

Effect of defects on lifetime of silicon electrodes and rings in plasma etcher

Jung-Hyun Eum, Jung-Min Chae, Jae-Hwan Pee, Sung-Min Lee, Kyoong Choi[†], Sang-Jin Kim*, Tae-Sik Hong*, Choong-Ho Hwang* and Hak-Joon Ahn*

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon Branch, Icheon 467-843, Korea
*DS Techno Co. Ltd., Gwangju 467-870, Korea

(Received February 4, 2010)

(Revised March 15, 2010)

(Accepted March 26, 2010)

Abstract Silicon electrode and ring in a plasma etcher those are in contact with harsh plasma suffer from periodic heating and cooling during their lifetime. This causes the silicon components failure due to thermal stress remaining the persistent slip bands (PSBs) on their surfaces. The factors that determine the lifetime of silicon electrode and ring were discussed with respect to silicon ingot. The impurity level and the average defect concentration measured with glow discharge mass spectrometer (GDMS) and microwave photo-conductance decay (μ -PCD) were compared with the grade of silicon ingots those are divided to slip-free and slip-allowed ingot. Some slip-allowed samples showed planar defects along $\langle 110 \rangle$ direction on $\{001\}$ surface. The role of these defects was suggested from the viewpoint of the lifetime of silicon components.

Key words Persistent slip band (PSB), Silicon ingot, Plasma etcher, Electrode, Minority carrier lifetime

플라즈마 에처용 실리콘 전극과 링의 수명에 미치는 결함의 영향

음정현, 채정민, 피재환, 이성민, 최균[†], 김상진*, 홍태식*, 황충호*, 안학준*

한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 467-843

*(주)디에스테크노, 광주, 467-870

(2010년 2월 4일 접수)

(2010년 3월 15일 심사완료)

(2010년 3월 26일 게재확정)

요약 플라즈마 에처 내에 사용되는 실리콘 전극과 링 부품은 사용 중에 강한 플라즈마와 접촉하면서 주기적인 가열과 냉각 과정을 거친다. 이 때 부품의 표면에서는 열 응력으로 인하여 PSB라고 하는 띠 형태의 결함이 생성되며 이로 인하여 그 수명을 다하게 된다. 원료인 실리콘 잉곳의 관점에서 그 수명에 미치는 인자를 살펴보았다. 잉곳의 등급, 즉 S/F와 S/A에 따라 불순물과 결함의 농도를 GDMS와 μ -PCD로 평가하여 잉곳의 어떤 요소들에 의하여 수명이 결정되는가를 분석하였다. 그 결과, $\{001\}$ 면상에서 관찰되는 $\langle 110 \rangle$ 방향의 면 결함들이 PSB와 연결될 가능성이 있음을 제안하였다.

1. 서론

플라즈마 에처에 사용되는 실리콘 전극과 링 부품은 주로 단결정 혹은 다결정 실리콘 잉곳으로 만들어 지는데 에칭하고자 하는 웨이퍼 표면으로 플라즈마를 균일하게 분포시켜서 고르게 에칭되도록 하는 역할(Fig. 1(a) 참조)을 수행한다[1]. 실제 에칭 공정 중에 실리콘 전극과 링은 고온의 플라즈마와의 접촉에 의하여 주기

적인 가열과 냉각이 반복되는 상황 하에 놓이게 되는데 이 때 열 응력이 실리콘 부품의 표면에 가해지게 된다. 플라즈마가 켜졌을 때는 표면에 압축 응력이 발생되고 반대로 플라즈마가 꺼졌을 경우에는 인장 응력이 표면에 가해지는데 이러한 인장과 압축이 반복되는 상황 하에서는 실리콘 부품에도 피로 현상이 나타나게 된다. 이러한 반복 과정 중에 실리콘 표면에는 영구 변형으로 인한 전위들의 생성과 재배열을 통하여 persistent slip bands(PSB)라고 하는 전위 밀도 차이에 의한 띠가 형성되는데 최근에 Legros *et al.*[2]은 투과전자 현미경을 통하여 그 특징을 관찰한 바 있다. 실리콘 링이나 전극의 표면에 이와 같은 PSB가 생성되면 파티클을 생성시

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-645-1456

Fax: +82-31-645-1493

E-mail: knchoi@kicet.re.kr

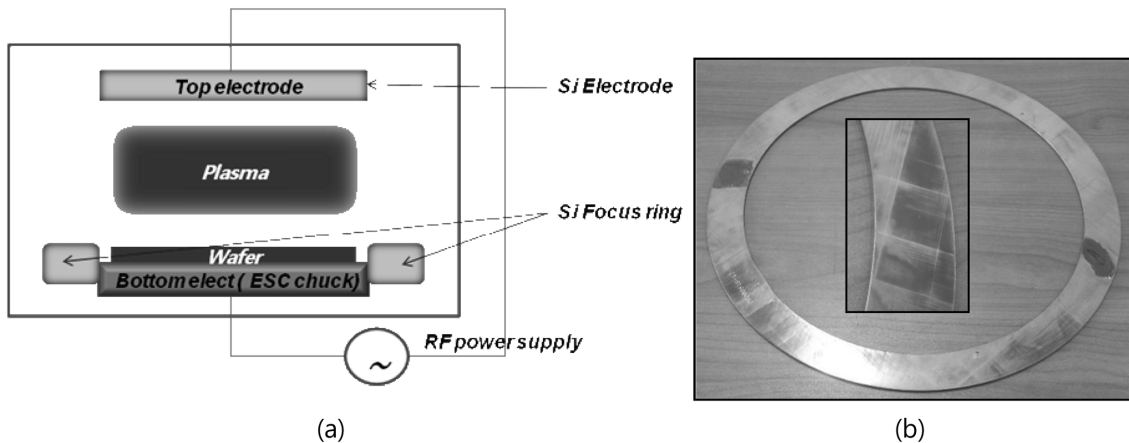


Fig. 1. Schematic of silicon electrode and ring during plasma etching, (a) and photographs of silicon focus ring after formation of the persistent slip band, (b).

켜서 에칭하려는 웨이퍼의 불량을 초래하게 되므로 바로 제거 후 교체되어야 하는데 이런 실리콘 전극과 링의 수명은 대략 800에서 1000시간 정도가 된다. 이렇게 제거된 실리콘 링의 표면을 관찰하게 되면 실리콘 표면에 수직으로 교차되는 가는 선들이 관찰되는데 이것이 PSB이며 플라즈마 에칭이라는 물리화학적 과정을 거치면서 Fig. 1(b)와 같이 육안으로도 뚜렷하게 관찰된다.

문제는 이와 같은 실리콘 부품의 수명이 에칭조건이나 에칭 장비 뿐만 아니라 잉곳의 특성에 의해서도 크게 영향을 받는다는 점이다. 특히, 잉곳의 제조사나 품질에 따라 그 수명이 달라질 경우에는 정확한 수명 예측이 불가능해지기 때문에 파티클 생성으로 인한 불량 증가, 공정 중단으로 인한 생산성 감소 등 많은 문제를 야기할 수 있다. 현재까지 잉곳의 어떤 특성에 의해 수명이 좌우되는가에 대한 연구가 충분히 제시되지 않아서 실리콘 부품 제조사에서는 불량품 교체 정도의 소극적인 대응만 해온 상태이다. 본 연구에서는 잉곳 내의 불순물에 대한 화학적 분석과 결함 분포에 대한 소수운반자수명(minority carrier lifetime: MCLT) 맵핑, 고온에서의 변형 거동을 살펴봄으로써 어떤 결함들이 실리콘 내부에 존재하고 그런 결함이 실제 슬립 현상과 어떻게 관련되는가에 대하여 살펴보고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 잉곳은 시중에서 유통되는 국내외 5개 사의 제품으로 등급에 따라 S/F(slip free)와 S/A(slip allowed)로 구별된다. 화학 분석은 미국 Evans Analytical Group(EAG)에 분석을 의뢰하였는데 전원소 분석에는 GDMS(glow discharge mass spectroscopy)를

사용하였고 산소와 탄소 분석에는 Bulk SIMS(secondary electron mass spectroscopy)로 분석하였다. 소수운반자수명(MCLT) 평가에는 Microwave photoconductance decay(μ -PCD, Semilab WT-2000)을 이용하여 맵핑하였다. 실리콘의 고온 강도를 평가하기 위하여 표면을 웨이퍼 공정처리(chemical mechanical polishing)한 후 $40 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ 크기로 가공하여 고온 강도 측정기((주)알앤비)를 이용하여 알곤 분위기에서 3점 곡강도(3-point bending strength)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학분석

GDMS를 이용한 화학 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 붕소와 황을 제외한 모든 원소들은 측정한계인 20 ppbw 이하로 평가되었고 붕소와 황의 농도도 거의 비슷한 수준인 40에서 60 ppbw 정도로 평가되었다. 따라서 도핑을 위하여 첨가된 붕소를 제외한 전체적인 잉곳의 순도는 7N 이하로 추정된다. GDMS 만으로 평가가 어려운 탄소와 산소에 대해서는 bulk SIMS 분석을 하였는데 탄소는 모든 샘플에서 26 ppbw 이하로 평가되었고 산소의 농도는 수 ppmw에서 16 ppmw까지 다양하게 검출되었다. 그러나 잉곳의 등급인 S/F나 S/A에 따라서는 크게 달라지지 않았고 오히려 제조사에 따라서는 달라졌는데 한 회사에서만 아주 낮은 함량의 산소가 검출되었다. 이들 결과를 종합하여 볼 때 제조사에서 제공하는 잉곳의 품질은 순도의 차이에 의한 것이 아니라는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 실리콘 결정의 품질을 좌우하는 다른 요소인 실리콘 결정성장 조건의 차이에 의한 것으로 추정해 볼 수 있다.

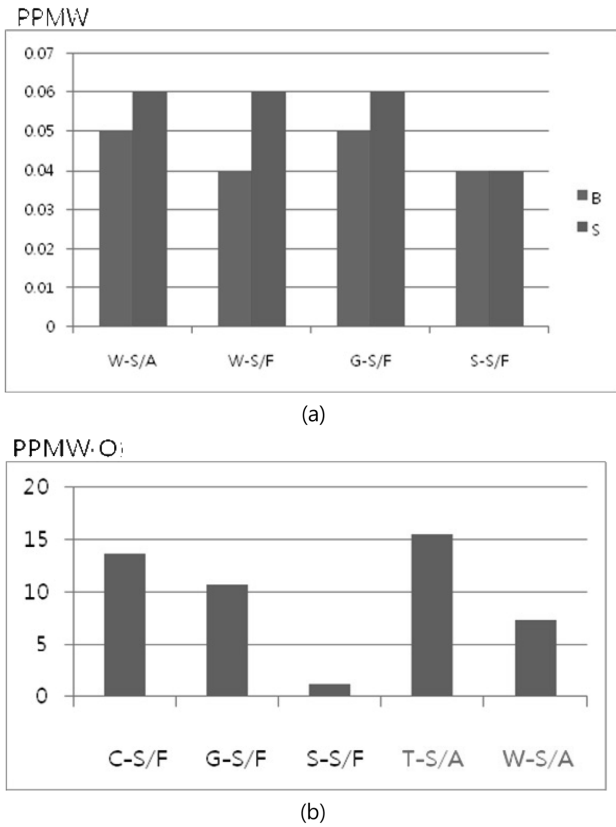


Fig. 2. Impurity concentrations of various ingots analyzed by (a) GDMS for overall composition and (b) bulk SIMS for carbon and oxygen. Concentrations of all other elements except the denoted boron, sulfur and oxygen are below the detection limit of 10 ppbw for GDMS and 26 ppbw for bulk SIMS.

3.2. 소수운반자수명(MCLT) 평가

소수운반자수명은 레이저 조사로 여기된 전자 혹은 정

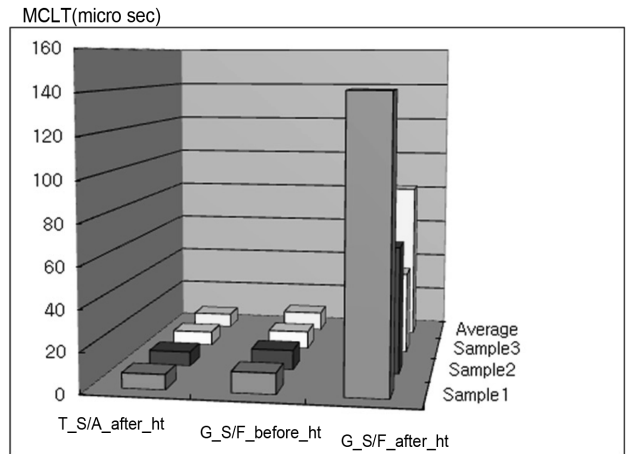


Fig. 4. Average MCLT over 2 inch samples of T-S/A after heat-treatment and G-S/F before and after heat-treatment.

공이 소멸되는데 걸리는 수명을 말하는 것으로 태양전지 등의 성능을 평가할 때 자주 인용되는 평가항목이다. 일반적으로 불순물, 공공(vacancy) 등의 점결함이나 전위, 입계 등 다양한 결함에 의하여 운반자들이 트랩되는 것으로 알려져 있으며 실리콘 내에서의 평균적인 결함 농도를 평가하는 수단으로 알려져 있다. 이런 결함의 양을 줄이는 방법으로 잉곳의 어닐링이 많이 이용되는데 보통 제품으로 출하하기 전에 250°C 근처에서 8시간 정도 열처리한다. 본 연구에서는 열처리 전후의 G-S/F 샘플과 열처리 된 T-S/A 샘플에 대하여 MCLT 맵핑을 수행하여 그 결과를 Fig. 3에 예시하였다. 한 가지 특이한 사항은 일부 T-S/A 샘플에서 <110> 방향으로 띠 모양의 선들이 관찰된다는 점이다. 우연하게도 이 방향은 다음 절에서 제시될 슬립이 생성되는 형상과도 일치한다.

각각 3개의 샘플에 대하여 맵핑한 MCLT의 평균 값을

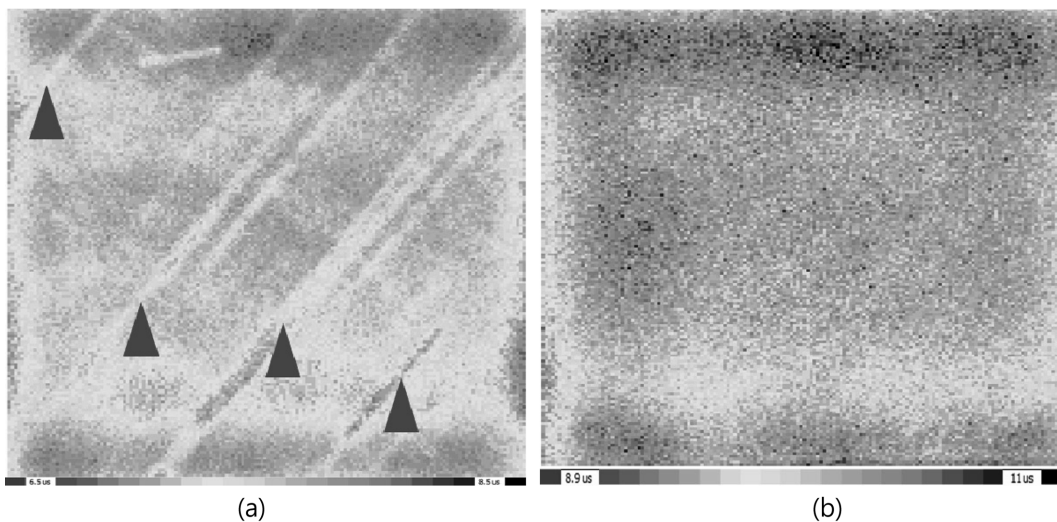


Fig. 3. MCLT mapping diagram using a microwave photoconductance decay of (a) T-S/A sample after annealing and (b) G-S/F before annealing.

Fig. 4에 도시하였다. T-S/A는 7.2 μsec , G-S/F는 열처리 전후 각각 9.7, 82 μsec 로 평가되었다. 열처리된 S/A와 S/F를 비교해 볼 때 MCLT 값은 10배 이상의 차이를 보였으며 이를 통하여 평균적인 결함의 농도에 큰 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 또한 열처리 전후에도 상당한 차이를 보이며 샘플 간의 차이도 열처리 후에 더 확대되는 것으로 보인다. 특히, 잉곳이나 제품 상태에서도 기존의 습식 식각을 통한 슬립 여부 확인보다 간편하고 비파괴적으로 결함 여부를 확인할 수 있다는 점에서 응용 가능성이 높은 방법이라고 판단된다.

3.3. 기계적 강도 평가

실리콘의 슬립 현상에 대한 현상학적 리뷰는 Samuels [3]와 Brede[4]에 의하여 제시된 바 있다. 기본적으로 실리콘 단결정은 저온에서는 취성 파괴(brittle fracture), 고온에서는 연성 파괴(ductile failure) 거동을 나타내는데 이를 취성-연성 전이(brittle ductile transition: BRT)라고 하고 취성에서 연성으로 전이가 일어나는 온도를 취성-연성 전이온도(T_{BRT})라고 정의한다. 또한 이 온도는 변형률(strain rate)에도 의존하는데 이는 전위의 이동이 아래와 같은 열적 활성화 과정(thermally activated process)이기 때문이다[5, 6].

$$v_i = v_0 \left(\frac{\tau_i - \tau_f}{\tau_0} \right)^m \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (1)$$

여기서 τ_0 , τ_i , τ_f 는 초기 응력 상수, 전위에 실제 걸리는 응력, 격자 내부 마찰 응력이고 m 은 응력 지수, Q 는 전위 이동 활성화 에너지이다. 이 식에서 알 수 있는 바와 같이 전위의 이동은 열적 활성화 과정으로 온도의 증가에 따라 활발하게 일어나며 전위들이 감당할 수 있는 변

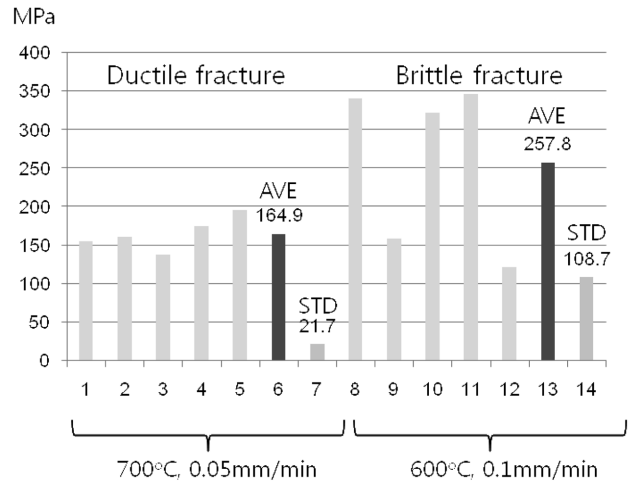


Fig. 5. 3-point bending fracture strength of silicon single crystal showing brittle to ductile transition between 600 and 700 degree Celsius.

위보다 훨씬 큰 값이 주어지게 되면 취성 파괴로의 전이가 일어나게 된다.

본 연구에서 온도에 따른 파괴 거동을 살펴보고자 3점 곡강도 테스트를 실시하여 Fig. 5에 나타내었다. 모든 샘플들은 같은 방향으로 샘플링하였고 온도와 변형률(strain rate)에 따라 다른 파괴거동을 나타내었는데 600°C, 0.1 mm/min으로 변형하였을 때는 전형적인 취성 파괴 거동을 나타내었고 이 때는 3점 곡강도의 특성상 경면 연마된 면의 센터 부근의 결함 크기에 따라 강도가 크게 달라지는 거동을 나타내었다. 상대적으로 높은 온도 낮은 변형률인 700°C, 0.05 mm/min에서는 연성 파괴 거동을 나타내었고 그 강도는 감소하였으나 강도 값의 편차가 줄면서 파괴전 변형량이 크게 증가하였다. 이러한 거동의 변화는 다른 연구에서 관찰된 것[3,4]과도 유사

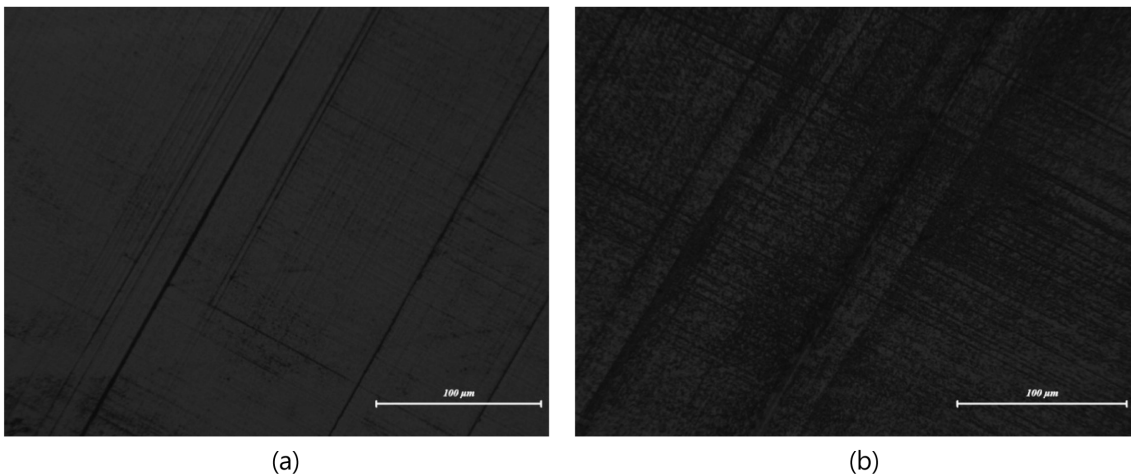


Fig. 6. Optical micrographs fractured at 700°C, 0.1 mm/min of T-S/A sample after Secco etching for 30 sec; (a) edge and (b) central region. The scale bar denotes 100 micrometers.

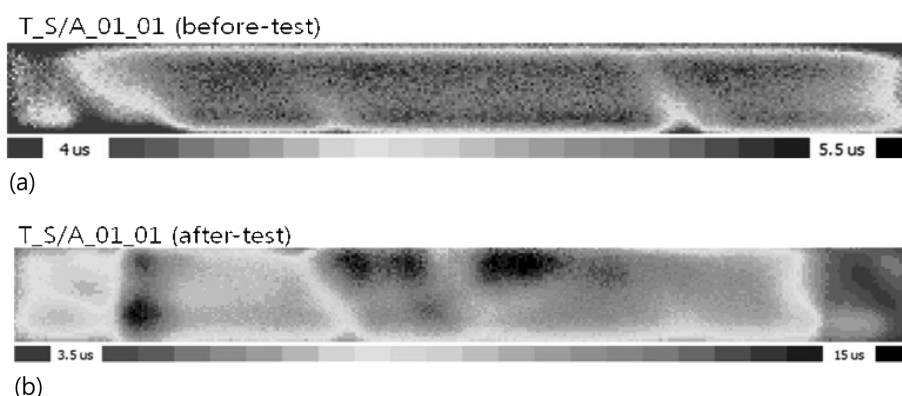


Fig. 7. MCLT mapping diagram of T-S/A sample (a) before and (b) after fracture experiment at 700°C, 0.1 mm/min.

한 것으로 판단된다.

파괴된 샘플을 에칭하여 현미경으로 관찰하여 보면 많은 전위들이 슬립 시스템인 {111}면 상에서 <110> 방향으로 생성되면서 도열하여 슬립 밴드를 형성한 것을 관찰할 수 있다. 3점 곡강도의 특성 상 큰 응력이 걸린 중앙부에서 Fig. 6(b)에서 관찰되는 바와 같이 더 많은 전위들이 생성된 것을 볼 수 있으며 이는 플라즈마 에칭 후에 관찰되는 미세조직과도 유사함을 확인할 수 있다.

3.2절에서 언급하였던 T-S/A 샘플의 MCLT 맵핑에서 관찰되었던 <110> 방향의 띠들이 실제 기계적 강도 실험 후에 어떻게 변화되는가를 관찰하기 위하여 고온 강도 시험 전후의 MCLT 맵핑 결과를 비교하였다. Fig. 7(a)에서 관찰되었던 중앙 좌우의 희미한 띠들은 고온 강도 시험 후에도 그대로 남아있으며 부분적으로는 더 뚜렷한 띠 형상이 관찰되고 있음을 확인하였다. 실제로 이러한 띠 형상의 결함이 실제 강도에 어떤 영향을 미치는가를 확인하려면 더 주의 깊은 샘플 준비와 강도시험이 필요하며 현재 이에 대한 연구가 진행 중이다. 그러나 정성적으로는 이러한 2차원 결함이 고온 플라즈마에 의한 반복 열응력 하에서 슬립으로 인한 변형을 일으킬 개연성을 본 연구를 통하여 확인할 수 있었다.

4. 결 론

플라즈마 에처에 사용되는 단결정으로 이루어진 실리콘 전극과 링 부품의 수명은 원료인 잉곳의 특성에 따라 달라진다. 잉곳의 어떤 특성에 의해 수명이 좌우되는가에 대한 논의는 아직 진행된 바 없으나 플라즈마 에처 내에서 실리콘 전극과 링은 고온의 플라즈마에 의한 주기적인 가열과 냉각이 반복되는 상황 하에 놓이기 때문

에 주로 열 응력에 의하여 수명이 다하는 것으로 추정되고 있다. 본 연구에서는 잉곳 내의 불순물에 대한 화학적 분석과 결함 분포에 대한 열운반자 수명(minority carrier lifetime: MCLT) 맵핑, 고온에서의 변형 거동 등을 살펴봄으로써 어떤 결함이 실리콘 내부에 존재하고 그런 결함이 실제 슬립 현상과 어떻게 관련되는가에 대하여 살펴보았다. 이로부터 {100} 면에서 관찰하였을 때 <110> 방향으로 2차원 결함이 존재하며 이 결함이 수명 전 슬립 발생의 원인으로 작용할 개연성을 제시하였다. 실제 제품과 이런 결함 간의 관계를 보다 명확히 밝히려면 정교한 강도 시험 및 결함에 대한 TEM 분석 등 추가적인 연구가 필요하며 현재 이와 관련된 실험이 진행 중이다.

참 고 문 헌

- [1] C. Steinbruchel, "Reactive Ion Etching", in 'Handbook of thin film process technology' D.A. Glocker, S.I. Shah, Ed. (IOP publishing Ltd, London, 1995) C1.1.
- [2] M. Legros, O. Ferry, F. Houdellier, A. Jacques and A. George, "Fatigue of single crystalline silicon: Mechanical behavior and TEM observations", Mater. Sci. Eng. A483-483 (2008) 353.
- [3] J. Samuels and S.G. Roberts, "The brittle-ductile transition in silicon. I. Experiments", Proc. R. Soc. Lond. A 421 (1989) 1.
- [4] M. Brede and P. Haasen, "The brittle-to-ductile transition in doped silicon as a model substrate", Acta Metal. 36 (1988) 2003.
- [5] B.D. Ferney and K.J. Hsia, "The influence of multiple slip systems on the brittle-ductile transition in silicon", Mater. Sci. Eng. A272 (1999) 422.
- [6] Y.-B. Xin and K.J. Hsia, "Simulation of the brittle-ductile transition in silicon single crystals using dislocation mechanics", Acta Mater. 45 (1997) 1747.