

EF-TEM을 이용한 비정질 실리카 나노입자의 구조 및 상전이 연구

박종일¹, 김진규, 송지호, 김윤중*

¹한국과학기술원 화학과, 한국기초과학지원연구원 나노환경부

Structural Analysis & Phase Transition of Amorphous Silica Nanoparticles Using Energy-Filtering TEM

Jong-Il Park¹, Jin-gyu Kim, Ji-ho Song and Youn Joong Kim*

¹Dept. of Chemistry, KAIST, 373-1 Gusung-Dong, Yuseong-Ku, Daejeon, 305-701, Korea
Division of Nano-Material & Environment Sciences, Korea Basic Science Institute,
52 Yeoeun-Dong, Yuseong-Ku, Daejeon, 305-333, Korea

(Received January 3, 2004; Accepted February 6, 2004)

ABSTRACT

In this study, we introduce the structural analysis of amorphous silica nanoparticles by EF-TEM electron diffraction and in situ heating experiments. Three diffused rings were observed on the electron diffraction patterns of initial silica nanoparticles, while crystalline spot patterns were gradually appeared during the in situ heating process at 900°C. These patterns indicate the basic unit of SiO₄ tetrahedra consisting amorphous silica and gradual crystallization into the ideal layer structure of tridymite by heating. Under high vacuum condition in TEM, SiO nanoparticles were redeposited on the carbon grid after evaporation of SiO gas from SiO₂ above 850°C and the remaining SiO₂ were crystallized into orthorhombic tridymite, consistent with ex situ heating results in furnace at 900°C.

Key words : Amorphous silica nanoparticles, EF-TEM, In situ heating, SiO₂ tridymite

서 론

자연계에 존재하는 비정질 실리카는 오팔(Opal)과 같은 보석, 규조류인 diatom 등이 잘 알려져 있다. 오팔은 100~400 nm 크기의 비정질 실리카 입자가 규칙적인 구조를 형성하여 결정층을 형성하고 이들은 특정

파장에 대한 광굴절성으로 인해 아름다운 색깔을 나타낸다. diatom의 껍질(규각)은 자연적으로 형성된 미세한 나노 구조의 비정질 실리카로 구성되어 있으며, 이들의 규칙적인 구조 형성과정은 bottom-up 방식의 나노기술인 자기조립의 과정과 겹목되어 산업 및 학계에서는 이들의 복잡한 비정질 구조 및 특성에 대해 이해하고 인위적으로 이러한 구조를 형성하려는 연구

* Correspondence should be addressed to Dr. Youn-Joong Kim, Division of Nano-Material & Environmental Sciences, Korea Basic Science Institute, 52 Yeoeun-Dong, Yuseong-Ku, Daejeon, 305-333 Korea. Ph: (042) 865-3596, FAX: (042) 865-3939, E-mail y-jkim@kbsi.re.kr
Copyright © 2004 Korean Society of Electron Microscopy

가 활발히 진행되고 있다(Sandhage et al., 2002; Vrieling et al., 2002). 다른 한편으로는 반도체 산업에 있어서 비정질 SiO_2 층에 대한 연구는 CMOS (complementary metal oxide semiconductor) 장치의 성능에 매우 중요하여 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 향상된 CMOS 장치제작을 위해 현재 Si-SiO₂ 경계면 형성은 두 가지 방법에 의해서 만들어지고 있다. 하나는 800~1,000°C에서 급속열산화(RTA) 시키는 방법이며, 다른 하나는 300°C에서 플라즈마를 이용한 산화방법이 사용되고 있다(Ahn et al., 1992; Yasuda et al., 1992; Lucovsky et al., 1997). 급속열산화 방법은 산화과정과 동시에 경계면이 계속 생성되는 반면, 플라즈마에 의한 방법은 필름 증착과정과 산화층 형성이 독립적으로 이루어지고 있다. 따라서 좋은 경계면을 얻기 위해서는 900°C에서 30초 또는 그 이상의 열처리 과정을 필요로 한다. 이러한 과정을 통해 성장된 비정질 SiO_2 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 매우 중요하다(Muller et al., 1999; Liu et al., 2002).

본 연구에서는 비정질층인 SiO_2 의 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.

재료 및 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 amorphous carbon이 코팅된 Mo-grid는 본 실험실에서 자체 제작하여 사용하였다.

TEM 가열 실험은 독일 Carl Zeiss사의 에너지과 투과전자현미경(Model EM912 Ω)과 미국 Gatan사의 가열 시료지지대(Model 628) 및 온도 controller(Model 901)를 사용하여 1150°C까지 수행하였다. 반자동 온도조절 기능("ramp" mode)을 이용하여 승온 속도를 분당 10°C로 유지하였으며, 500°C 이상의 가열에서는 water recirculator를 가동시켜 진공도를 유지하고 시편의 유동을 최소화하였다(Kim et al., 2001). 매 100°C마다 10분간 온도를 유지하며, 에너지 필터를 사용한 이미지 및 전자 회절 패턴을 획득하였다. 매 전자회절 획득시에는 정량 비교 분석을 위해 밝기를 일정하게 하고 노출시간을 19초로 동일하게 획득하였다. 전기로에서의 가열 실험은 공기 중에서 전기로를 사용하였

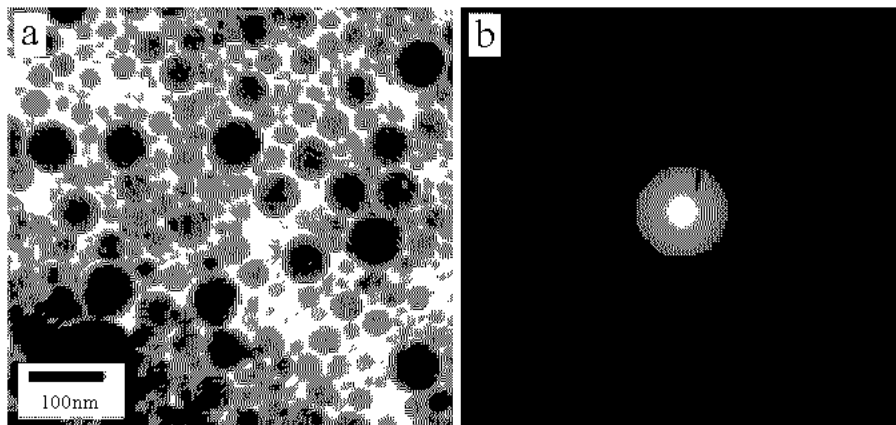


Fig. 1. (a) TEM image and (b) electron diffraction pattern of amorphous silica nanoparticles used in this study.

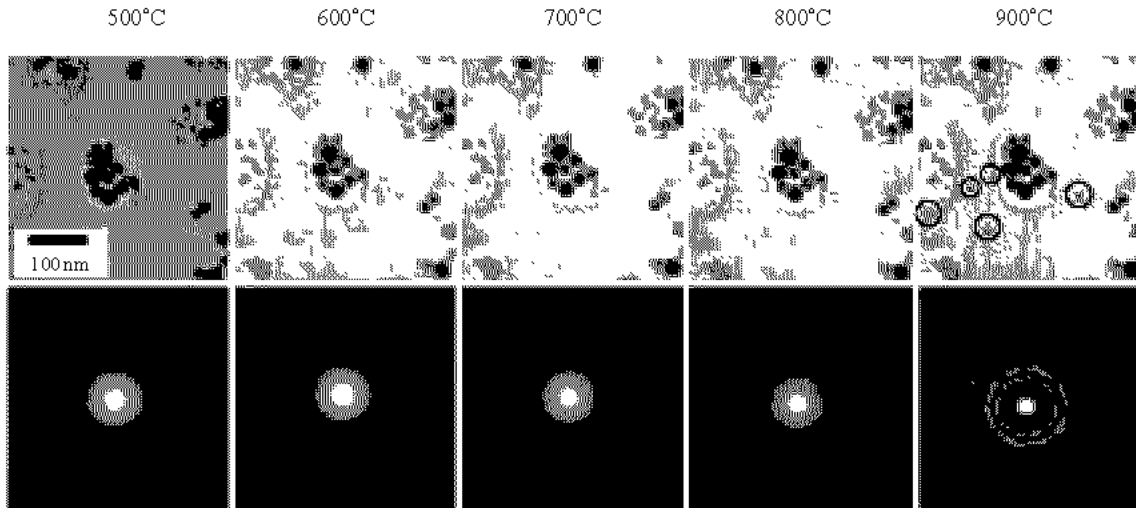


Fig. 2. In-situ TEM images of silica nanoparticles and their corresponding diffraction patterns at various temperatures. Some nano-crystals formed at 900°C were circled on the image.

고, 승온속도를 분당 10°C로 유지하였으며, 500, 600, 700, 800, 900°C까지 승온하여 1시간 동안의 온도를 유지한 후 자연냉각 시켰다.

결과 및 고찰

Fig. 1a는 초기 비정질 실리카 나노입자의 투과전자 현미경 사진을 보여주고 있는데, 입자의 크기는 10~100 nm 정도의 크기로 이루어져 있다. 상온에서의 에너지 여파된 전자회절도형(Fig. 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.

동일 시료를 탄소 지지막이 입혀진 Mo-grid 위에 장착하여 전자현미경 내 직접 가열 실험을 수행하였다. 온도가 올라감에 따라 Fig. 2에서 보는 바와 같이 시료는 800°C까지는 전자회절상이나 이미지상의 변화가 없이 관찰이 되었으며, 850°C 이후부터 새로운 회절점이 형성되는 것을 볼 수 있었다. 온도가 더 상승

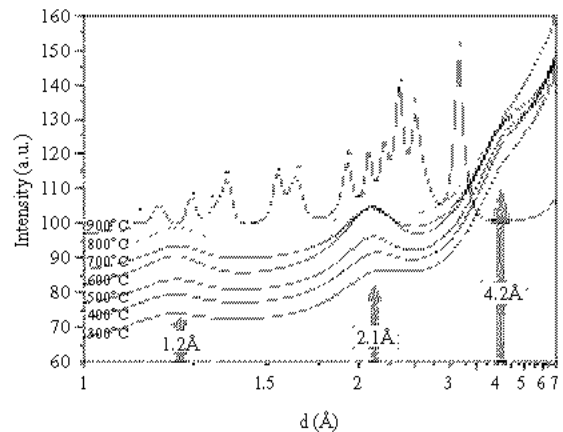


Fig. 3. Radial distribution function of electron diffraction of in-situ heated silica nanoparticles in TEM. [* : SiO (JCPDS NO. 30-1127), o: orthorhombic tridymite (JCPDS NO. 42-1401)]

하여 900°C가 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 Å영역에서 나타났으며, 시간이 지남에 따라 그 회절점의 수가 증가하는 것이 관찰되었다. 900°C에서의 전자현미경 사

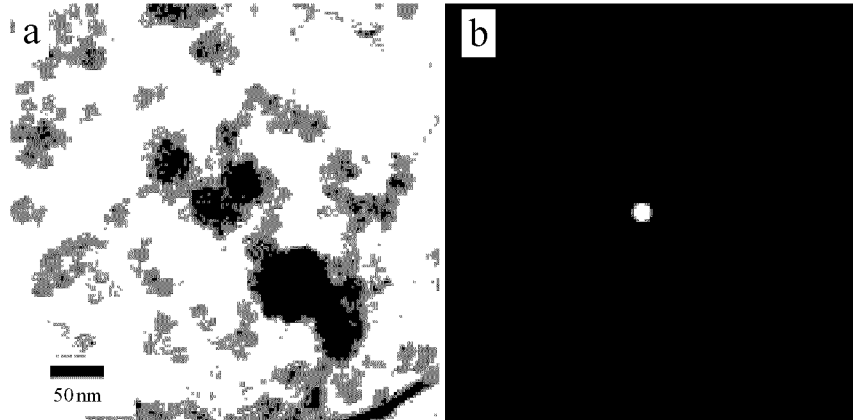


Fig. 4. (a) TEM image and (b) electron diffraction pattern of nanoparticles after cooling down to room temperature.

진을 보면 원래 실리카 나노입자 주변에 새로운 나노입자들이 생성되는 것을 볼 수 있었으며 (Fig. 2의 900 °C image에 원으로 표시), 결정질 입자의 생성으로 인해 회절점들이 형성됨을 알 수 있었다.

회절패턴의 정량적인 분석과 새로이 생성된 나노입자가 무엇인지 확인하기 위해 전자회절 도형을 CRISP/ELD 프로그램을 사용하여 분석을 시도하였다 (Zou et al., 1993) 우선 Al 또는 Au 표준시편으로 회절 패턴에 대한 calibration을 수행한 후 d-값에 따른 회절 패턴의 세기를 RDF (radial distribution function) 화일로 변환하였다. 변환된 파일은 Fig. 3에서 보여주듯 d-값에 따라 그래프로 도시할 수 있었는데, 첫 번째 ring (4.5 ~ 3.6 Å)의 회절강도가 가장 강하고, 두 번째 ring (2.3 ~ 1.9 Å)의 회절강도가 중간정도이며, 세 번째 ring (1.3 ~ 1.1 Å)이 약하게 나타나는 것을 정량적으로 알 수 있었다. 가열 온도의 상승에 따라 세 ring들이 점이적으로 증가하는 양상을 보이다가 900°C에서는 확실한 피크 형태로 변화된 것을 볼 수 있었다. 이들의 peak를 SiO_x 화합물의 X-ray 회절 자료와 비교 분석한 결과 orthorhombic tridymite (JCPDS NO.42-1401)와 SiO (JCPDS NO. 30-1127)가 혼재한 양상임을 파악할 수 있었다 (Fig. 3). SiO의 존재는 800°C 이상의 고온과 고진공 하에서 SiO₂ (s) → SiO (g) + 1/2 O₂ (g)로 쉽게 휘발되었다가 다시 SiO 나노입자의 형태로 증착되어 나타난 것으로, 이는 기존의 연구 결과를 통

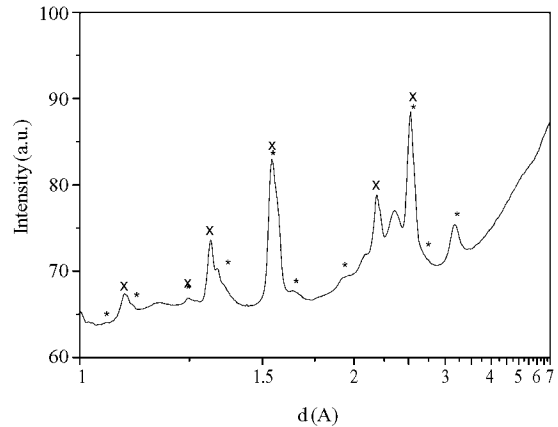


Fig. 5. Radial distribution function of electron diffraction of nanoparticles after cooling down to room temperature. [* : SiO (JCPDS NO. 30-1127), x : SiC (JCPDS NO. 29-1129)].

해 예측할 수 있었다 (Waltenburg & Yates, 1995; Shimoo et al., 2001). 하지만, 전자회절도형에서 SiO를 제외한 피크는 원래 존재했던 실리카 나노입자의 구조가 고온에서 비정질 구조에서 변화되어 orthorhombic tridymite로 전이되어 형성됨을 확인할 수 있었다. 온도가 1,000°C에 달하면 SiO₂ 나노입자가 크기가 작은 입자부터 녹기 시작하여 서로 엉겨 붙기 시작하며, 1,100°C를 거쳐 1,150°C로 가면서 그 현상은 더욱 더

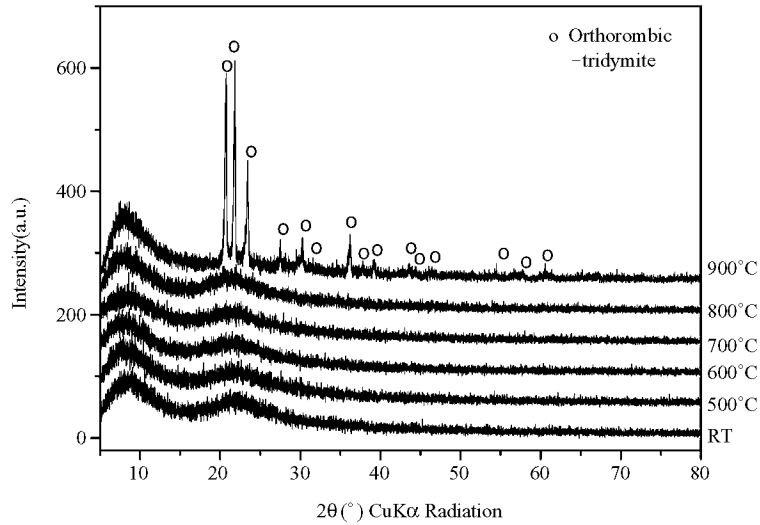


Fig. 6. Powder X-ray diffraction patterns of amorphous silica nanoparticles after annealing process in the air.

심하게 일어나 큰 입자들도 함께 엉겨 붙기 시작하였고 또한 새로이 증착되는 나노 입자들도 더 많이 확인할 수가 있었다.

한편, 가열된 시료를 냉각하는 과정에서 증착된 SiO₂ 나노입자는 탄소막과 반응하여 서서히 cubic SiC 결정으로 변화되어 가는 것을 전자회절도형 분석을 통해서 알 수가 있었다(Figs. 4, 5). 이러한 결과는 TEM 내에서 가열 실험시 주의해야 될 사항 중의 하나로 여겨진다. 따라서, 일반적으로 가열 실험시 Mo-grid에 탄소막을 입혀 실험을 하게 되는 상황을 고려할 때, 고온에서 시료가 탄소막과의 반응을 통해 carbide 화합물을 형성할 가능성이 있는 물질인 경우, 실험 결과의 해석 시 carbide의 생성 가능성을 간과해서는 안 될 것으로 사료되며, 이런 경우 비정질 SiO₂막이 입혀진 Mo-grid를 사용하는 방법으로 이 문제점을 해결할 수 있으리라 생각된다. 하지만 본 실험에서는 실리카 나노입자에 대한 실험으로 분석상의 더 큰 문제점을 줄 수 있어 사용하지 못했다.

전자현미경 내 직접가열 실험에서는 탄소지지막의 영향과 SiO₂과 SiC의 생성으로 인해 실제 연구하고자 하는 실리카 나노입자의 결정구조의 변화를 회절 패턴만을 이용해 세밀히 살펴보기는 힘들었으며, 이를 보완하기 위해서 전기로 내에서 공기 중 가열실험을

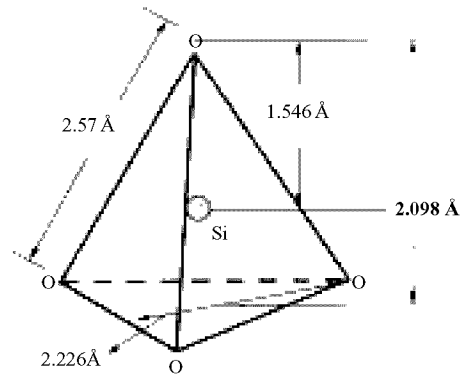


Fig. 7. Basic structure of SiO₄ tetrahedra.

수행하였다. Fig. 6은 전기로 가열실험을 통해서 얻은 실리카 나노입자의 분말 X-선 회절그래프이다. 전자현미경 내 직접 가열 실험과 유사하게 입자들은 900°C에서 결정화가 급격히 일어나는 것을 볼 수가 있는데 전자회절분석에서 예상한 것과 같이 peak들의 위치가 orthorhombic tridymite와 잘 일치하는 것을 볼 수가 있었다.

비정질 실리카 나노입자의 상온 전자회절도형과 X-선 실험에서 볼 수 있는 상온 회절그래프는 실리카 나노입자가 완전한 비정질 구조를 가졌다고 보다

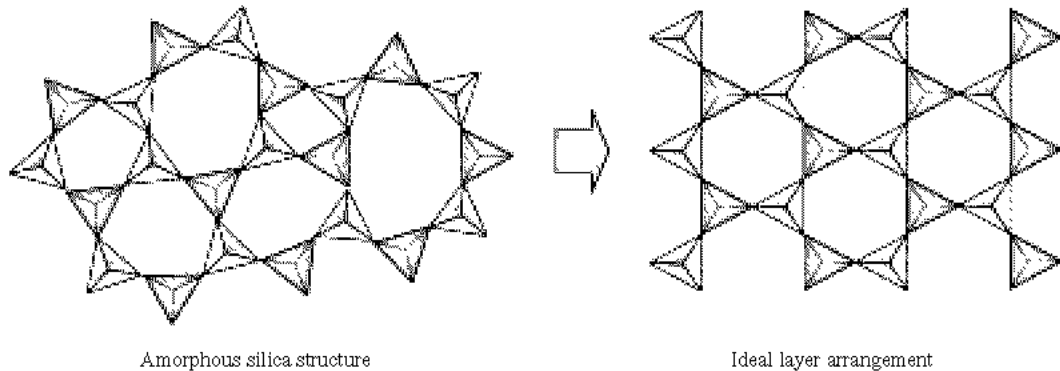


Fig. 8. A schematic structure of amorphous silica and its transition to the idealized layer structure of tridymite by heating.

는 짧은 거리내에서는 어느 정도의 규칙성을 가진 구조로 이루어졌음을 지시하고 있다. 이러한 규칙성은 실리카 화합물의 특징으로 보여지며, 가장 기본적인 단위인 SiO_4 tetrahedra와 밀접한 관계가 있다(Fig. 7). 즉, silicon 원자와 oxygen 원자가 임의적으로 glassy하게 배열되어 있더라도 나노미터 영역에서는 SiO_4 라는 rigid한 unit을 기본으로 배열되어 있게 된다. 이는 broad한 amorphous ring들 중 두 번째 ring(2.3~1.9 Å)은 $d_{(O-O)}=2.226 \text{ \AA}$, $d_{(Si-Si)}=2.098 \text{ \AA}$ 에 해당되며, 이들 기본 단위가 다양한 크기의 corner sharing ring 상태에서 열역학적으로 안정한 육각형 형태로 결정화가 진행되는 것으로 예상할 수 있다.

이러한 추측은 900°C의 가열 시료에서 보여주는 새로운 회절피크들의 생성 및 결정화 과정에서 보다 구체적으로 파악될 수 있다. 즉, 회절상의 위치로 미루어 보아 orthorhombic tridymite로의 결정화는 비정질 구조의 기본 unit인 tetrahedral SiO_4 로부터 열적 에너지에 의해 vibration에 의한 Si-O-Si 사이의 결합의 끊어짐과 rotation의 과정을 통한 새로운 결합의 형성 과정을 거치면서 열역학적으로 더 안정한 육각형의 구조를 기본틀로 하여 orthorhombic tridymite 구조로 변화됨을 추측할 수 있다(Fig. 8).

구체적으로 어떠한 형태의 연결과 변형, 그리고 어느 정도의 규칙성을 가지는지를 알기 위해서는 추가적인 작업이 필요하며, 특히 고분해능 작업과 고온 직접 가열실험이 가능한 초고전압 투과전자현미경을 이용하면 비정질-결정질 변화를 원자 수준에서 연구할

수 있으리라 예상된다.

결론

비정질 실리카 나노입자의 TEM 가열 실험에서 보여 준 에너지 여과된 전자회절도형은 비정질 구조가 어느 정도의 규칙성을 가지고 있으며 가열과정을 통해 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, 냉각 과정 중 증착된 SiO 나노입자가 탄소 지지막과의 반응으로 SiC 나노입자로 변화됨을 알 수 있었다. 공기 중에서의 고온 가열에서도 역시 orthorhombic tridymite로의 결정화가 이루어짐을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- Ahn J, Kim J, Lo GQ, Kwong DL: Suppression of stress induced leakage current in ultrathin N2O oxides. Appl Phys Lett 60 : 2809, 1992.
- Kim YJ, Jeung JM, Lee YB, Lee S, Song J: An investigation of in situ TEM heating experiments of powder samples. Korean J of Electron Microscopy 31(4) : 315-323, 2001.
- Liu F, Rugheimer P, Mateeva E, Savage DE, Lagally MG:

- Response of a strained semiconductor structure, *Nature* 416 : 498, 2002.
- Lucovsky G, Banerjee A, Hinds B, Claflin B, Koh K, Yang H: Minimization of suboxide transition regions at Si/SiO₂ interfaces by 900°C rapid thermal annealing. *J Vac Sci Technol B* 15 : 1074, 1997.
- Muller DA, Sorsch T, Moccio S, Baumann FH, Evans Luteroth K, Trimp G: The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxide. *Nature* 399 : 758, 1999.
- Sandhage KH, Dickerson MB, Huseman PM, Caranna MA, Clifton JD, Bull TA, Heibel TJ, Overton WR, Schoenwaelder MEA: Novel, Bioclastic route to self assembled, 3D, chemically tailored meso/nanostructures: shape preserving reactive conversion of biosilica (diatom) microshells. *Adv Mat* 14 : 429, 2002.
- Shimoo T, Takeuchi H, Okamura K: Thermal stability of polycarbosilane derived silicon carbide fibers under reduced pressures. *J Am Ceram Soc* 84 : 566-570, 2001.
- Vrieling EG, Beelen TPM, van Santen RA, Gieskes WWC: Mesophases of (bio)polymer silica particles inspire a model for silica biomineralization in diatoms. *Angew Chem* 114 : 1613, 2002.
- Waltenburg HN, Yates JT: Surface Chemistry of Silicon. *Chem Rev* 95 : 1589-1673, 1995.
- Yasuda T, Ma Y, Habermehl S, Lucovsky G: Low temperature preparation of SiO₂/Si(100) interfaces using a two step remote plasma assisted oxidation deposition process. *Appl Phys Lett* 60 : 434, 1992.
- Zou X, Sukharev Y, Hovmoller S: Quantitative electron diffraction new features in the program system ELD, *Ultra-microscopy* 52 : 436-444, 1993.

< 국문 초록 >

본 연구에서는 에너지 여과장치와 직접 고온 가열 장치를 이용하여 실리카 나노입자의 비정질 구조 분석과 가열실험을 통한 구조변화에 대해 연구하였다. 실리카 나노입자의 전자회절도형은 세 개의 diffuse한 ring으로 구성되어 있으며, 900°C의 온도에서 실리카 나노입자는 서서히 결정화가 이루어짐을 알 수가 있었다. 세 개의 diffuse한 ring은 비정질 실리카 구조가 SiO₄ tetrahedra 구조의 기본 단위로 이루어졌으며, 가열에 의해 이들이 점이적으로 tridymite 이상적인 층상 구조로 결정화되어 간다는 것을 이해할 수 있었다. 또한 전자현미경 내의 고진공하에서 850°C 이상의 온도 가열로 인해 SiO₂로부터 증발된 SiO가 grid에 재증착되는 것을 관찰할 수 있었고, 남아 있는 SiO₂는 전기로를 이용한 가열 실험결과와 같이 비정질 구조에서 orthorhombic tridymite로의 결정화가 이루어짐을 알 수 있었다.