

단결정 실리콘 웨이퍼의 내마모성 및 내식성 향상을 관한 연구

우르마노프 바흐티요르¹ · 노준석¹ · 편영식² · 아마노프 아웨즈한^{3*}

¹선문대학교 대학원 기계공학과 석사과정생

²선문대학교 기계공학과 교수

³선문대학교 기계공학과 조교수

Enhancement of Wear and Corrosion Resistances of Monocrystalline Silicon Wafer

B. Urmanov¹, J.S. Ro¹, Y.S. Pyun² and A. Amanov^{3*}

¹M.Sc Student, Graduate School, Dept. of Mechanical Engineering, Sun Moon University

²Professor, Dept. of Mechanical Engineering, Sun Moon University

³Assistant Professor, Dept. of Mechanical Engineering, Sun Moon University

(Received April 29, 2019 ; Revised May 30, 2019 ; Accepted June 7, 2019)

Abstract – The primary objective of this study is to treat a monocrystalline silicon (Si) wafer having a thickness of 279 μm by employing the ultrasonic nanocrystal surface modification (UNSM) technology for improving the efficiency and service life of nano-electromechanical systems (NEMSs) and micro-electromechanical systems (MEMSs) by enhancing of wear and corrosion resistances. The wear and corrosion resistances of the Si wafer were systematically investigated before and after UNSM treatment, wherein abrasive, oxidative and spalling wear mechanisms were applied to the as-received and subsequently UNSM-treated Si wafer. Compared to the as-received state, the wear and corrosion resistances of the UNSM-treated Si wafer are found to be enhanced by about 23% and 14%, respectively. The enhancement in wear and corrosion resistances after UNSM treatment may be attributed to grain size refinement (confirmed by Raman spectroscopy) and modified surface integrity. Furthermore, it is observed that the Raman intensity reduced significantly after UNSM treatment, whereas neither the Raman shift nor new phases were found on the surface of the UNSM-treated Si wafer. In addition, the friction coefficient values of the as-received and UNSM-treated Si wafers are found to be about 0.54 and 0.39, respectively. Hence, UNSM technology can be effectively incorporated as an alternative mechanical surface treatment for NEMSs and MEMSs comprising Si wafers.

Keywords – silicon wafer (실리콘 웨이퍼), friction and wear behavior (마찰마모 거동), corrosion (부식), ultrasonic nanocrystal surface modification technology (초음파나노표면개질기술)

1. 서 론

실리콘 (Si) 웨이퍼는 우수한 기계적, 열적, 전기적 및 광학적 특성을 가지고 있기 때문에 nano-electromechanical systems (NEMSs) and micro-electromechanical systems

(MEMSs) 분야에 주로 응용되고 있다[1]. 그러나 NEMSs and MEMSs의 열악한 마찰 특성과 관련하여 Si 웨이퍼는 다양한 문제점을 가지고 있다. NEMSs and MEMSs의 내마모성을 높이기 위한 연구가 진행되고 있지만 아직 해결되지 않은 문제가 여전히 남아 있다[2]. Si 웨이퍼의 가공으로 인한 표면 결함은 Si 웨이퍼의 표면 특성을 저하시킬 수 있다[3]. Si 웨이퍼의 내마모성은 표면 거칠기, 표면 경도 등 NEMSs and MEMSs의 성능과 신뢰성을 제어 할 수 있는 표면 품질에 달려 있다[4].

*Corresponding author: avaz2662@sunmoon.ac.kr

Tel: +82-41-530-2892, Fax.: +82-41-530-8018

<http://orcid.org/0000-0002-8695-7430>

© 2019, Korean Tribology Society

NEMSs and MEMSs용 Si 웨이퍼의 내마모성과 내식성을 향상시키기 위해 유기 코팅 증착을 포함한 표면 텍스처링/패터닝의 다양한 기술이 적용되었다[5]. 표면개질 기술을 통한 표면 텍스처링/패터닝의 제조 비용은 아주 높기 때문에 저비용 및 고품질의 대체 생산 방식을 지속적으로 찾을 필요가 있다. 그러나 얇은 두께와 취성으로 인해 Si 웨이퍼에 적용할 수 있는 기계적 표면개질 기술이 현재까지 개발되지 않았다.

본 연구에서는 Si 웨이퍼에 초음파나노표면개질 기술 (ultrasonic nanocrystal surface modification; UNSM)을 적용하였다. UNSM 기술은 고강도, 높은 또는 낮은 표면 거칠기를 제공하는 강소성 변형 (severe plastic deformation, SPD)을 도입하여 텍스처링/패터닝을 형성하는 cold-forging 공정이다. 최근에 Si 웨이퍼에 UNSM 기술을 적용하여 표면경도를 증가시키고 내마모성을 향상시켰다[6]. 그러나 UNSM 처리 전후의 Si 웨이퍼의 포괄적인 내마모성 메커니즘은 제한적이었으므로 UNSM 처리 전후의 Si 웨이퍼의 표면 특성, 표면 에너지, 내마모성 및 내식성에 미치는 영향을 체계적으로 연구하여 자세히 논의하였다.

본 연구의 주요 목적은 Si 웨이퍼의 마찰계수, 내마모성과 내식성을 개선시키기 위하여 UNSM 기술을 적용하여 그 효과를 평가하고 산업으로 이행할 가능성을 평가하는 것이다. 최종적으로는 기계적 에너지를 활용하는 표면개질기술을 적용하여 Si 웨이퍼의 표면조직개선과 거칠기를 향상시켜 빛의 흡수율을 증가시키고 동시에 표면층의 구조를 비결정질이나 나노구조로 개질하여 광전 자효율을 증가시킴으로써, Si 웨이퍼로 생산된 NEMSs and MEMSs의 성능과 신뢰성을 향상시키는 것이 목표이다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 시편 준비

본 연구에서는 WaferPro Co., Ltd. (CA, USA)에서 구입 한 단결정 Si 웨이퍼 (100)를 시편으로 사용 하였다. 치수는 $50.8 \times 50.8 \times 0.279 \text{ mm}^3$ 이다. 정제된 Si는 용융된 액체로 가열되고 작은 고체 실리콘 조각을 그 위에 놓는다. 실리콘이 용융물로부터 천천히 당겨지면 액체는 냉각되어 단결정 잉곳을 형성하게 되고, 이를 일련의 기계를 통해 가공하여 매끄럽고 거울처럼 광택을 내는 웨이퍼를 얻을 수 있다[7].

2-2. 초음파나노표면개질 (UNSM) 기술

본 연구에서는 표면거칠기 감소 및 강도 증가를 통해

NEMSs and MEMSs의 성능을 향상시키기 위해서, Table 1과 같이 Si 웨이퍼의 UNSM 처리 조건을 선정하였고, UNSM 처리시 오일/공기 분무는 수행되지 않았다. UNSM 기술은 초음파 진동에너지를 응용하여 아주 큰 정적 및 동적 하중이 부가된 볼로써 1초에 2만번 이상의 타격 (1천 ~10만회/mm² 정도)을 금속표면에 주어, SPD를 소재에 발생시켜 이로 인해 표층부의 조직을 나노결정 조직으로 개질함과 동시에 아주 크고 깊은 압축잔류응력 등을 부가하는 한국의 특허 기술이다 [8]. Fig. 1은 UNSM 기술의 개요와 기대되는 효과에 관한 개괄도이다. UNSM 처리된 Si 웨이퍼의 모습과 단면 현미경 사진은 Fig. 2과 같다.

2-3. 마찰 및 마모 시험

UNSM 처리 전후의 Si 웨이퍼의 왕복마찰 및 마모 시험은 ball-on-disk 장치 “(CSM Instruments, Switzerland, now Anton Paar (Austria))”를 사용하여 dry 상태에 수행하였고, 시험 조건은 Table 2와 같다. 마모 트랙의 횡단면 프로파일은 마모 볼륨을 정량화하기 위해 세 가지 다른 지점에서 측정되었다. 직경 5.0 mm의 Si₃N₄ 볼을 반

Table 1. UNSM treatment parameters

Freq., kHz	Ampl., μm	Load, N	Speed, mm/min	Feed, mm
20	10	2.4	1000	0.03

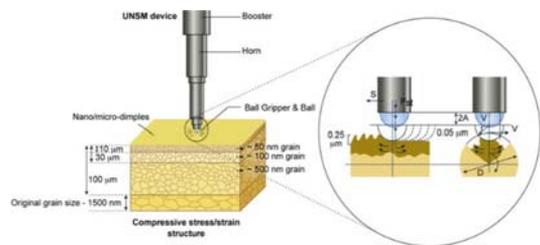


Fig. 1. Schematic view of a UNSM technology.

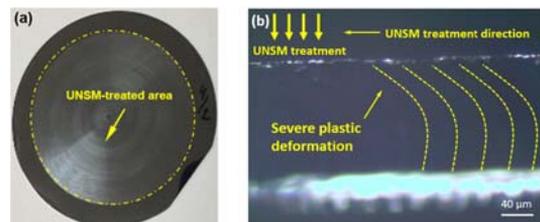


Fig. 2. A photography of the UNSM-treated Si wafer (a) and its cross-sectional OM image (b).

Table 2. Friction and wear test conditions

Normal load, N	Speed, cm/s	Stroke, mm	Time, min
10	2.51	2	60

대면으로 사용하였다. 특정 마모율과 해당 표준 편차는 정상 부하에 비해 마모 볼륨 손실의 비율에 총 왕복 슬라이딩 거리를 곱한 값으로 정량화되었다.

2-4. 부식 시험

동전위분극 시험은 Fig. 3과 같은 부식 시험기로 Table 3과 같은 조건으로 수행하였다. UNSM 처리 후 Si 웨이퍼를 초음파 욕조를 사용하여 10분 동안 아세톤 (CH₃)₂CO 및 석유 벤젠 (C₆H₆) 혼합물 (비율 1:1)로 세척 하였다.

2-5. 측정 조건

UNSM 처리 전후의 Si 웨이퍼의 표면 거칠기는 레이저 표면 현미경 (laser scanning microscope, LSM: Keyence, VK-X100K, Japan)을 사용하여 측정 하였다. 표면 경도는 300 gf의 하중과 10초의 체류 시간에서 마이크로 비커스 경도기 (EVK-3, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 측정되었다.

Si 웨이퍼의 결정성은 532 nm의 여기 파장을 갖는 Ar 녹색 레이저가 장착 된 라만 분광법 (LabRam HR, Horiba, Japan)을 사용하여 측정하였다. UNSM 처리 전후의 Si

Table 3. Potentiodynamic polarization test conditions.

Solution	Scan rate, mV/min	Voltage, V	Temp., °C
3.5% NaCl	12	-1 to +1	23~25

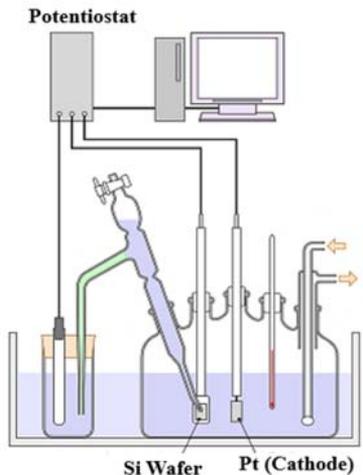


Fig. 3. Schematic view of a corrosion test configuration.

웨이퍼의 접촉각을 광학 접촉각 측정 장비(SmartDrop Lab 2.28, Femtofab Co. Ltd., Korea)를 사용하여 측정 하였다. 본 장비는 광학 현미경과 함께 고체촬상소자 카메라를 갖추고 있으므로 주위 온도에서 5초 동안 탈염수를 사용하여 측정하였다. 마찰 및 마모 시험후 표면 분석을 주사전저 현미경 (scanning electron microscope, SEM)과 에너지분산형 분광분석법 (energy dispersive X-Ray spectroscopy, EDS)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 표면 거칠기 및 표면경도

UNSM 처리 전후 Si 웨이퍼의 표면은 레이저 스캔 방향에 수직으로 굴곡이 심한 파상도가 존재하며 이 방향은 Si 웨이퍼 표면의 낮은 품질과 굴곡이 심한 요철로 인해 측정이 제한된다. 때문에 레이저 스캔방향에 수평으로 표면거칠기를 측정하였다. UNSM기술의 초음파 진동에너지에 의해 Si 웨이퍼에 가해진 타격이 표면에 SPD를 발생시켜 표면거칠기를 변화시키며 그 결과는 Figs. 4(a, b)와 같다. UNSM 처리전 Si 웨이퍼의 표면거칠기가 Ra = 40 nm에서 UNSM 처리후 Si 웨이퍼의 Ra = 170 nm로 약 400% 이상 증가되었다. 일반적으로 모든 재료의 표면 거칠기는 UNSM 처리 조건 (Table 1)을 조정하여 쉽게 제어 할 수 있지만 Si 웨이퍼의 초기 표면 거칠기

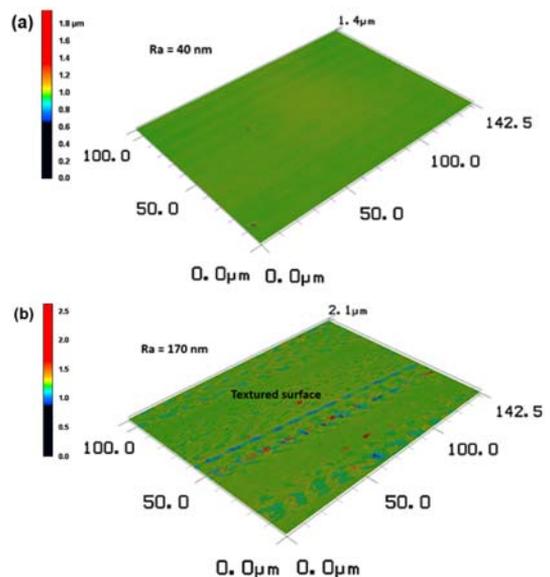


Fig. 4. 3D LSM images of the as-received (a) and UNSM-treated (b) Si wafers.

는 너무 매끄러워 감소시킬 수 없었다. 다양한 표면 텍스처링 또는 에칭 기술은 표면 구조를 변화시키면서 표면 거칠기를 증가시킨다[9]. Si 웨이퍼의 표면에 텍스처링/에터닝이 존재하는 것은 일반적으로 접촉 계면에서 발생하는 마멸입자를 배출시킬 공간이 형성되고 이로써 낮은 마찰 계수를 제공한다.

표면 경도는 표면 거칠기 보다 훨씬 덜 중요한 특성이지만 NEMSs and MEMSs용 Si 웨이퍼의 내마모성 향상에 결정적인 역할을 한다. UNSM 처리 전후 Si 웨이퍼의 3D LSM 이미지와 생성된 자국 (indentation)의 단면 프로파일이 Figs. 5(a and b)와 같다.

단면 프로파일은 표면에 형성된 움푹 들어간 자국의 크기와 깊이를 나타낸 것으로 UNSM 처리된 Si 웨이퍼의 실제 깊이는 약 1.58 μm , UNSM 처리 전 Si 웨이퍼의 실제 깊이는 약 1.87 μm 로 측정되었다. Fig. 5(c)를 보면 UNSM 처리 전 Si 웨이퍼에의 경도는 약 800 HV이며 UNSM 처리 후 Si 웨이퍼에의 경도가 약 920 HV로 증가되었다. 따라서 UNSM 처리된 Si 웨이퍼는 소성 변형에 대한 저항성이 더 높았으며 전체적으로 약 14% 정도 증가하였다. 이는 UNSM 처리에 의하여 표층부 조직을 나노결정 조직으로 개질시켜 Hall-Petch 이론에 따라 경화된 것으로 판단된다[10].

3-2. 라만 분광

UNSM 처리 전후 Si 웨이퍼의 라만 분광 결과는 Fig. 6과 같다. UNSM 처리 후 Si 웨이퍼의 라만강도가 현저하게 감소되었으며, UNSM 처리 전후 Si 웨이퍼에서는 라만 이동이나 새로운 상은 발견되지 않았다. 이러한 라만 강도의 감소는 입자 크기가 미세하게 조정되었기 때문이라고 생각된다.

3-3. 마찰계수 및 내마모성

Si 웨이퍼의 마찰 및 내마모성의 개선은 NEMSs and MEMSs의 수명 향상에 중요한 역할을 가진다. UNSM 처리 전후의 Si 웨이퍼의 마찰 계수의 변화는 Fig. 7과 같다. UNSM 처리전 Si 웨이퍼의 마찰계수는 안정적인지만 약간 높은 마찰계수를 가진다. UNSM 처리된 Si 웨이퍼의 마찰 계수는 처리전 보다 약 44% 감소하였고, 마모 트랙의 크기는 처리전 보다 작게 나타났다 (Fig. 8a and b). UNSM 처리 전후의 Si 웨이퍼의 내마모성의 변화는 Fig. 8(c)과 같다. Si 웨이퍼의 내마모성이 UNSM 처리 후 약 26% 향상되었다. UNSM 처리된 Si 웨이퍼의 내마모성이 향상된 것은 표면거칠기와 경도가 증가하였기 때문이다. UNSM 처리 후 Si 웨이퍼의 경도가

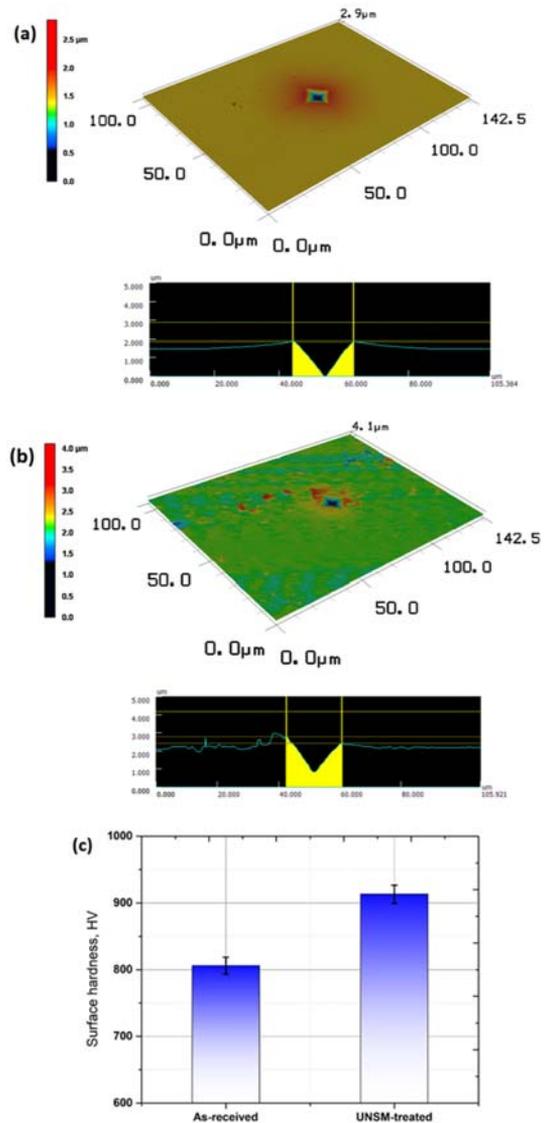


Fig. 5. 3D LSM images along with cross-sectional profiles showing the indent generated on the surface of the as-received (a) and UNSM-treated (b) Si wafers. Comparison in surface hardness before and after UNSM treatment (c).

증가하여 표면부의 소성 변형을 억제하고 표면의 미세한 텍스처링/에터닝은 마멸입자의 발생을 감소시켜 마찰 계수가 감소되었다고 생각된다[6].

3-4. 마모 메커니즘

SEM-EDS를 사용하여 UNSM 처리 전 후 Si 웨이퍼

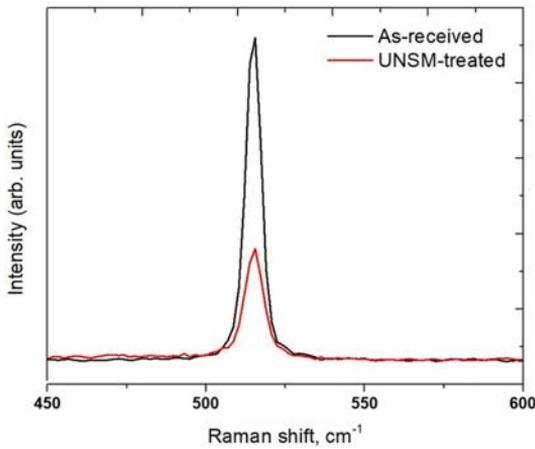


Fig. 6. Raman spectroscopy results of the as-received (a) and UNSM-treated (b) Si wafers.

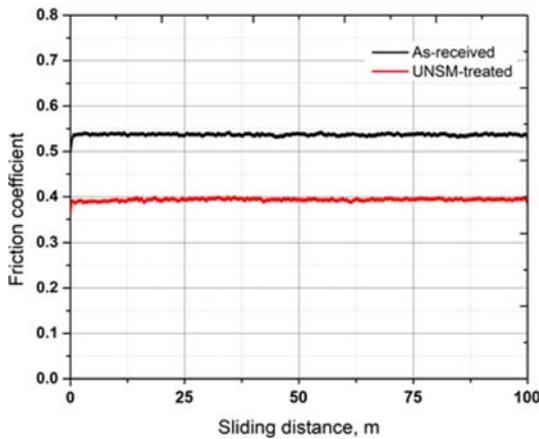


Fig. 7. Friction coefficient with respect to sliding distance of the as-received and UNSM-treated Si wafers.

의 마모 메커니즘을 규명하였다. Fig. 9에 마모 트랙을 SEM으로 관찰하면 UNSM 처리 전 후 Si 웨이퍼는 마찰, 마모가 일어난 영역에서 산화물이 생성되었다. 표면 상의 산화물은 접촉 계면에서 tribo-layer으로서 작용할 수 있다[11]. UNSM 처리 후 Si 웨이퍼의 경우 마모 트랙 내의 산화물 분포는 시험편의 초기 거친 표면으로 인해 균일하지 않았다. 또한 표면 EDS 분석 결과에서 O 성분의 증가를 보여 산화물에 의한 마찰력 감소, 내마모 성 향상을 제어하는데 중요한 역할을 확인할 수 있었다. UNSM 처리 전 Si 웨이퍼와 Si₃N₄ 볼 표면의 산화 수준이 UNSM 처리 후 Si 웨이퍼와 Si₃N₄ 볼 표면 산화 수준 보다 높았다. UNSM 처리 후 Si 웨이퍼는 표면 거칠

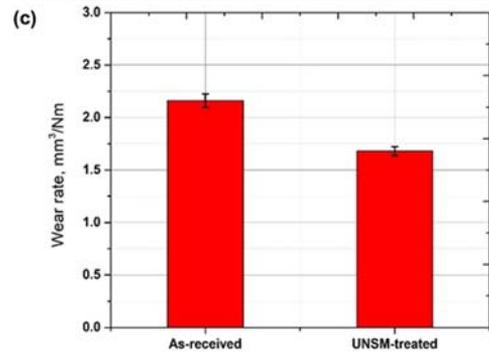
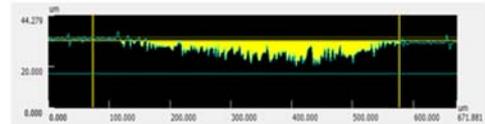
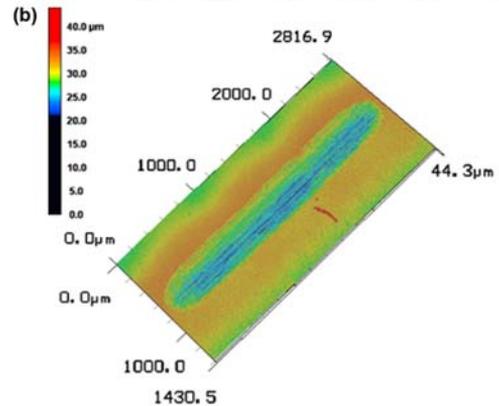
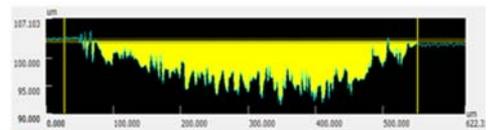
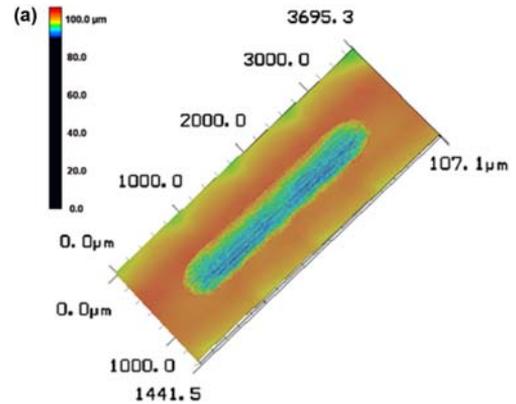


Fig. 8. 3D LSM images along with cross-sectional profiles (a and b) of the wear tracks on the surface and wear rate (c) of the as-received and UNSM-treated Si wafers, respectively.

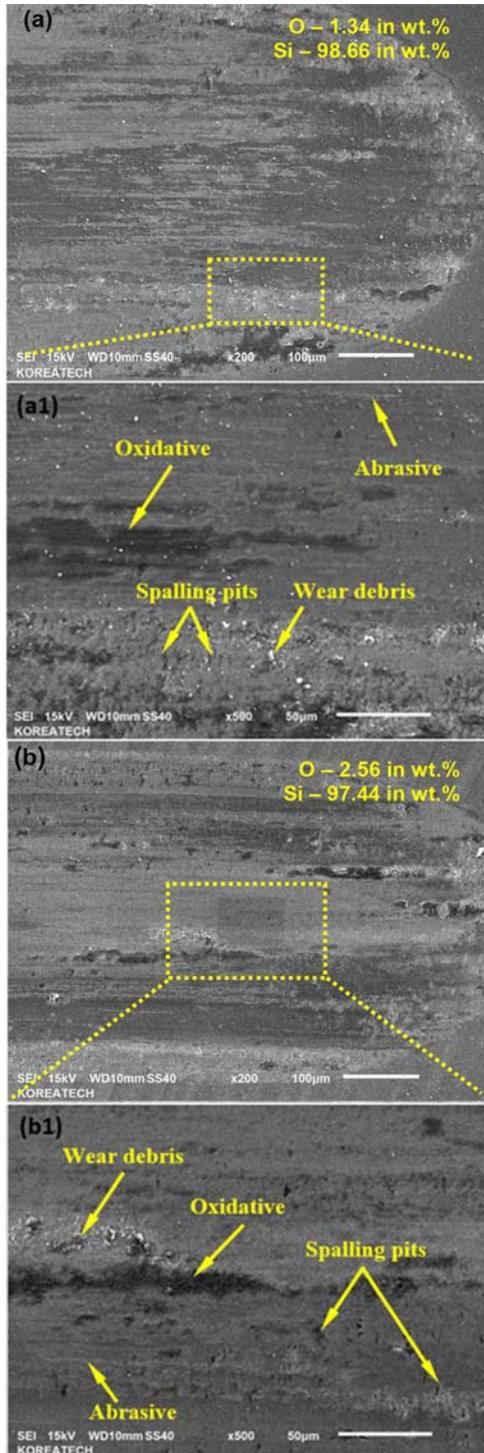


Fig. 9. High-magnification SEM images of the wear tracks formed on the surface of the as-received (a and a1) and UNSM-treated (b and b1) Si wafers.

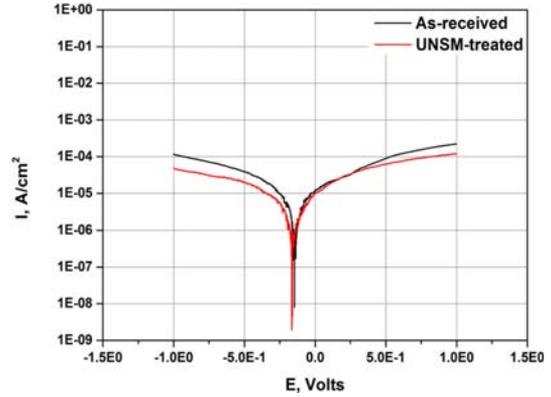


Fig. 10. Corrosion resistance of the as-received and UNSM-treated Si wafers.

기의 증가로 시편 표면과 Si_3N_4 볼 간의 접촉이 미흡하여 마모가 잘 일어나지 않았다. 마모 트랙의 고배율 SEM 이미지에서 보듯이, UNSM 처리 후 Si 웨이퍼의 마모 트랙을 넘은 마멸입자는 발견되지 않았다. 따라서 UNSM 처리 전후 Si 웨이퍼의 마모 메커니즘은 연삭 및 산화로 구성되어 있었다. UNSM 처리 전후 Si 웨이퍼의 표면이 SiO_2 로 부분적으로 덮였으며 형성된 SiO_2 의 활성화 에너지는 결합 에너지 Si-O의 결과이다. SiO_2 의 형성은 마찰 감소 성능 및 내마모성을 향상 시키는데 유익한다. 또한, 마이크로 크랙으로 인한 UNSM 처리 전후 Si 웨이퍼의 마모 트랙 내부에 스폐링 피트가 관찰되었다.

3-5. 내식성

UNSM 처리 전 후 Si 웨이퍼의 타펠 곡선의 비교는 Fig. 10과 같다. UNSM 처리 후 Si 웨이퍼의 부식잠재력 (E_{corr}) 및 부식전류밀도 (i_{corr})는 애노드에서의 용해 개시로 인해 향상되고, 캐소드 및 애노드 영역의 갈바닉 커플링은 가속되었다. 일반적으로 음전위를 갖는 Si 웨이퍼는 내식성이 낮다[12]. UNSM 처리 후 Si 웨이퍼의 E_{corr} 은 증가했으며, i_{corr} 는 UNSM 처리 전 Si 웨이퍼와 비교하여 감소되었다. UNSM 처리 후 Si 웨이퍼의 E_{corr} 는 불활성 방향으로 이동되었으며, i_{corr} 가 왼쪽으로 이동되었다. i_{corr} 의 값이 작을수록 내식성이 높고, E_{corr} 의 값이 높을수록 내식성이 높아진다.

4. 결 론

본 연구에서 얻어진 결과는, Si 웨이퍼의 표면 개질을 통해 UNSM 기술을 이용하여 물질의 문제를 해결하기

위한 가능성을 확인할 수 있었던 유익한 결과였다고 판단된다. 본 연구의 시험 결과들을 정리하면 다음과 같다:

- Si 웨이퍼의 표면 거칠기와 표면 경도는 UNSM 처리 후 각각 약 400% 및 14% 증가되었다.
- UNSM 처리 후 라만 이동이 없을 때 라만 강도가 현저하게 감소되었다.
- UNSM 처리 후 Si 웨이퍼의 마찰 계수 및 내마모성 특성은 향상되었다.
- UNSM 처리 후 Si 웨이퍼의 마모 메커니즘은 연삭, 산화와 스폐링으로 구성되었다.
- UNSM 처리 후 Si 웨이퍼의 UNSM 처리 전 Si 웨이퍼와 비교하여 내식성이 높았다.
- 주요 결론으로서 UNSM 기술은 NEMSs and MEMSs의 효율 및 수명을 개선하기 위한 대체 기계 표면 처리로서 잠재적으로 사용되는 것으로 간주 될 수 있다.

Acknowledgements

이 논문은 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2016R1D1A1A02937290).

이 논문은 산업통산자원부의 산업기술혁신개발사업(10067485)의 지원으로 수행되었음.

References

- [1] Zorman, C. A., Mehregany, M., Material Aspects of Micro- and Nanoelectromechanical Systems. In: Bhushan B. (eds.) *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer, Berlin Heidelberg, 2017. (ISBN: 978-3-662-54355-9)
- [2] Alper, S. E., Temiz, Y., Akin, T., "A compact angular rate sensor system using a fully decoupled silicon-on-glass MEMS gyroscope", *J. Microelectromech. Syst.*, Vol.17, pp.1418-1429, 2008.
- [3] Bhushan, B., Micro/Nanotribology of MEMS/NEMS Materials and Devices. In: Bhushan B. (eds.) *Nanotribology and Nanomechanics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. (ISBN: 978-3-540-24267-3)
- [4] Wang, L., Wang, F., Zhang, X., Wang, N., Jiang, Y., Hao, Q., Zhao, Y., "Improving efficiency of silicon heterojunction solar cells by surface texturing of silicon wafers using tetramethylammonium hydroxide", *J. Power Sour.*, Vol. 268, pp. 619-624, 2014.
- [5] Basu, P. K., Sarangi, D., Shetty, K. D., Boreland, M. B., "Liquid silicate additive for alkaline texturing of mono-Si wafers to improve process bath lifetime and reduce IPA consumption", *Solar Energy Mater. Solar Cells*, Vol. 23, pp.1917-1928, 2014.
- [6] Amanov, A., Kwon, H. G., Pyun, Y. S., "The possibility of reducing the reflectance and improving the tribological behavior of Si wafer by UNSM technique", *Tribol. Int.*, Vol.105, pp.175-184, 2017.
- [7] Reinhardt, K.A., Kern, W., Silicon Wafer Cleaning Technology, 3rd ed. William Andrew Inc., Norwich, USA, 2018. (ISBN: 978-0-323-51084-4)
- [8] Amanov, A., Pyun, Y. S., "Local heat treatment with and without ultrasonic nanocrystal surface modification of Ti-6Al-4V alloy: Mechanical and tribological properties", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 326, pp.343-354, 2017.
- [9] Wu, X., Suzuki, M., Ohana, Y., Tanaka, A., "Characteristics and tribological properties in water of Si-DLC coatings", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 17, Issue 1, pp.7-12, 2008.
- [10] Park, H., Kwon, S., Lee, J. S., Lim, H. J., Yoon, S., Kim, D., "Improvement on surface texturing of single crystalline silicon for solar cells by saw-damage etching using an acidic solution", *Solar Energy Mater. Solar Cells*, Vol. 93, pp.1773-1778, 2009.
- [11] Liu, L. H., Michalak, D. J., Chopra, T. P., Pujari, S. P., Cabrera, W., Dick, D., Veyan, J. F., Hourani, R., Halls, M. D., Zuilhof, H., Chabal, Y. J., "Surface etching, chemical modification and characterization of silicon nitride and silicon oxide - Selective functionalization of Si₃N₄ and SiO₂", *J. Phys. Condens. Matt.*, Vol.28, 094014, 2016.
- [12] Wang, X., Kim, S. H., Chen, C., Chen, L., He, H., Qian, L., "Humidity dependence of tribochemical wear of monocrystalline silicon", *ACS Appl. Mater. Interf.*, Vol.7, pp.14785-14792, 2015.