

2 최신 수차보정 주사투과전자현미경/ 전자에너지손실분광법을 활용한 전자재료 분석의 최신 동향

글_오준협 인턴연구원 · 장재혁 선임연구원 | 한국기초과학지원연구원

1. 서론

정보통신과 전자소자의 기술발달로 인해 신 소재를 활용한 반도체/전자기기가 고도화 되고 있다. 이로 인해 전자소자의 분석 및 평가를 위한 다양한 분석기술이 요구된다.

투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM)은 나노미터 영역에서 원자레벨의 수준까지 이미징 및 구조분석이 가능하며, 동시에 재료의 화학분석을 할 수 있는 Tool이다. 최근에는 전통적인 분석분야인 금속, 세라믹 뿐 아니라 바이오 및 고분자 등의 연구 분야로도 점차 확대되고 있다. 투과전자현미경은 이미지와 회절분석을 통해 재료의 구조 및 결합, 결정학적 정보를 분석하고, 분광학을 통해서 화학분석이 가능하다. 구조 및 결합은 회절과 상(phase)에 의해 발생하는 콘트라스트로 분석한다. 결정학적 정보는 다양한 회절도형(SADP, CBED, NBED)으로부터 분석한다.

주사투과전자현미경(scanning transmission electron microscopy, STEM)은 투과전자현미경과 다르게 전자빔의 크기를 Å 사이즈로 최소화하여 샘플을 스캔하면서 이미지를 얻으며, 최신의 수차보정기가 개발되면서 5차 수차계수까지 보정을 통해 pm레벨의 고분해능 이미지 분석과 단위자 레벨의 화학분석이 가능하게 되었다 [1-3].

그림 1은 주사투과전자현미경의 원리를 간단히 도식화한 것이다. 그림 1내에서, 파란색 원형으로 그려진 HAADF (high-angle annular dark field) 검출기는 스캔한 전자빔과 샘플의 원자핵에서 발생한 러더포드(rutherford) 산란을 수집하며, 샘플의 원자번호에 따른 Z-contrast 이미지를 형성한다. 따라서 상대적으로 무거운 원소는 높은 contrast를 가지게 되고, 상대적으로 가벼운 원소는 낮은 contrast를 보인다. 최신 개발된 ABF (annular bright field) 검출기를 통해 산소와 같은 경량원소까지 이미지로 동시에 얻을 수 있다 [2].

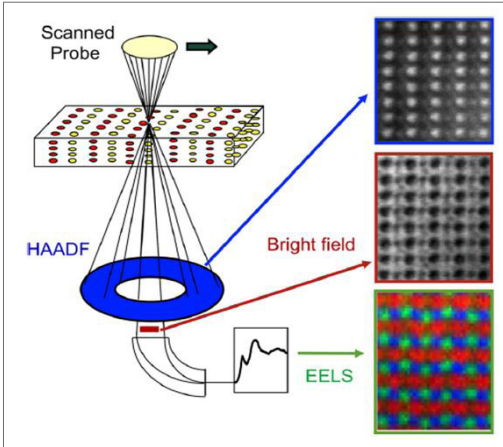


그림 1 ▶ 주사투과전자현미경에서 얻을 수 있는 HAADF, BF 이미지와 EELS mapping 이미지 [2].

주사투과전자현미경은 시편의 STEM 이미지를 획득하면서, EDS (energy dispersive spectroscopy)와 EELS (electron energy loss spectroscopy) 분석을 진행할 수 있다 (그림 1). EDS는 시편에 주사된 전자빔에 의해 발생한 특성 X-ray를 분석하여 화학적 정보를 알 수 있으며, EELS는 투과전자빔에서 샘플을 투과하여 잃은 전자의 에너지를 검출하여 분석한다. 이를 활용하면, 결정내에 포함된 불순물의 위치와 원자레벨의 mapping 이미지 및 결합에 따른 전자 구조정보를 알 수 있다.

STEM과 EELS는 수차보정기와 단색기(monochromator) 기술이 발전함에 따라서 발전하고 있으며, 다양한 분야에서 사용되고 있다. 원자레벨 이미징과 함께 다양한 소자에서 필요한 다음과 같은 분석법(strain, band gap 측정 및 oxygen vacancy 분석)의 활용에 대해서 기술하고자 한다.

2. STEM/ EELS의 응용

2.1 Z-contrast 이미지의 활용

주사투과전자현미경의 Z-contrast 이미지 특성 때문에, 원자번호가 다른 원소를 포함하고 있는 다층 박막을 TEM이미지보다 쉽게 구별할 수 있다. 이러한 특성을 활용하면, 메모리 소자, AP소자, 전자소자 등 나노미터(nm) 수준의 다양한 박막이 적용된 소자 내에서, 박막들의 두께 및 결합 등을 STEM을 활용하여 분석할 수 있다 [4-8]. 또한 HAADF 검출기 뿐만 아니라, LAADF, ABF 검출기 등의 다양한 신호를 수집하여 이미지를 구현한다.

그림 2와 같이 multiple quantum well (MQW) 구조의 경우 기존의 TEM 이미지로는 InGaN/GaN 층의 구별이 어려우나, HAADF 이미지에서는 매우 쉽게 층간 구별이 가능하다. QW층의 두께와 조성에 따라 소자의 특성이 다르게 나타나고, defect의 유무 역시 성능에 직접적이기 때문에 명확하게 분석하는 것은 소자 성능과 직접적으로 관련이 있는 매우 중요한 요소이다. H. Woo [4]는 PA-MBE를 사용하여 InGaN / GaN MQW 구조를 성장시켰으며 재료의 특성을 분석하고 주사투과전자현미경으로 QW의 두께를 분석하였다. 그림 2의 주

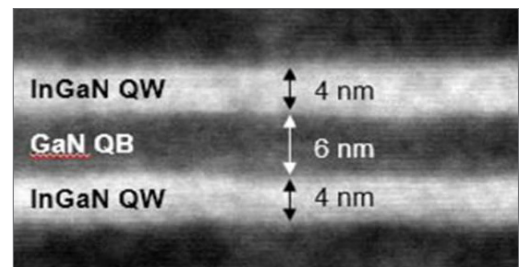


그림 2 ▶ MQW의 Cross section 주사투과전자현미경 이미지 [4].

사투과전자현미경 이미지에서 Z-contrast가 명확하게 나타난 것을 확인 할 수 있으며 층의 두께와 계면 구조 분석이 가능한 것을 알 수 있다.

2.2 2D / 3D 화학조성 분석

주사투과전자현미경에서 화학적 분석의 장점은 투과전자현미경과 다르게 이미지를 보면서 화학분석이 가능한 것이다. 화학적 분석은 최근 기술이 발전하면서 원자레벨에서의 분석이 가능하며 2D 뿐만 아니라 3D 화학 분석도 가능하게 되었다 [9-14].

그림 3은 수차보정 주사투과전자현미경을 통해 EDS mapping 분석 이미지를 나타내었다. SrTiO₃ bi-crystal에서 10°기울어진 전위 코어의 원자 배열, 및 원자 분포 등을 고분해능 HAADF 이미지를 통해서 확인하고, EDS mapping을 통해 oxygen vacancy가 전위 코어에 존재함을 확인하였다. 이러한 결과는 동일한 방향에서 원자들의 배열과 그 배열 내에서 경량원소인 산소의 분포가 다르게 나타남을 보

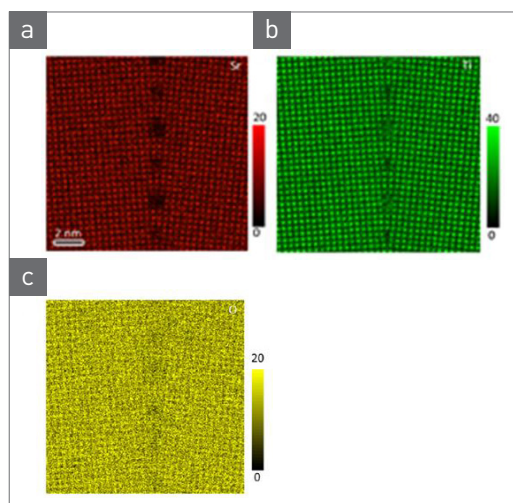


그림 3 ▶ SrTiO₃ bi-crystal에서 10° 기울어진 입자 경계의 EDS 매핑 (a) Sr, (b) Ti, (c) O [10].

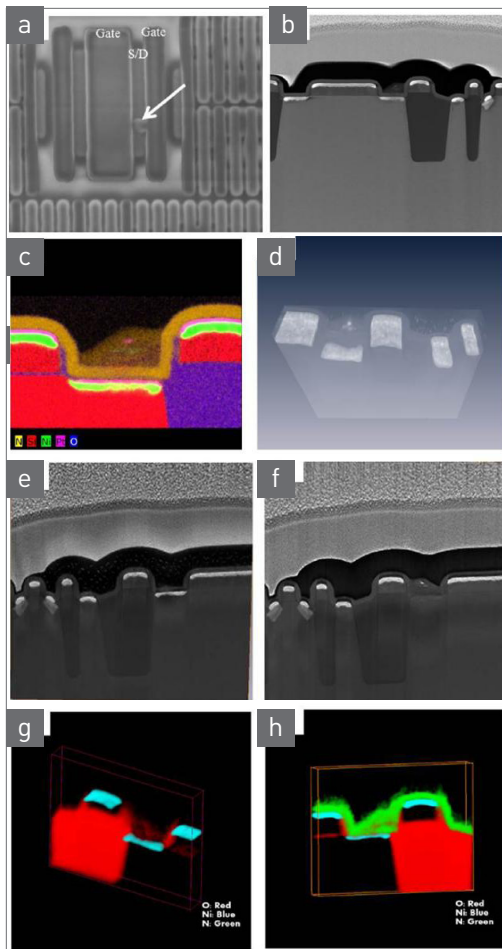


그림 4 ▶ (a) 결함의 위치를 보여주는 Top view SEM 이미지, (b) 단면 TEM 이미지, (c) 단면 EDS 매핑 이미지, (d) 3차원 재구성 이미지, (e-f) STEM 이미지, (g-h) 3차원 EDS 재구성 이미지 [13].

여주는 것이다. 이러한 분석은 STEM/EDS의 장점과 수차보정기가 개발됨에 따라 가능해졌다 [10].

최근에는 EDS의 발달로 인해 STEM/EDS를 조합하여 반도체 소자의 3D 분석이 가능해졌다. 3차원 분석은 시편의 깊이 정보를 얻을 때 유용하며 소자의 결함 및 불량률의 원인 분석에 대한 정보를 제공한다. 투과분석법은 2D 분석

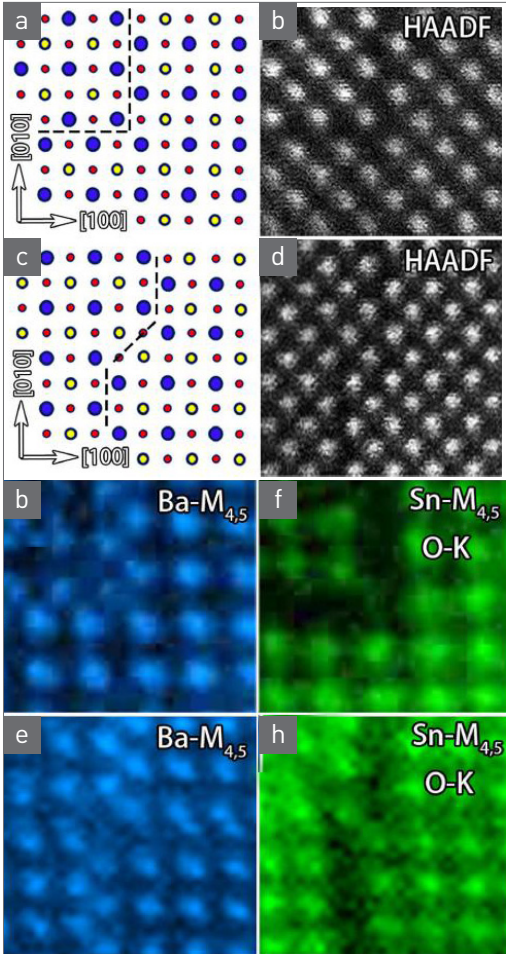


그림 5 ▶ (a), (b) 원자 모델, (c), (d) HAADF 이미지, (e-h) EELS mapping [14].

으로 투영된 영상을 나타내기 때문에 종종 잘못된 정보를 전달하기도 한다. 최신의 3D 구조를 가지는 소자의 경우, 3차원의 화학 분석이 필요하며, 이러한 3차원 EDS 분석을 통해서 실제 소자의 구조를 이해할 수 있을 뿐 아니라, 불량 원인을 좀 더 명확하게 할 수 있다. 그림 4는 3D EDS 결합 분석의 예를 나타내었다. 서로 다른 위치의 박막 분석을 위해, 3차원 영상을 얻고, EDS를 통해서 결합 위치 및 화학 분석을 3차원으로 제공한다 [13].

EELS의 경우 EDS 보다 많은 정보를 제공하며 에너지 손실에 대한 정보를 통해 전자 궤도 및 결합상태의 정보를 제공한다. 물론 EELS도 화학적 분석을 통해 EDS와 같이 화학적 mapping이 가능하다, 특히 최근의 투과전자현미경에서는 EDS와 EELS 모두 원자레벨의 공간 분해능을 가진다. 그림 5는 투명 전도성 산화물인 BaSnO₃를 분석할 결과를 보여준다. STEM이미지로는 구별하기 어려운 두 가지 다른 결합을 “고배율의 원자 mapping”을 통해 밝혀내었다. 그림 5의 아래 EELS mapping을 통해서 각 계면에서의 산소 결핍층이 결합에 존재함을 보여준다.

2.3 원자 수준의 Strain 분석

MOSFET 소자에서도 SiGe과 같은 에피박막을 통해 기판에 strain을 주어, 성능을 향상시키는 ‘strain engineering’을 하고, 최근 페로브스카이트 에피텍셜 박막에 대한 연구가 기초과학연구를 위해 활발히 진행되고 있다. 에피텍셜 박막과 기판의 계면에서 자연스럽게 strain이 형성된다. 에피 박막의 두께에 따라서 계면 strain이 다르게 분포되거나, 이러한 strain에 의해서 계면의 구조가 defect를 형성, 이중의 구조를 가지게 되는 경우도 발생한다. Strain 분석을 위해서는 회절 패턴의 위상 분석(GPA)을 사용하여 Strain 분포를 분석 할 수 있다 [15-22].

J. H. Kwon[15]은 고분해능 HAADF 이미지를 통해 strain 분석을 진행하고, 이와 동시에 EDS분석을 하여 원자들의 위치에 따른 strain의 변화를 원자레벨 수준으로 분석하였다. 그림 6은 에피박막과 Strain의 분포 그

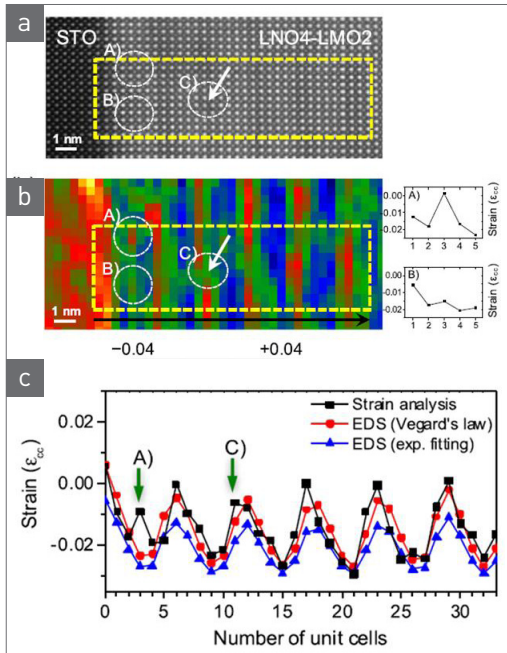


그림 6 ▶ (a) HAADF 이미지, (b) 변형을 매핑 이미지, (c) 변형률과 vegard 및 fitting 그래프 [15].

리고 EDS분석 데이터를 보여준다. 특히, 이러한 GPA 분석을 통해 확인된 변형률의 변화와 Vegard 법칙 및 실험 fitting 모델에 기반한 화학 조성과의 관계를 직접 확인할 수 있었다.

이러한 계면에 대한 strain 분석은 다양한 재료에 적용되어 연구가 되고 있으며 저배율에서부터 원자레벨 단위까지 다양하게 분석하고 있다 [17-22].

2.4 Band gap 분석

최근 고성능 금속 및 산화물 트랜지스터 등 [24]의 다양한 재료가 적용되고 band gap engineering을 통해 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 다층 박막에서의 band gap 변화를 확인하기 위해서 band gap 측정은 필수적인 요소이다 [23-25]. 최근 투과전자현미경의 단색

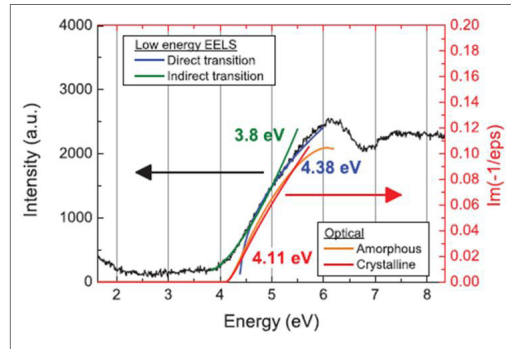


그림 7 ▶ EELS 스펙트럼과 엘립소메터의 band gap 분석 그래프 [23].

기(monochromator)를 통해서 수십 meV의 에너지 분해능은 나노스케일의 band gap 측정을 가능하게 하였다. 그림 7은 CaTiO₃의 band gap을 측정된 데이터를 보여준다. band gap은 low loss 영역에서 얻을 수 있으며, 아래 그림과 같이 백그라운드와 피크가 올라가는 영역의 선형 피팅의 교차점을 통해서 구해진다. EELS 실험과 광학적 측정 방법인 엘립소메터로 측정된 값을 계산하여 모두 아래 그림에 나타내었으며, 실험적으로 측정된 EELS 통해 얻어진 indirect band gap은 3.8eV, direct band gap은 4.38 eV로 확인되었다.

이러한 분석은 원자 수준의 STEM이미지와 함께 계면에서의 band gap 변화 또는 박막내의 defect에 따른 변화 등을 측정할 수 있을 것이다.

2.5 Oxygen vacancy 이미징

Oxygen vacancy는 산화물 반도체 재료에서 전기적 특성과 밀접하게 관련된 중요한 요소이다. 최근 STEM의 ABF 검출기를 사용하여 경량원소 분석이 가능해지면서, 페로브스카이트 구조의 산화물들은 oxygen vacancy를 직접 이

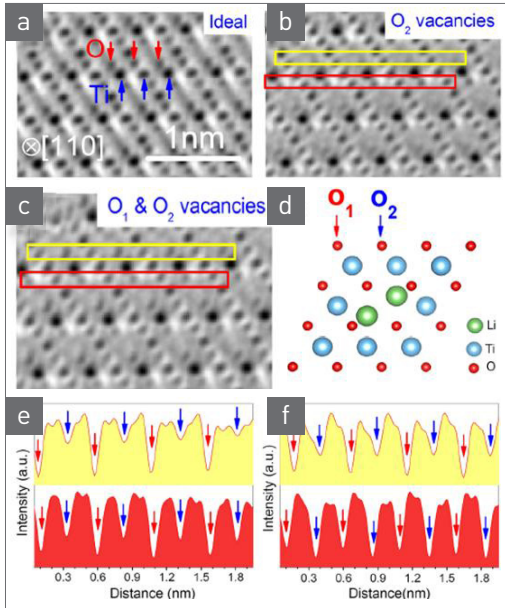


그림 8 ▶ (a) STEM 이미지, (b) O 결핍된 이미지, (c) 공극 영역에서의 이미지, (d) LiTi₂O₄ 투영 모델, (e-f) (b)와 (c)에 대한 선 프로파일 [26].

미징 하기 시작한다. 또한 annular 형태의 ABF 검출기가 개발되면서 경량원소를 좀 더 명확히 구분 할 수 있게 되었다. 이런 산화물에 대한 연구는 자성체, 메모리, 저전력 전자소자 등 다양하게 보고 되고 있다 [26-29].

이러한 팔면체 구조를 명확히 구분하고 분석하기 위해 계면에서의 변화와 회전 등의 요소에 대해 분석한다. 그림 8은 STEM-ABF 이미지를 나타내었다. (110) 방향으로 투영된 LiTi₂O₄의 구조 모델을 분석하였고 산소의 위치를 빨간색 화살표로 표시하였다. 산소 공공의 위치에서 산소의 contrast가 나타나지 않으며 O₁, O₂의 산소 공공을 직접 이미지한 결과를 나타낸다.

Oxygen vacancy 뿐만 아니라 ABO₃의 페로브스카이트 구조의 산화물 내에 있는 BO₆의 팔면체를 직접 관찰하는데도 ABF 이미지는 활

용되고 있다. BO₆팔면체 구조를 인위적으로 조절하여, 산화물의 특성을 제어하려 한다. 따라서 이러한 팔면체의 크기, 모양, 결합구조와 특성을 이해하여야 한다.

3. 최신 STEM/EELS분석 분야 소개

최신 STEM/EELS을 활용한 분석은 전자빔에 의해서 재료가 손상되지 않도록 하기 위해서 저전압(60 kV)이하로 가속전압을 낮추고, 최신의 수차보정기를 부착하여 저전압에서도 원자레벨 이미지를 얻을 수 있다. 이러한 저전압, 초고분해능 이미징을 통해 산소의 거동 분석 [31], 그래핀에서의 불순물 원자 거동 [32] 등을 원자 동역학 분야에 대한 분석을 진행 할 수 있다. 뿐만 아니라, 차세대 단색기를 통해 기존의 0.7~1 eV 수준의 EELS 에너지 분해능을 수~수십 meV까지 향상시켜, 이전 세대에서는 얻을 수 없었던, 재료의 포논(phonon) 모드까지 측정할 수 있게 되었다. 이러한 향상된 에너지 분해능은 더욱 정확한 band gap mapping [30], 표면 플라즈몬 분석, core loss를 활용한 보다 정확한 전자구조 분석 등을 가능케 한다. 즉, 최신의 투과전자현미경을 활용하면 이전에는 얻을 수 없었던 영역의 에너지 분해능을 통해서 분자수준의 동역학, 새로운 원자 레벨의 분해능을 통해 기초과학 및 응용과학에 활용될 수 있고, 새로운 분석법을 적용할 연구 분야의 발굴이 필요하다.

4. 맺음말

최신 주사투과전자현미경의 수차보정기와 단색기가 도입되면서 원자레벨의 고분해능으로 분석이 가능하게 되었다. 원자레벨 이미징과 화학분석을 단원자까지 할 수 있고, 앞서 언급된 수준의 에너지 분해능을 통해서 완전

히 새로운 투과전자현미경 분석이 가능하게 되었다. 즉, 원자들의 동역학적 움직임과 표면 플라즈몬의 분석, 향상된 core loss의 분석 등을 통해 이전에는 얻지 못하던 초고분해능 분석을 통해 차세대 반도체재료, 전자재료, 소재의 개발에 중요한 역할을 할 것으로 기대된다 [9-26].

참 / 고 / 문 / 헌

- [1] S. J. Pennycook, D. E. Jesson, M. F. Chisholm, N. D. Browning, A. J. McGibbon, and M. M. McGibbon, *JMASA*, 1, 231 (1995).
- [2] S. J. Pennycook, C. Li, M. Li, C. Tang, E. Okunishi, M. Varela, Y. Kim, and J. H. Jang, *Journal of Analytical Science and Technology*, 9, 11 (2018).
- [3] S. J. Pennycook, *Ultramicroscopy*, 180, 22 (2017).
- [4] H. Woo, J. Kim, S. Cho, Y. Jo, and C. Hyun, *Appl. Sci. Conver. Technol.*, 26, 52 (2017).
- [5] Y. H. Ra, R. Navamathavan, S. Kang, and C. R. Lee, *J. Mater. Chem. C*, 2, 2692 (2014).
- [6] M. Rudziński, R. Kudrawiec, G. Patriarache, R. Kucharski, P. Caban, and W. Strupiński, *J. Cryst. Growth*, 414, 87 (2015).
- [7] M. Holland, M. Van Dal, B. Duriez, R. Oxland, G. Vellianitis, G. Doombos, A. Afzaljan, T. K. Chen, C. H. Hsieh, P. Ramvall, T. Vasen, Y. C. Yeo, and M. Passlack, *Sci. Rep.*, 7, 1 (2017).
- [8] M. Lorenz, H. Wei, F. Jung, S. Hohenberger, H. Hochmuth, M. Grundmann, C. Patzig, S. Selle, and T. Höche, *J. Mater. Res.*, 32, 3936 (2017).
- [9] E. Bartolomé, P. Cayado, E. Solano, C. Mocuta, S. Ricart, B. Mundet, M. Coll, J. Gázquez, A. Meledin, G. van Tendeloo, S. M. Valvidares, J. Herrero-Martín, P. Gargiani, E. Pellegrin, C. Magén, T. Puig, and X. Obradors, *Adv. Electron. Mater.*, 3, 1 (2017).
- [10] P. Gao, R. Ishikawa, B. Feng, A. Kumamoto, N. Shibata, and Y. Ikuhara, *Ultramicroscopy*, 184, 217 (2018).
- [11] P. Lu, R. Yuan, and J. M. Zuo, *Microsc. Microanal.*, 23, 145 (2017).
- [12] A. Genç, H. Cheng, J. Winterstein, L. Pullan, B. Freitag, and H. L. Fraser, *Microsc. Anal.*, 116, 23 (2012).
- [13] B. Fu and M. A. Gribelyuk, *J. Appl. Phys.*, 123, 161554 (2018).
- [14] J. Gázquez, G. Sánchez-Santolino, N. Biškup, M. A. Roldán, M. Cabero, S. J. Pennycook, and M. Varela, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 65, 49 (2017).
- [15] J. H. Kwon, P. Lu, J. Hoffman, R. Yuan, A. Yoon, A. Bhattacharya, and J. M. Zuo, *Semicond. Sci. Technol.*, 32, 1 (2017).
- [16] K. Wang, A. Wang, Q. Ji, X. Hu, Y. Xie, Y. Sun, and Z. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, 11, 1 (2017).
- [17] R. Guzman, J. Gázquez, B. Mundet, M. Coll, X. Obradors, and T. Puig, *Phys. Rev. Mater.*, 1, 024801 (2017).
- [18] B. Rauschenbach, A. Lotnyk, L. Neumann, D. Poppitz, and J. W. Gerlach, *Materials (Basel)*, 10, 690 (2017).

- [19] R. Guzman, J. Gazquez, B. Mundet, M. Coll, X. Obradors, and T. Puig, *Phys. Rev. Mater.*, 1, 1 (2017).
- [20] Y. Zhu, C. Ophus, J. Ciston, and H. Wang, *Acta Mater.*, 61, 5646 (2013).
- [21] H. Meley, Karandeep, L. Oberson, J. de Bruijkere, D. T. L. Alexander, J. M. Triscone, P. Ghosez, and S. Gariglio, *APL Mater.*, 6, 1 (2018).
- [22] M. Vallet, Y. Claveau, B. Warot-Fonrose, C. Gattel, N. Combe, C. Magen, R. Teissier, A. Baranov, and A. Ponchet, *Proc. Eur. Microsc. Congr. 2016* (Lyon, France, 2016) p. 666.
- [23] A. Krause, W. M. Weber, D. Pohl, B. Rellinghaus, A. Kersch, and T. Mikolajick, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 48, 415304 (2015).
- [24] J. Piñero, D. Araújo, P. Villar, and J. Pernot, *Proc. Eur. Microsc. Congr.*, 2016 (Lyon, France, 2016) p. 656.
- [25] J. Park, S. Heo, J. G. Chung, H. Kim, H. I. Lee, K. Kim, and G. S. Park, *Ultramicroscopy*, 109, 1183 (2009).
- [26] Y. Jia, G. He, W. Hu, H. Yang, Z. Yang, H. Yu, Q. Zhang, J. Shi, Z. Lin, J. Yuan, B. Zhu, L. Gu, H. Li, and K. Jin, *Sci. Rep.*, 8, 4 (2018).
- [27] L. Yao, S. Majumdar, L. Äkäslompolo, S. Inkinen, Q. H. Qin, and S. van Dijken, *Proc. Eur. Microsc. Congr. 2016* (Lyon, France, 2016) p. 1020.
- [28] J. T. Mefford, X. Rong, A. M. Abakumov, W. G. Hardin, S. Dai, A. M. Kolpak, K. P. Johnston, and K. J. Stevenson, *Nat. Commun.*, 7, 11053 (2016).
- [29] T. Kishida, M. D. Kapetanakis, J. Yan, B. C. Sales, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, and M. F. Chisholm, *Sci. Rep.*, 6, 2 (2016).
- [30] C. Li, J. Poplawsky, Y. Yan, and S. J. Pennycook, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 65, 64 (2017).
- [31] J. H. Jang, Y. M. Kim, Q. He, R. Mishra, L. Qiao, M. D. Biegalski, A. R. Lupini, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, S. V. Kalinin, and A. Y. Borisevich, *ACS Nano*, 11, 6942 (2017).
- [32] O. Dyck, S. Kim, S. V. Kalinin, and S. Jesse, *Appl. Phys. Lett.*, 111, 113104 (2017).

저/자/약/력



성명	오준협	
학력	2015년	경남대학교 학사
	2017년	경남대학교 석사
경력	2017년-현재	한국기초과학지원연구원 인턴연구원



성명	장재혁	
학력	2005년	한밭대학교 재료공학부 학사
	2007년	서울대학교 재료공학부 석사
	2011년	서울대학교 재료공학부 박사
경력	2012년	미국 오를리지 국립연구소, Post-doc fellow
	2015년	삼성전자 책임연구원
	2016년-현재	한국기초과학지원연구원 선임연구원