

EF-TEM을 이용한 비정질 실리카 나노입자의 구조 및 상전이 연구

박종일¹, 김진규, 송지호, 김윤중*

¹ 한국과학기술원 화학과

한국기초과학지원연구원 전자현미경팀

1. 서 론

현재 반도체 산업에 있어서 Si-SiO₂에 대한 연구는 CMOS(complementary metal oxide semiconductor) 장치의 성능에 매우 중요하여 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 향상된 CMOS장치제작을 위해 현재 Si-SiO₂ 경계면 형성은 두 가지 방법에 의해서 만들어지고 있다. 하나는 800-1000℃에서 급속열산화(RTA) 시키는 방법이며, 다른 하나는 300℃에서 플라즈마를 이용한 산화방법이 사용되고 있다.[1~3] 급속열산화 방법은 산화과정과 동시에 경계면이 계속 생성되는 반면, 플라즈마에 의한 방법은 필름 증착과정과 산화층 형성이 독립적으로 이루어지고 있다. 따라서 좋은 경계면을 얻기 위해서는 900℃에서 30초 또는 그 이상의 열처리 과정을 필요로 한다. 이러한 과정을 통해 성장된 비정질 SiO₂ 층은 초고집적화의 과정을 거치면서 그 두께가 얇아지게 되었고, 그에 따라 열처리에 의한 비정질 구조의 변화와 Si-SiO₂ 경계면 변화는 반도체 소자의 성능에 커다란 영향을 줌으로 이에 대한 연구는 산업적으로 중요하다.

본 연구에서는 비정질층인 SiO₂의 간단한 모델시스템인 비정질 실리카 나노입자를 그 연구 대상으로 하여 전자현미경 내에서의 직접 가열실험과 전기로 내에서의 공기 중 가열실험을 통해 비정질 구조에서 나노 결정질로 변화되어가는 과정을 분석하였으며, 직접 가열 실험 중에 생길 수 있는 문제점들에 대해서도 고찰해 보았다.

2. 실험 방법

TEM 가열실험에서 사용된 비정질 실리카는 Aldrich(Synton HT50)에서 50% 콜로이드 용액 형태로 구입하여 사용하였다. 비정질 실리카는 탄소 지지막이 입혀진 Mo grid 위에 떨어뜨려 건조시킨 후, TEM에서 가열 실험을 수행하였다. 실험에서 사용한 Mo grid는 본 실험실에서 자체 제작하였다.

TEM 가열 실험은 독일 Carl Zeiss사의 에너지여과 투과전자현미경(Model EM912Q)과 미국 Gatan사의 가열 시료지지대(Model 628) 및 온도 controller(Model 901)를 사용하여 900℃까지 수행하였다. 반자동 온도조절 기능("ramp" mode)을 이용하여 승온 속도를 분당 10℃로 유지하였으며, 500℃ 이상의 가열에서는 water recirculator를 가동시켜 진공도를 유지하고 시편의 유동을 최소화하였다.[4] 전기로에서의 가열 실험은 공기 중에서

전기로를 사용하였고, 승온속도를 분당 10℃로 유지하였으며, 500, 600, 700, 800, 900, 1000℃까지 승온하여 1시간 동안의 온도를 유지한 후 자연냉각 시켰다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1a는 초기 비정질 실리카 나노입자의 투과전자현미경 사진을 보여주고 있는데, 입자의 크기는 10~100nm 정도의 크기로 이루어져 있다. 상온에서의 에너지 여과된 전자 회절도형(그림. 1b)은 완전한 비정질의 특징인 넓게 분산된 회절도형 대신 크게 3개의 diffuse ring으로 구성되어 있다. 그 중에서도 투과빔의 위치로부터 첫 번째 ring(4.5~3.6 Å)의 회절강도가 가장 강하고, 두 번째 ring(2.3~1.9 Å)의 회절강도가 뚜렷하며, 세 번째 ring (1.3~1.1 Å)이 희미하게 나타나는 것을 볼 수 있다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 시료는 800℃까지는 전자회절상이나 이미지상의 변화가 없이 관찰이 되었으며, 850℃ 이후부터 새로운 회절점이 형성되는 것을 볼 수 있었다. 온도가 더 상승하여 900℃가 되었을 때는 전자회절도형에서 보는 바와 같이 뚜렷한 회절점들이 ring을 형성하는 것을 볼 수 있었다. 회절점들의 ring들은 3.15, 2.55, 2.37, 2.11, 2.10, 1.94, 1.64, 1.56, 1.36, 1.25, 1.17, 1.11 Å 영역에서 나타났으며, 시간이 지남에 따라 그 회절점의 수가 증가하는 것이 관찰되었다.

900℃에서의 전자현미경 사진을 보면 원래 실리카 나노입자 주변에 새로운 나노입자들이 생성되는 것을 볼 수 있었으며, 이로 인해 회절점들이 더 많이 형성됨을 유추할 수 있었다. 새로이 생성된 나노입자가 무엇인지 확인하기 위해 ELD 프로그램을 사용하여 회절 패턴을 RDF화일 변환하여 분석한 결과 SiO(JCPDS No. 30-1127)와 잘 일치함을 알 수 있었다. 이는 800℃ 이상의 온도에서 고진공 하에서 $\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ 로 쉽게 휘발되었다가 다시 SiO 나노입자의 형태로 성장되는 것임을 전자회절도형분석을 통해 확인할 수가 있었다.[5-6] 회절도형에서 SiO와 일치하지 않는 피크는 원래 존재했던 실리카 나노입자의 구조가 고온에서 변화되어 orthorhombic tridymite로 전이되어 형성됨을 확인할 수 있었다.

전자현미경 내 직접가열 실험에서는 SiO의 오염으로 인해 실제 연구하고자하는 실리카 나노입자의 결정구조의 변화를 세밀히 살펴보기가 힘들었으며, 추가적인 확인을 위해 전기로 내에서 공기 중 가열실험도 수행하였다. Fig. 3은 전기로 가열실험을 통해서 얻은 실리카 나노입자의 분말 X-선 회절그래프이다. In-situ 실험과 유사하게 입자들은 900℃에서 결정화가 급격히 일어나는 것을 볼 수가 있는데 peak들의 위치가 orthorhombic tridymite와 잘 일치하는 것을 볼 수가 있었다. 또한 10° 와 22° 부분의 broad한 amorphous peak들이 점점 sharp해지는 것을 볼 수가 있는데 이는 Si-Si(d = 3.1 Å)의 규칙성의 증가로 인한 것으로 예상할 수 있다.

이상에서 비정질 실리카의 상온 전자회절도형과 X선 회절도형에서 볼 수 있는 비교적

뚜렷한 회절들은 실리카 나노입자가 완전한 비정질 구조를 가졌다기 보다는 어느 정도의 규칙성을 가진 구조로 이루어졌음을 단적으로 지시한다. 이러한 규칙성은 실리카 화합물의 특징이며, 가장 기본적인 단위인 SiO_4 tetrahedra와 밀접한 관계가 있다. 즉, silicon 원자와 oxygen 원자가 임의적으로 glassy하게 배열되어 있더라도 나노미터 영역에서는 SiO_4 라는 rigid한 unit를 기본으로 배열되어 있다고 사료된다.

이러한 추측은 850°C 이상의 가열 시료에서 보여주는 새로운 회절피크들의 생성 및 결정화 과정에서 보다 구체적으로 파악될 수 있는데, 회절상의 위치로 미루어 보아 orthorhombic tridymite로의 결정화는 비정질 구조의 기본 unit인 tetrahedral SiO_4 로부터 열적 에너지에 의해 vibration과 rotation하게 되고 사면체 구조를 기본틀로 하여 orthorhombic tridymite 구조로 변화됨을 알 수가 있다.

구체적으로 어떠한 형태의 연결과 변형, 그리고 어느 정도의 규칙성을 가지는지를 알기 위해서는 전자회절도형에서 얻은 ring들의 회절 강도를 정량화하는 작업이 필수적이다. 현재의 negative film 기록 장치로는 이러한 정량화 작업이 거의 불가능하고 신뢰도 또한 낮기 때문에 앞으로의 연구에서는 imaging plate를 이용한 정량 작업이 필요하며, 또한 초고전압 전자현미경을 이용한 3D-고분해능 영상 작업을 통해 비정질-결정질 변화를 원자 수준에서 직접적으로 관찰함으로써 정량적인 비정질 실리카 나노 물질의 구조 해석이 필요하다.

결 론

비정질 실리카 나노입자의 TEM 가열 실험에서 보여 준 에너지 여과된 전자회절도형은 비정질 구조가 가열과정을 통해 상당한 정도의 규칙성을 가진 orthorhombic tridymite 구조로 변화됨을 알 수 있었다. 전자현미경 내에서의 직접가열 실험결과 중에서는 고진공 하의 실험으로 인해 SiO_2 가 약 850°C 이상에서부터 SiO 형태로 증발하였다 다시 증착되는 것을 확인할 수 있었으며, 이들이 방해요인으로 강한 회절점을 형성하는 것을 알 수 있었다. 공기중에서의 고온 가열에서도 역시 orthorhombic tridymite로의 결정화가 이루어짐을 알 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때 비정질 실리카 나노입자의 구조 규칙성은 SiO_4 tetrahedra가 구조의 기본 단위를 이룸과 이들이 배열과 변형에 있음으로 요약할 수 있다. 그러나, 구체적인 연결과 변형 및 규칙성을 알기 위해서는 전자회절도형의 정량화 작업과 함께 고분해능을 이용한 영상 작업이 요구된다. 특히, imaging plate를 이용한 전자회절 강도의 정량화 작업이 필수적이다.

참 고 문 헌

1. Ahn J, Kim J, Lo GQ, Kwong DL, Appl. Phys. Lett. 60 : 2089 (1992)
2. Yasuda T, Ma Y, Habermehl S, Lucovsky G, Appl. Phys. Lett. 60: 434 (1992)

3. Lucovsky G, Banerjee A, Hinds B, Claflin B, Koh K, Yang H, J. Vac. Sci. Technol. B 15: 1074 (1997)
4. Kim YJ, Jeung JM, Lee YB, Lee S, Song J, Korean Electron Microscopy 31(4), 315-323 (2001)
5. Waltenburg HN, Yates JT, Chem, Rev. 95, 1589-1673 (1995)
6. Shimoo T, Takeuchi H, Okamura K, J. Am. Ceram. Soc. 84, 566-570 (2001)

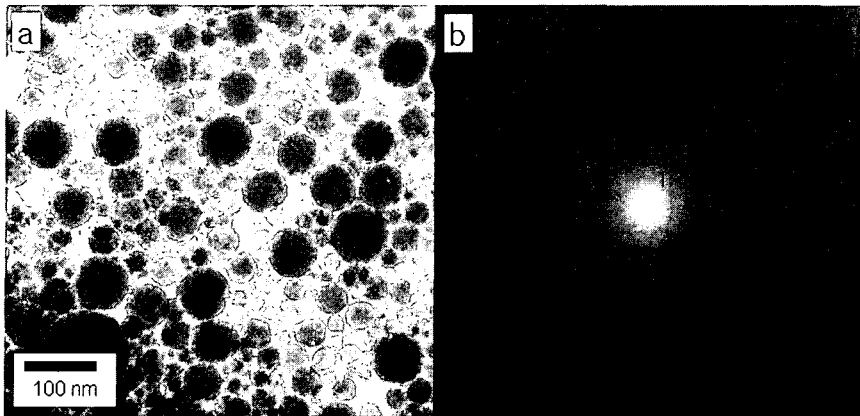


Fig. 1. (a) TEM image and (b) electron diffraction pattern of amorphous silica nanoparticles used in this study.

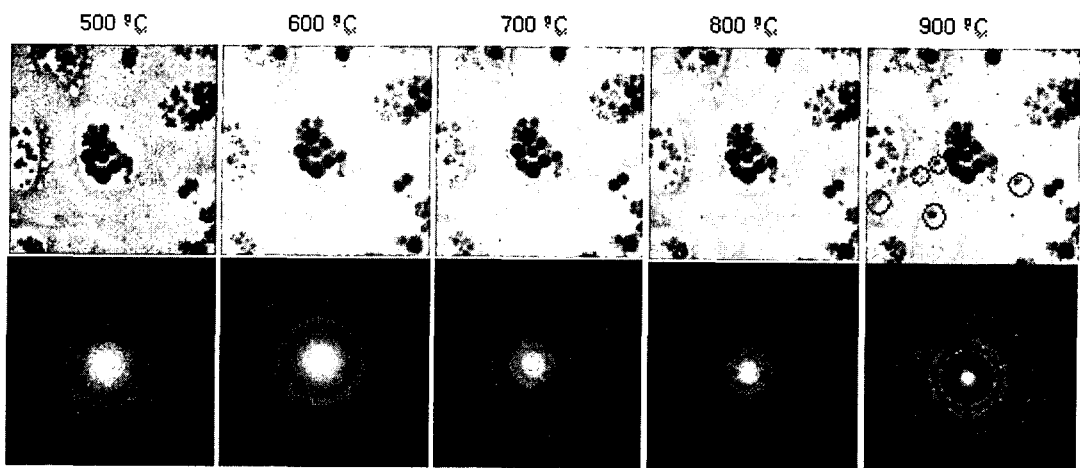


Fig. 2. In-situ TEM images of silica nanoparticles and their corresponding diffraction patterns at various temperatures.

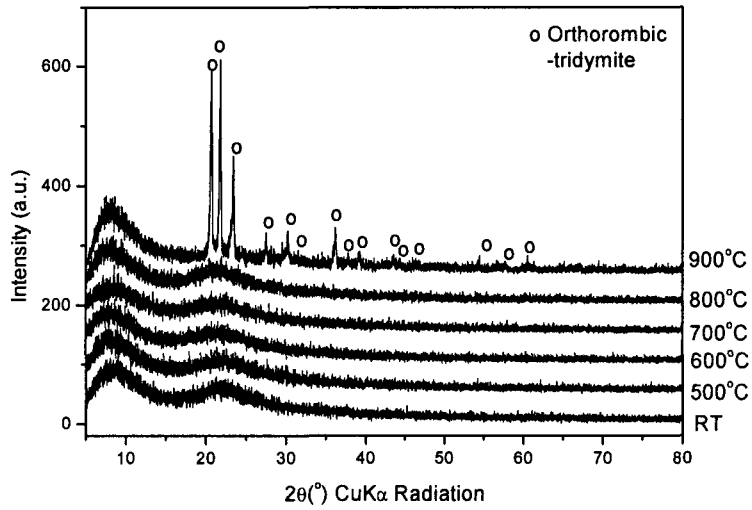


Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns of amorphous silica nanoparticles after annealing process in the air.