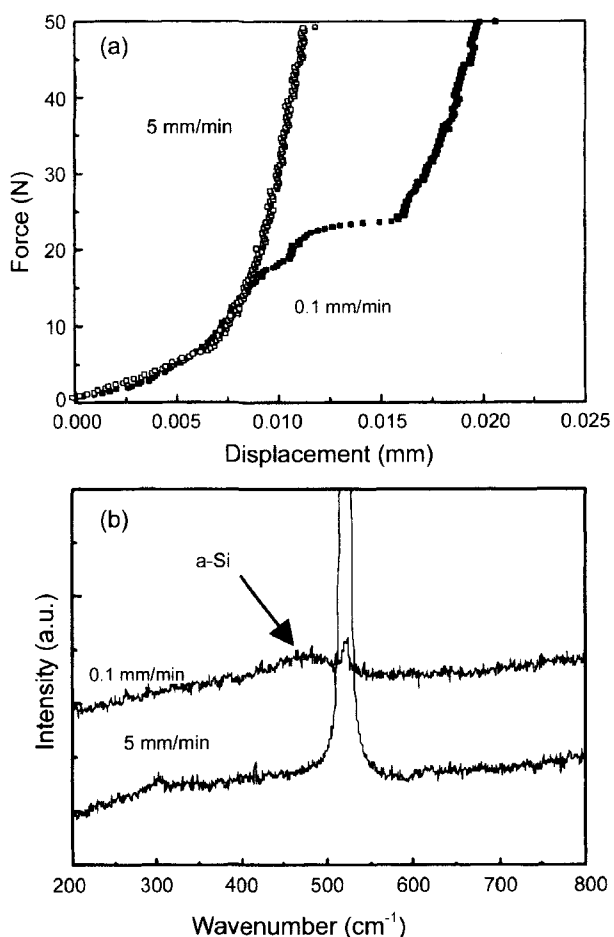


Fig. 2. (a) Force/displacement curve for (100) samples with different loading rates, (b) Raman shifts for the indented (100) samples with different loading rates.

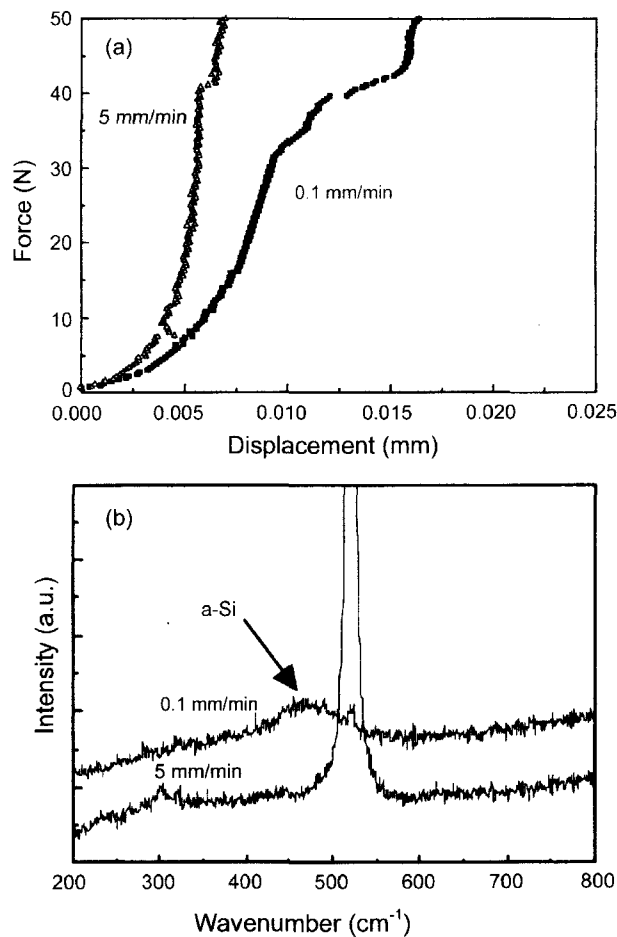


Fig. 3. (a) Force/displacement curve for (111) samples with different loading rates, (b) Raman shifts for the indented (111) samples with different loading rates.

을 얻고 압흔에 대한 Raman peak 분석을 통해 하중인가 속도가 실리콘의 상전이에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

Fig. 2에 (100) 시편에 대하여 0.1 mm/min과 5 mm/min에서의 force/displacement 곡선과 Raman shift를 나타내었다. 하중인가속도 0.1 mm/min에 대한 force/displacement의 곡선에서는 20–25 N의 범위에서 급격하게 변형이 증가하는 부분이 관찰되었다. 그러나 5 mm/min의 경우 이러한 부분은 관찰되지 않았다. 급격한 변형의 증가가 관찰되지 않은 5 mm/min의 시편에 대해서는 어떠한 상전이 양상도 찾을 수 없었다. 압입시 loading 중에 나타나는 이러한 급격한 변형의 증가부분을 “pop-in”이라 한다. 실리콘의 경우 “pop-in”은 고압에 의해 Si-I이 metallic phase인 Si-II로 상전이가 하는 순간에 발생한다고 보고되어 있다.⁵⁾ “pop-in”이 관찰된 0.1 mm/min의 시편의 Raman shift에서는 압입 후 Si-I 대신 a-Si가 주상으로 관찰되었다.

Fig. 3에 (111) 시편에 대한 force/displacement 곡선을

나타내었다. (111) 시편의 경우 2가지 하중인가속도에서 “pop-in”이 관찰되었다. “pop-in” 현상이 관찰되는 시점은 Fig. 2의 (100) 시편에 비하여 좀더 높은 하중에서 관찰되었다. 0.1 mm/min의 하중속도로 압입한 시편의 경우 (100) 시편과 마찬가지로 압입 후 a-Si상이 주상으로 관찰되었다. 5 mm/min의 경우 소량의 a-Si를 관찰할 수 있었다. 앞 절의 경우 (111) 시편에 대하여 Si-XII나 Si-III를 관찰할 수 있었으나 loading rate만을 변수로 하여 실험하였을 경우 이들을 관찰할 수 없었다. Loading rate만을 조절한 경우 하중 유지 시간의 영향을 배제하기 위하여 목표하중에 도달하는 즉시 인가하중을 제거하였다. 이것으로 인하여 fast unloading 효과가 발생하여 a-Si만이 나타난 것으로 보인다.⁶⁾

하중 유지 시간의 영향과는 달리 하중인가 속도의 영향은 (111) 시편과 (100) 시편의 경우 모두에 대하여 뚜렷한 경향성을 찾을 수 있었다. 하중인가 속도가 느릴 경우 상전이 양상이 뚜렷하게 나타났으며 반대의 경우 상

전이 는 소량 관찰되거나 관찰되지 않았다. 이것은 하중인가 속도가 상전이 영역의 부피에 영향을 주기 때문이라 판단된다. 하중인가 속도가 느릴수록 상전이 영역의 부피가 증가하고 하중인가 속도가 빨라질수록 상전이 영역의 부피는 감소한다. 이러한 이유로 하중인가 속도가 느릴 경우가 빠를 경우에 비하여 “pop-in”이 뚜렷하게 관찰되었다.

4. 결 론

하중유지 시간과 하중인가 속도가 실리콘의 상전이에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

하중유지 시간의 실험에서는 비교적 짧은 하중 유지 시간(5, 10 s)의 시편에서는 Si-III와 Si-XII를 관찰할 있었다. 하중유지시간이 길어질수록 균열, 전위의 생성과 이동 등의 소성변형에 의해 잔류응력의 해소가 일어나기 높은 잔류응력을 요구하는 Si-XII와 Si-III는 긴 하중유지 시간(20, 30 s)에서는 관찰되지 않았다.

하중인가 속도의 영향을 분석하기 위하여 0.1과 5 mm/min를 채택하였다. 느린 하중인가 속도(0.1 mm/min)의 시편의 경우 “pop-in”현상이 (111)과(100) 시편의 force/displacement 곡선 상에서 관찰되었다. Raman 분석을 통해 상전이가 일어남을 관찰하였다.

매우 빠른 하중 인가 속도 (5 mm/min)의 시편의 경우 (111)시편만이 “pop-in” 현상을 나타내었다. 매우 적은 양의 a-Si가 (111) 시편의 경우 관찰되었고, (100)시편의 경우 어떠한 상전이의 흔적도 찾을 수 없었다. 하중인가 속도가 느릴 경우 상전이 양상이 뚜렷하게 나타났으며 반대의 경우 상전이는 소량 관찰되거나 관찰되지 않았다. 이것은 하중인가속도가 상전이 영역의 부피에 영향을 주기 때문이라 판단된다. 하중인가 속도가 느릴수록 상전이 영역의 부피가 증가하고 하중인가 속도가 빨라질수록 상

전이 영역의 부피는 감소한다. 이러한 이유로 하중인가 속도가 느릴 경우가 빠를 경우에 비하여 “pop-in”이 뚜렷하게 관찰된 것으로 보인다.

감사의 글

이 논문은 2001년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2001-015-SP0914).

REFERENCES

1. D. R. Clarke, M. C. Kroll, P. D. Kirchner and R. F. Cook, “Amorphization and Conductivity of Silicon and Germanium Induced by Indentation,” *Phys. Rev. Lett.*, **60** [21] 2156-59 (1988).
2. J. E. Bradby, J. S. Williams and J. Wong-Leung, “Mechanical Deformation in Silicon by Indentation,” *J. Mater. Res.*, **16** [5] 1500-07 (2001).
3. A. Kailer, Y. Gogotsi and K. G. Nickel, “Phase Transformations of Silicon Caused by Contact Loading,” *J. Appl. Phys.*, **81** [7] 3057-63 (1997).
4. Y. Gogotsi, C. Baek and F. Kirscht, “Raman Microscopy Study of Processing-induced Phase Transformations and Residual Stress in Silicon,” *Semicond. Sci. Technol.*, **14** 936-44 (1999).
5. V. Domnich and Y. Gogotsi, “Effect of Phase Transformations on the Shape of the Unloading Curve in the Nanoindentation of Silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, **76** [16] 2214-16 (2000).
6. J. E. Bradby, J. S. Williams, J. Wong-Leung, M. V. Swain and P. Munroe, “Transmission Electron Microscopy Observation of Deformation Microstructure Under Spherical Indentation in Silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, **77** [23] 3749-51 (2000).