

주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)과 전자 X-ray를 이용한 고분자소재 분석

박 종 래

1. 고분자소재 분석과 전자현미경

전자현미경은 우리가 관찰하고자 하는 대상을 보다 자세히 살피고 싶을 때 자연스럽게 찾게 되는 분석도구 중의 하나이다. 광학현미경이 인간의 육안으로 식별할 수 있는 한계를 0.2 mm 수준에서 300 nm 정도로 확장시켰다면 전자현미경의 경우는 그것을 0.2 nm까지 획기적으로 확장시킨 것이다. 이와같은 식별 한계 (전문용어로는 resolution)의 확장 즉, 분석한계의 확장은 고분자를 비롯한 많은 다른 소재의 구조에 대한 보다 많은 정보를 제공할 수 있게 했다. 그 결과 소재의 구조와 물성간 상관성에 대한 이해가 보다 심화되었으며 이를 바탕으로 용도에 맞는 신소재의 개발도 분자디자인 차원에서부터 가능해 졌다.

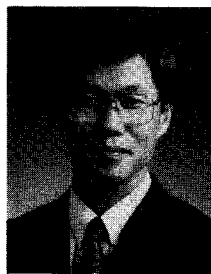
잘 알려진대로 전자현미경에는 표면관찰만을 주목적으로 할 때 사용하는 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM)과 내부구조 관찰을 목적으로 할 때 사용하는 투과전자현미경 (transmission electron microscopy, TEM)이 있고, 전자의 경우는 10nm, 후자의 경우는 0.2 nm까지 식별이 가능하다. 이같은 극히 세밀한 식별능력은 물론 전자빔의 파장이 극히 짧기 때문에 가능하지만 상대적으로 그만큼 전자빔의 세기가 크다는 사실과도 밀접한 관련이 있다. 전자빔에 비교적 안정한 무기질 소재나 금속소재와는 달리, 유기물질의 집합체인 고분자 소재는 전자빔에 대해 매우 취약한 문제점을 안고 있다. 따라서 전자현미경을 사용한 고분자소재의 실제분석에서는 시료의 취급이나 분석과정, 그리고 결과해석 등에 있어 세심한 주의를 요한다.

이 글에서는 전자현미경, 그 중에서도 특히 주사전자현미경을 사용하여 고분자소재를 분석할 때 반드시 알아 두어야 할 것들, 혹은 알아두면 편리한 것들을 간단히 정리

해 보고자 한다. 글 전개의 편의성을 위하여 고분자소재의 특성 및 전자현미경에 사용되는 기본용어를 우선 살펴본 후 주사전자현미경의 원리를, 이론적인 것은 가급적 피하고 초보자나 실제 사용자들에게 실질적인 도움이 될 수 있다고 생각되는 것을, 기술하고자 한다. 따라서 SEM에 대한 기본원리와 시료의 준비방법 그리고 SEM을 사용한 실제 분석례를 소개한 후 최근 관심의 대상이 되고 있는 SEM과 화상분석기법과의 만남도 검토해 보겠다. 또한 고분자의 촉매나 무기첨가제 분석에 유용하게 쓰이고 있는, SEM에서의 X-ray를 이용한 미세분석기법에 대해서도 설명하고자 한다.

1.1 고분자소재의 특성과 전자현미경

우리가 흔히 쓰는 많은 용어들 중에서 '결정성/비결정성/반결정성', '점탄성' 등은 고분자소재의 구조와 가공성을 나타내는 대표적인 표현들이다. 고분자 구조로 통칭되는 것의 내용을 보다 면밀히 살펴보면 거기에는 두가지의 약간 다른 개념이 혼재하고 있음을 발견하게 된다. 즉, 영어로 'structure'와 'morphology'의 개념이 공존하는 것으로 엄밀하게 구분하자면, 'structure'가 국부적인 원자나 분자의 세부내용을 중시하는 개념이라면 'morphology'는 시료전체의 크기나 모양보다는 작지만 원자



박종래

- 1981 서울대학교 섬유공학과 졸업 (학사)
- 1983 서울대학교 대학원 졸업 (석사)
- 1983~1987 한국과학기술연구원 연구원
- 1990 Leeds University(U.K.) 졸업 (박사)
- 1990~1992 Post. Doc.(Leeds Univ.)
- 1992~ 현재 성균관대학교 섬유공학과 조교수

Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis of Polymeric Materials

성균관대학교 섬유공학과(Chong Rae Park, Department of Textile Engineering, College of Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea)

나 분자의 배열상태보다는 큰 범위의 포괄적인 형태를 통찰하는 것이라고 할 수 있다. 따라서 전자현미경을 사용하여 분석하고자 하는 내용이 'structure'의 범주에 드는 것이라면 내부구조의 세부사항을 관찰할 수 있는 TEM이 사용되어야 할 것이고 'morphology'에 관한 것이라면 당연히 SEM이 선택되어야 할 것이다.

고분자소재는 대부분이 C, H, O, N 등의 원소들로 구성된 유기물이다. 이들 원소들은 원자번호가 낮고 비전도성 원자들인 관계로 전자빔에 취약하여 조금만 부주의하게 취급하면 분석도중에 시료의 형태나 내부구조가 변화하는 문제점을 안고 있다. 원자번호가 낮은 원자들은 화면형성시 대비성(contrast)이 낮기 때문에 깨끗한 화상을 얻는 것을 근원적으로 어렵게 할 뿐아니라 지속적으로 전자빔에 노출될 경우 시료에 전하가 축적되는 문제를 일으킨다. 전자현미경 분석용 시료에 대하여 중금속 코팅, 스테이닝(staining) 등의 여러 가지 전처리를 거치는 것은 고분자소재가 지닌 위와 같은 특성과 그로 인한 문제점을 극복하여 유익한 정보를 깨끗하게 얻고자 함이다.

1.2 전자현미경의 종류 및 기능

전자현미경에는 전술한 바와 같이 SEM과 TEM이 있다. 그러나 최근들어 급진전하고 있는 여러 가지 기술발전이 힘입어 전통적인 위의 두가지 현미경외에도 새로운 형태의 것들이 속속 등장하고 있다. **그림 1**은 전통적인 SEM 및 TEM과 개량형태인 새로운 현미경과의 구조적 차이점을 대비시켜 보여주고 있다. 이 글의 내용이 되는 SEM을 보면 새로운 타입의 SEM들은 주로 어떤 종류의 전자빔 집중적으로 포집, 분석하느냐에 따라 그리고 검출기가 어디에 위치하느냐에 따라 현미경의 구조가 달라지고 있음을 알 수 있다. 그림에는 표시되어 있지 않지만, 전자빔을 발생시키는 전자총이 진공상태가 아닌 대기압에서도 작동할 수 있도록 고안된 SEM은 ESEM이라 하여, 시료를 별도의 전처리나 손상없이 있는 그대로 관찰

Gun	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Condenser lenses	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Scan coils	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Detectors	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Specimen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Lenses	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Screen Counter	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
EELS	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Analytical TEM/STEM	AEM	(C)TEM	SEM	EFMA	STEM	Analytical STEM

그림 1. The family of the electron microscopes. The two basic imaging systems(SEM and TEM) are shown in the center. The addition of further detectors or lenses can give each microscope a range of analytical capabilities.

할 수 있다는 점에서 최근들어 관심을 끌고 있다.

1.3 전자현미경을 위한 기본용어 해설

전자현미경의 올바른 작동 및 얻어진 화상의 올바른 해석을 위해서는 현미경의 작동원리와 관련되는 기본 개념을 정확히 파악할 필요가 있다. 많은 중요한 개념 중에서 화상형성에 영향을 미치는 몇가지 요소에 대해 아래에 설명한다.

1.3.1 수차현상(Aberrations)

이는 두가지 원인에 의하여 발생한다. 하나는 현미경에서 사용되는 전자빔이 파장이 서로 다른 것들로 구성되어 있을 경우 전자기 렌즈를 통과할 때 굴절되는 정도가 달라지므로써 깨끗한 화상이 형성되는 것을 방해하는 것(chromatic aberration, **그림 2**)이다. 다른 하나는 단일 파장의 전자빔이라 하더라도 전자기렌즈가 곡면을 이루고 있기 때문에 렌즈의 가장자리와 중심부를 통과하는 것들이 서로 다르게 굴절되므로써 정확한 화상형성을 방해하는 현상(monochromatic aberration, **그림 3**)이다. 전자빔의 경우는 파장이 거의 균일하므로 chromatic aberration은 그다지 크지 않지만 monochromatic aberration은 현미경의 광학축 정렬이 제대로 되지 않거나 전자빔의 집속이 불충분할 경우 화상형성에 심각한 문제를 야기할 수도 있으므로 본격적인 분석에 앞서 현미경의 광학축 정렬 등에 세심한 주의를 기울여야 한다.

1.3.2 화상왜곡(Astigmatism)

전자기렌즈의 수직축과 수평축을 통과하는 전자빔들이 각각 서로 다른 정도로 굴절되면 형성되는 화상은 결과적으로 실제보다 크게, 작게 혹은 찌그러져 보인다(**그림 4**와 **그림 5**). 이러한 현상을 화상왜곡이라고 하는데 이것

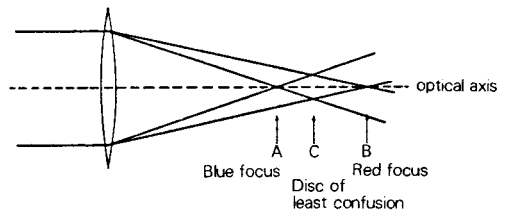


그림 2. Chromatic aberration. Light of shorter wavelength (blue) is brought to a focus nearer the lens than the longer wavelength (red) light. The smallest 'focused' spot is the disc of least confusion at C.

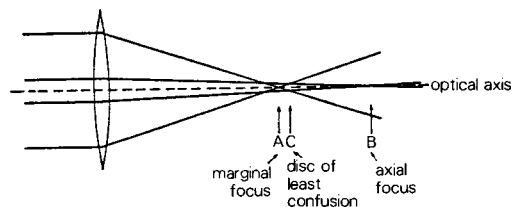


그림 3. Monochromatic aberration. Marginal rays are brought to focus nearer the lens than near-axis rays.

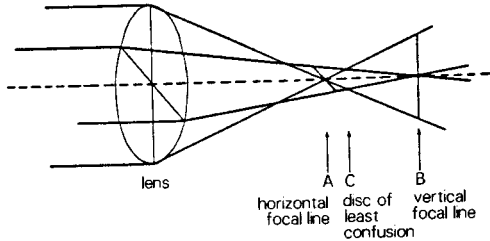


그림 4. Formation of astigmatism for a lens with slightly different optical properties in the horizontal and vertical directions. In this illustration the lens is more powerful in the vertical plane.

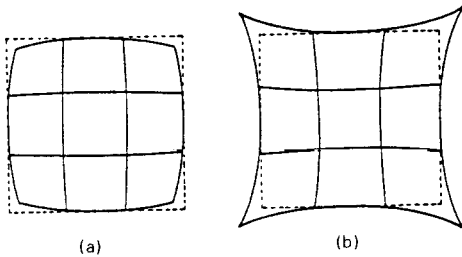


그림 5. The appearance of a square grid in the presence of (a) barrel and (b) pincushion distortion.

을 해결하지 않은 채로 분석한 경우 결과해석에 있어 심각한 오류를 범할 수도 있으므로 주의가 요한다. 예를들면, 피브릴의 존재여부 및 배향성이나 도메인의 분포 및 크기 등을 정성적 혹은 정량적으로 평가하고자 할 때는 특히 이 화상왜곡을 근본적으로 해결해야만 한다.

1.3.3 작동거리(Working Distance)

시료와 대물렌즈 아래의 pole-piece사이의 거리를 말하며 고배율하에서 세부적인 화상정보를 얻고자 할 때 적절하게 조절해야 한다.

2. 주사전자현미경의 원리

2.1 전자현미경의 구성

그림 6은¹ 주사전자현미경의 열개도를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 전자총, 전자렌즈, 검출기 등이 전자현미경의 주요 구성요소이다. 전자총은 전자를 발생시키는 기능, 전자렌즈는 화상의 배율을 조절하는 기능, 그리고 검출기는 신호를 포집하는 기능을 수행하며 여기서 포집, 증폭된 화상은 최종적으로 모니터로 전송되거나 카메라에 의해 사진으로 재생된다. 전자빔이 시료와 접촉한 후 발생하는 각종 신호들 중 가장 많이 이용되는 신호는 후에 설명하게 될 2차전자 및 후방산란전자들이다. 분석목적상 이 두가지 전자들을 동시에 혹은 선택적으로 검출하게 되는데 이는 검출기 전면의 철망에 걸리는 전압을 2차 전자는 +300 V, 후방산란전자는 -100 V정도로 조절

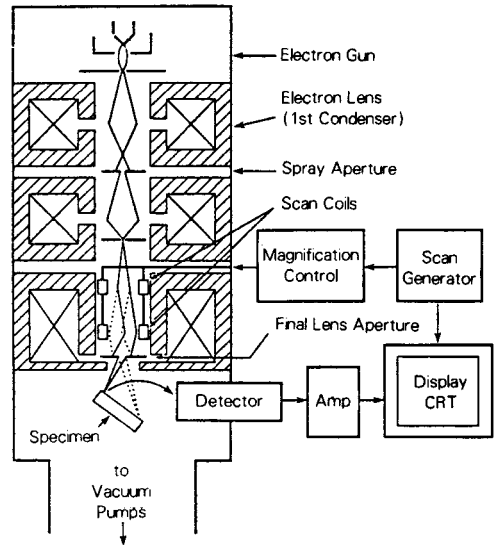


그림 6. Schematic drawing shows the electron column, the deflection system, and the electron detectors.

해 주면 된다.

앞에서도 언급했듯이, 좋은 화상을 얻기 위해서는 전자총에서 발사된 전자가 검출기에 최종적으로 도달할 때까지 정확히 광학축을 따라 진행해야 수차 및 화상왜곡을 최소화 할 수 있는데 이를 위해서는 현미경 구성성분 중 특히 전자총, 여러개의 렌즈, 다수의 전자빔 두께 선택기(aperture) 등이 정확히 동일한 축상에 있어야 한다.

2.2 전자빔과 고분자소재와의 상호작용

전자빔이 고분자소재와 접촉하면 전자는 크게 보아 탄성산란과 비탄성산란의 두가지 방식으로 운동하게 된다. 탄성산란이란 전자총에서 발사된 전자가 시료와 접촉한 후에도 그의 운동에너지를 거의 그대로 유지한채 산란되는 것인데 대부분 입사방향과 반대되는 방향으로 튕겨져 나오므로 이를 후방산란전자(backscattered electrons)라 부르고 있다. 이에 비해 비탄성산란은 입사된 전자의 운동에너지가 시료와의 접촉에 의해 대부분 사라지고 이와 더불어 시료의 최외각전자가 튕겨나오는 것을 말한다. 이때 방출되는 시료의 전자는 대부분 10 eV 정도 (최대 50 eV이하)의 운동에너지를 가진다.

위에 언급한 두가지 종류의 전자는 분석조건에 따라 생성량이 달라질 수 있는데 주로 영향을 미치는 요소로는 시료의 구성원자성분, 현미경의 가속전압 (즉, 전자빔의 에너지), 그리고 입사전자빔에 대한 시료면의 경사진 정도 등이다. 다음 표 1은 이들 요소들의 증가에 따른 두가지 전자들의 변화양상을 요약한 것이다.

전자현미경 분석시 이들 두가지 종류의 전자는 화상형성시 주도적인 역할을 하게 되므로 표에서 보는 바와 같은 특징들을 잘 살펴서 각자의 분석목적에 맞는 조건을

표 1. 후방산란전자와 2차전자의 특성

	후방산란전자	2차전자
시료구성 원자번호	단조증가	의존성 거의 없음
가속전압(전자빔에너지)	거의 의존성 없음	5-10eV범위에서 최대생성량
전자빔축에 대한 시료면의 경사도	45°까지 거의 일정 그 이상 각도에도 약간 증가	45°까지 거의 일정 그 이후 급격 증가

찾아야 할 것이다. 예를들면, 후방산란전자의 생성량이 원자번호의 증가에 따라 크게 늘어난다는 것은 후방산란 전자를 집중적으로 포집하여 형성된 화상에서 밝게 빛나는 부분이 고분자소재의 제조나 가공시 첨가된 촉매입자 일 가능성이 높다는 것을 의미한다. 또한 2차 전자의 생성량이 입사빔에 대한 시료의 경사도에 대한 의존성이 높다는 사실로부터 이 전자를 중심으로 하여 형성된 화상에서의 명암대비는 표면요철에 의한 것이라고 해석을 할 수가 있을 것이다. 일반적으로 분석시 간과하기 쉬운 것 중의 하나는 시료의 입사전자빔에 대한 경사도 변화(tilt)와 이에 따른 정보량의 차이인데, 표면처리를 행한 필름이나 섬유 등을 분석할 때는 이점을 특히 유의하지 않으면 유익한 정보를 놓칠 수도 있다.

2.3 화상형성의 원리 및 해석법

기본적으로, 주사전자현미경에서의 화상은 앞서 설명한 바와 같은 여러가지 종류의 전자를 가능한 한 많이 발생시키고 이를 효과적으로 포집하여 화소(pixel)로 재구성하므로써 형성된다. 그러나 전자빔과 시료가 접촉하는 면적이 매우 한정적이기 때문에 시료의 전체 표면형상에 관한 정보를 얻기 위해서는 전자빔이 시료표면을 반복해서 훑고 지나가는 소위 주사(走査)작용이 있어야만 한다. 이러한 주사작용은 대물렌즈 전면의 2세트의 주사코일에 걸리는 전류를 시간에 따라 바꿔주므로써 가능하게 되는데 일반적으로 X축 방향의 주사작용은 빠르고 Y축 방향의 것은 X축 방향의 1/500 속도로 천천히 주사하게 된다. 주사과정에서 전자빔이 시료와 접촉할 수 있는 면적은 배율에 따라 달라지며 화상을 형성하는 최대화소의 크기도 이에 대응하여 한정적일 수 밖에 없다. 이것은 배율이 높아지면 화소가 증첩하는 현상이 일어나 선명한 화상을 얻기가 그만큼 어려워 진다는 것을 의미한다. 다음 표 2는² 배율에 따른 시료의 주사면적과 최대 화소의 크기 변화를 요약한 것이다.

주사현미경에서 형성된 화상은 기본적으로 시료를 구성하는 원자의 원자번호에 따라 그리고 시료의 표면형상에 따라 후방산란전자 및 2차전자의 생성량이 달라지기 때문에 명암이 대비된 화상이 나타난다. 그러나 이것은 시료의 3차원 형상을 2차원으로 재생한 것(gnomonic projection) 즉 실제 형상이 전자빔의 벡터방향으로 투사된 것이기 때문에 시료의 실제형상과 정확히 일치하지 않

표 2. 배율에 따른 주사면적과 최대화소의 크기변화

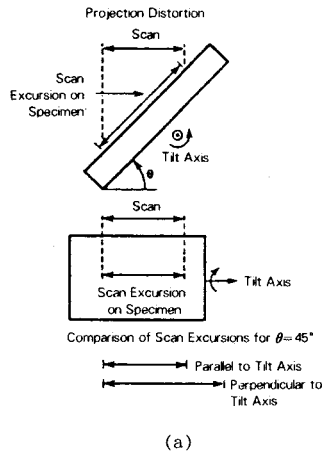
배 율	시료의 주사면적	최대화소단위 크기
10	1cm × 1cm	10 μ m
100	1mm × 1mm	1 μ m
1,000	100 μ m × 100 μ m	1.0 μ m(100nm)
10,000	10 μ m × 10 μ m	0.01 μ m(10nm)
100,000	1 μ m × 1 μ m	1nm
1,000,000	100nm × 100nm	

는다는 것을 주목할 필요가 있다. 이론적으로 시료상의 주사위치 S_s 는 WD를 작동거리, ϕ 를 주사선이 광학축과 이루는 각도라 할 때 $S_s = WD \tan \phi$ 로 표시되는데, 이 관계식에 의하면 고배율에서보다는 ϕ 가 커지는 저배율에서 특히 문제가 될 수 있음을 알 수 있다. 한편 시료가 전자빔에 대하여 경사지게 위치하고 있을 때도 이와 유사한 문제가 발생하는데 그림 7은³ 그 중의 한 예를 나타낸 것이다. 또다른 종류의 화상왜곡은 부적절한 주사속도 때문에 야기되는 것으로써 이때는 그림 8에서 보듯이 화면의 가장자리에서 특히 심한 왜곡이 일어난다. 이외에도 일정한 주기적 특성을 가지고 있는 시료를 분석할 경우는 시료의 표면구조가 갖는 주기특성과 화소의 주기특성이 거의 유사할 때 일어나는 간섭현상(moire effects)으로 인해 파동형태의 부차적인 화상이 나타나는데 이를 시료의 표면구조적 특징으로 잘못 해석해서는 안된다.

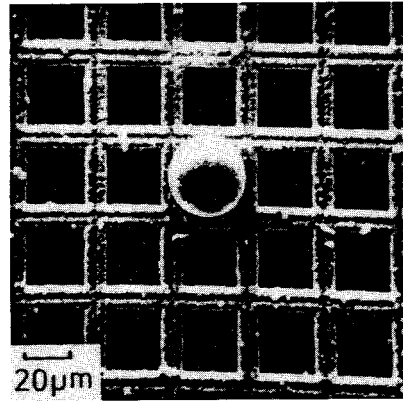
3. 주사전자현미경 분석을 위한 시료 준비법

표면특성분석을 위주로 하는 주사전자현미경 분석에서는, 까다롭기 그지없는 투과전자현미경 분석때와는 달리 시료준비 절차가 비교적 간단하다. 섬유, 필름, 막, 일반 플라스틱 등의 시료의 일부를 양면 테이프로 시료고정대(stub)에 고정시키고 은이나 탄소 등을 분산시킨 도전성 액체를 시료고정대와 시료가 접촉하는 경계면에 도포한 후 그대로 혹은 금을 증착하여 분석하면 된다. 도전성 액체나 금을 도포하는 이유는 시료에 전하가 축적되는 것을 방지함과 동시에 2차전자의 발생량을 증대시켜 좋은 화상을 얻고자 함이다.

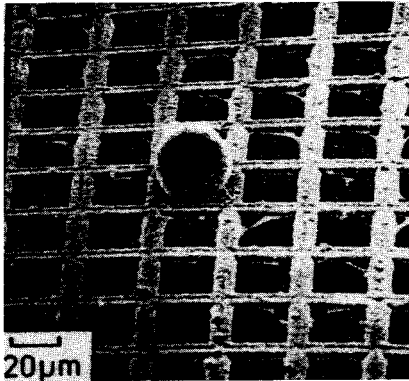
분석목적에 따라서는 시료의 최외각 표면보다는 내부 표면의 형상이 관심의 대상이 되는 경우도 있고 고분자소재의 변형 혹은 파괴과정을 실시간대에서 계속 관찰할 경우도 있을 것이다. 이때는 시료의 최외각 표면을 벗겨내거나 (그림 9²참조) 시료의 단면을 매끄럽게 다듬은 다음 분석하게 되는데, 특히 섬유나 필름의 내부에서 형성된 피브릴의 배향성을 조사할 때나 전자 X-ray를 이용하여 단면의 미세성분을 분석할 때 이러한 방법은 매우 유용한 시료 준비법이 된다. 이외에도 플라즈마 이온, 용제, 산 등을 이용한 에칭법(etching), 휘발성 물질의



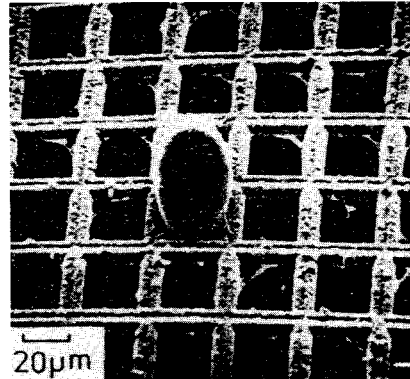
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 7. (a) Projection distortion (image foreshortening), which results from the tilt of a specimen for a tilt angle of 45° . The scan has the correct length parallel to the tilt axis (horizontal in the displayed image), but is lengthened perpendicular to the tilt axis (vertical in the displayed image), thus reducing the magnification. (b) Latex sphere on a copper grid, specimen plane normal to the beam (0° tilt). (c) Grid-sphere specimen tilted to 55° . (d) Grid-sphere specimen tilted to 55° , tilt correction supplied, note restoration of square grid opening, but distortion of sphere.

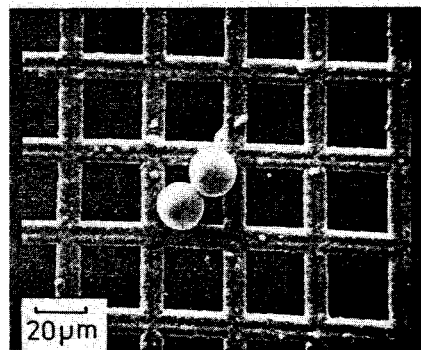
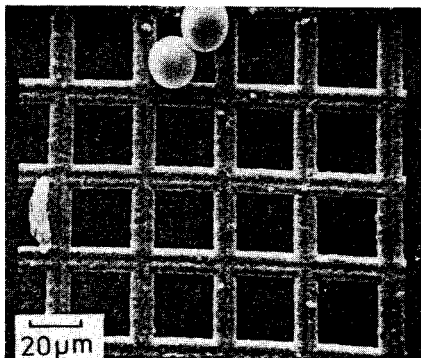


그림 8. Illustration of image distortion that can occur at the edge of the image field. (a) Note the pronounced distortion of the image of the spheres to an elliptical shape when placed at the top of the field of view. (b) The expected round shape is obtained when the spheres are translated to the center of the field.

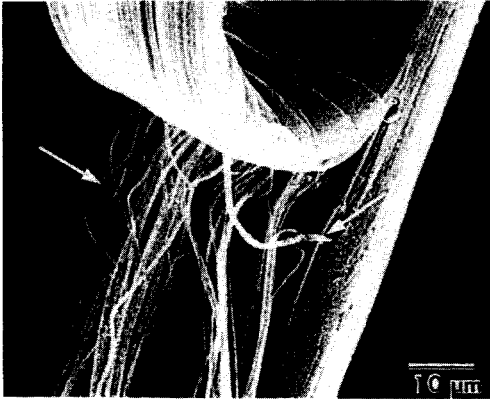


그림 9. Secondary electron image (SEI) of a polymer fiber (PET) prepared by the peelback method reveals the internal fibrillar texture (arrow).

표면도포 형상 등을 분석할 때 유용한 레프리카법(replica) 등 분석목적에 따라 다양한 시료준비법이 시도되고 있다.

4. 주사전자현미경을 이용한 고분자소재 분석에

다음에 고분자 소재의 실제 분석예를 몇가지 살펴보도록 하겠다. 시료준비법이나 화상형성방법 등은 별도의 언급이 없는 한 앞서 설명한 바와 같은 통상적인 방법으로 이루어졌음을 의미한다.

4.1 섬유 혹은 직물의 표면분석

일반적으로 섬유 혹은 직물의 표면은 여러가지 목적으로 다양한 가공처리를 받게 된다. 표면가공이 섬유나 직물의 불균일 염색을 초래했다든가 촉감을 손상시켰을 경우는 제품 가치를 저하시키므로 이러한 문제점해결을 위한 표면분석이 주 관심대상이다. 그림 10에서 보듯이 폴리에스테르섬유는 열처리를 받게 되면 섬유내부에 있던 고리올리고머들이 표면으로 이동한다. 일반적으로 이들 올리고머들은 불균일 염색을 일으키는 원인이 되므로 이들의 생성을 근본적으로 억제하거나 표면으로 나오는 것을 최소화할 수 있는 공정조건을 찾아야 한다는 것을 알 수 있다. 그림 10은 또한 시료준비 절차에서는 특별한 것이 없더라도 화상을 형성할 때는 여러가지 방법을 동원해야 할 필요성이 있음도 아울러 제시하고 있다.

그림 11은 폴리에틸렌 중공섬유의 종단면과 횡단면을 관찰한 사진인데, 후술하게 될 화상분석기법을 이용하여 섬유의 내외부에 형성된 기공의 크기 및 그 분포를 정량적으로 결정한 후 그 결과를 이 섬유의 성능과 연관지어 면 사용 목적에 맞는 최적 중공사의 제조조건을 찾는 데 유익한 정보를 얻을 수 있을 것이다.

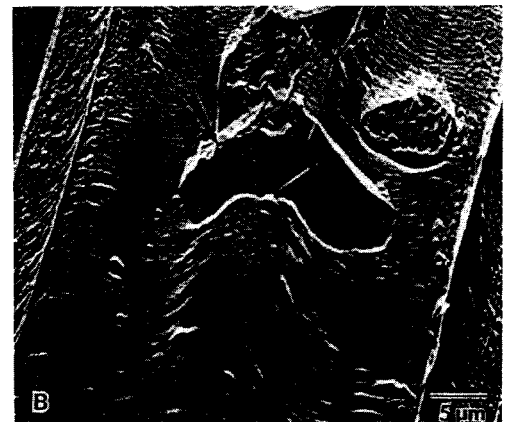


그림 10. Secondary electron images of heat treated polyester fibers; (a) Crystalline oligomer particles are shown (arrow) but the details of the curved fiber surface are not shown, (b) 3-dimensional details can be seen in the Y modulation mode.

4.2 고분자 소재의 파괴거동 분석

섬유, 플라스틱, 복합재료 등의 여러 가지 고분자 소재의 파괴거동을 조사하는 방법은 우선 만능시험기 등의 기기를 이용해서 시료를 파괴한 다음 파괴단면을 조사하는 방법과 작은 모터로 조절되는 미니 인장기 등의 장치(그림 12⁵ 참조)를 현미경 내부에 설치하여 그속에서 직접 변형거동을 조사하는 두가지 방식이 주로 동원된다. 주사전자현미경은 시료가 놓일 수 있는 공간이 상당히 넓기 때문에 섬유의 변형이나 파괴거동을 in situ로 관찰하기에 적합한 분석도구이다. 시료의 외부파단후 그 파단면을 조사하는 것은 주로 파괴를 일으키는 원인을 파단면으로부터 찾고자 하는 목적에서 그리고 파괴가 어떤 메커니즘으로 일어났는지에 대한 정보를 얻기위해 가장 보편적으로 많이 사용한다. 이에 비해 현미경 속에서 직접 관찰하는 것은 섬유의 경우에만 시도되고 있는데 변형 및 파괴과정을 실시간대에서 관측하여 파괴기구를 확립하고자

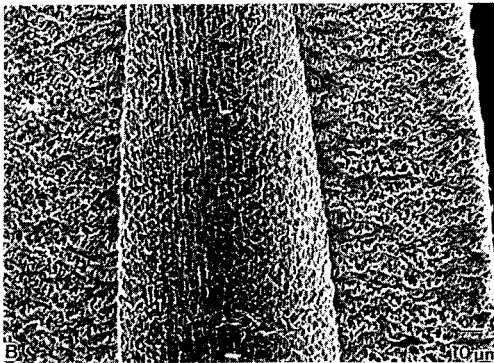
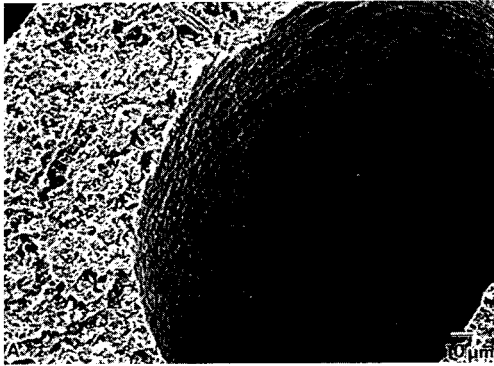


그림 11. Hollow microporous polyethylene fibers are shown in SEM images of cross sectional (A) and longitudinal (B) views which permit assessment of the structure.

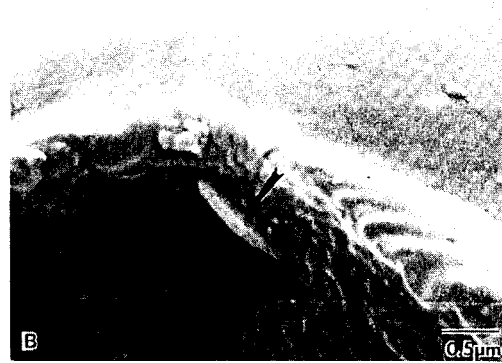
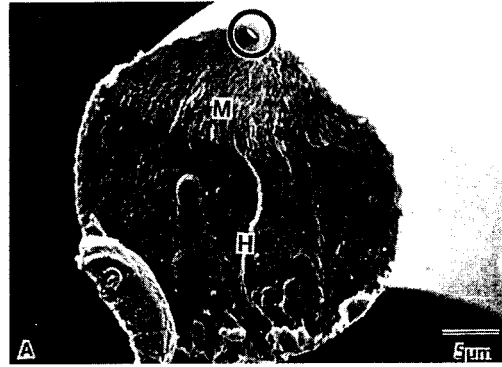


그림 13. Fracture surface of a fiber. (a) the flat mirror region (M), adjacent to the locus of failure, which is the region of slow crack growth, and the hackle zone (H), which is the fast crack growth region, (b) the flaw causing failure (arrow).

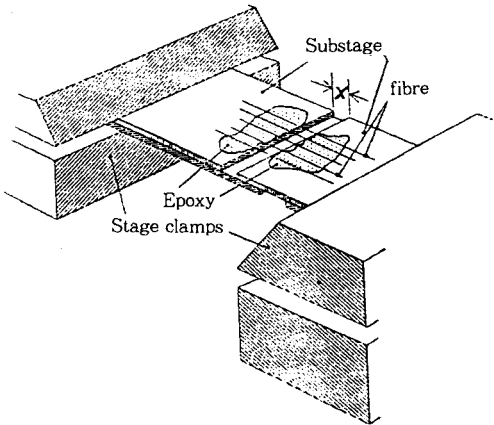


그림 12. An example of a miniature apparatus for the compression of a fiber.

할 때 동원되는 수법이다. 복합재료의 경우는 강화섬유와 수지와의 계면접착과 파괴양상과의 상관성을 찾고자 하는 의도에서 전자현미경을 많이 사용하고 있다. 그림 13 과 그림 14는 시료의 외부파단 후 파단면을 조사한 결과

로서 각각 섬유와 유리섬유로 강화된 복합재료의 파단면을 나타내고 있다. 또한 그림 15와 그림 16은⁶ 각각 PBO섬유와 탄소섬유의 압축과정을 in situ로 관찰한 것이다.

4.3 액정고분자의 배향거동 분석

Heyndericks⁷ 등은 UV로 중합시킨 액정 diacrylate 필름의 파괴단면을 주사전자현미경으로 조사하여 시료가 관상구조를 갖고 있으며 이 관상구조는 액정의 방향자의 배향과 밀접한 관련이 있음을 보인 바가 있다. 이들은 또한 최외각 표면에 있는 관상구조는 파괴방향과 동일한 방향으로, 그리고 다소 표면안쪽의 관상구조는 파괴방향에 수직한 방향으로 배향되어 있음을 아울러 밝혔다.

5. 디지털 화상 저장과 화상분석

좋은 화상을 얻기 위해서는 최소 전자빔 전류를 사용하여 하는데 이것은 한 프레임의 주사(scanning)에 필요한 시간에 반비례 한다. 그런데 이렇게 해서 얻어진 화상



그림 14. SEI of a glass fiber reinforced nylon showing (a) nearly lateral failure across the matrix and fiber due to excellent adhesion between the fiber surfaces and the matrix, (b) classical brittle fracture (arrow), and (c) adhesion of the matrix at the fiber surfaces.

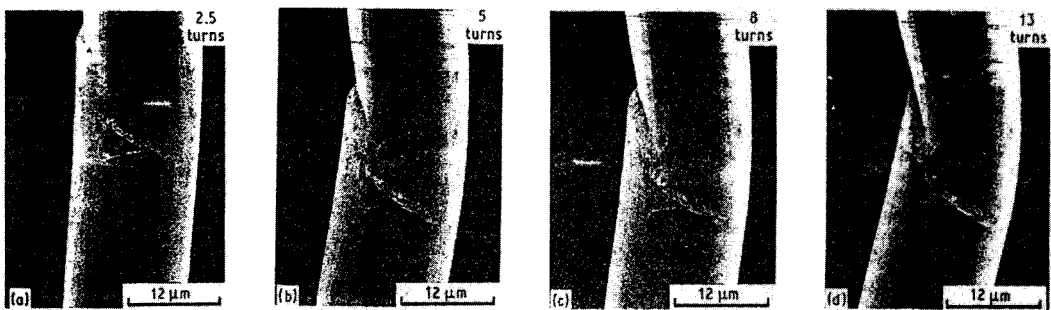


그림 15. PBO fiber deformed under compression.

을 사진으로 재생하려고 하면 카메라의 셔터가 열려 있는 동안 주사속도가 현저히 떨어져 한 프레임에 보통 50-100초 정도가 소요된다. 만약 이것을 일초당 50프레임 정도의 속도로 만들면 일반 텔레비전과 같은 화상을 얻을 수가 있으나 분해능이 급격히 감소하는 문제가 발생한다. 이와 같은 서로 상충되는 여러 문제들을 해결하기 위하여 최근에 도입되고 있는 기술이 바로 프레임스토어(frame store) 기술이다.⁴ 이는 전자빔의 주사작용과 상응하는 CRT상의 화소를 디지털로 변환하여 저장했다가 여러 프레임의 데이터를 평균한 후 그 값을 재생하므로써 보다 깨끗한 화면을 얻을 수 있는 장점이 있다. 이것은 또한 전자빔에 민감한 시료의 분석이나 서로 다른 시간에 얻어진 화상을 비교 분석할 때도 아주 유용하게 이용할 수 있는 기술이기도 하다. 한편, 얻어진 화상으로부터 매트릭스에 분산된 입자의 크기 혹은 그것의 분포, 섬유 텍스처가공 정도, 초연신시킨 섬유내부에 생성된 기공의 양 및 분포 등에 관한 정량적인 정보를 얻고자 할 때는 소위 화상분석이라는 기법을 사용한다. 그림 17은³ 이상에서 설명한 것을 보여주는 한 예이다. 화상분석의 구체적인 내용은 이 글의 범위를 약간 벗어나는 것이긴 하지만 기본적인 원리만 설명하면 다음과 같다. 즉, 흑백의 명암이 대비되어 나타나는 화상은 기본적으로 시료표면의 형상

에 따라 각 부위별로 발생하는 전자의 종류 및 양이 다르기 때문인데 이것이 CRT를 거쳐 화상으로 재생될 때는 명암정도에 따라 소위 grey level이라는 것이 달라지게 된다. 바로 이 grey level상의 차이를 분석하여 원하는 정보를 추출해 내는 작업자체를 일컬어 화상분석이라고 한다. 여기서도 역시 알고자 하는 정보가 무엇이냐에 따라 저장된 데이터를 처리하는 방법이 달라야 하나 구체적인 것은 이에 관한 전문문헌을 참고하기 바란다.

6. 주사전자현미경에서의 X-ray를 이용한 미세 분석

전자빔이 시료와 접촉하게 되면 시료로부터는 전술한 바와 같이 후방산란전자와 2차전자가 주로 나오지만 동시에 X-ray도 방출된다. 이 X-ray를 분석하면 고분자소재의 제조나 가공시에 첨가된 각종 촉매나 무기첨가제의 종류 및 그 양에 관한 정보를 추출할 수가 있는데 이때 쓰이는 것이 바로 파장분산형 분광기와 에너지 분산형 분광기이다. 아래에 이들 각각에 대하여 간단히 설명한다.

6.1 파장분산형 (Wavelength Dispersive Spectrometer, WDS)

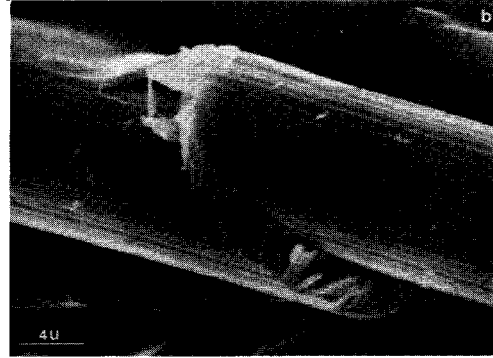
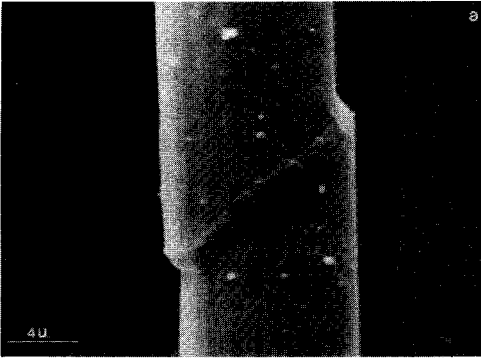
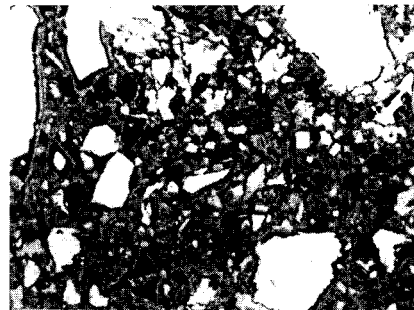


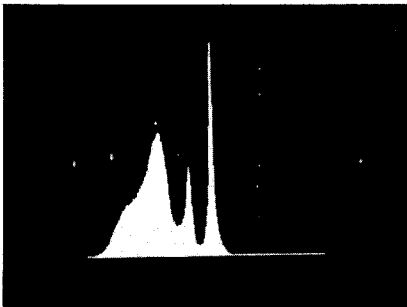
그림 16. Pitch-based carbon fibers under compression.



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 17. BEI of resin impregnated one day old cement.; (a) Noisy image from a single frame scan, (b) High quality image obtained by averaging 32 frames, (c) Histogram showing the size distribution of the various phases, and (d) By altering the grey levels in the image, a single phase, in this instance the anhydrous cement phase, can be picked out for subsequent image analysis.

시료로부터 방출되는 여러 가지 파장의 X-ray중에서 특정파장의 X-ray만 크리스탈 필터로 선택적으로 걸러서 검출기에 도달시키면 얻어진 스펙트럼으로부터 미지의 원소가 무엇이고 그 양이 얼마인지를 알 수가 있다. 크리스탈 필터를 사용하기 때문에 분해능이 뛰어나서 스펙트럼에 나타나는 피크들이 매우 선명하고 중첩되지 않으며, 짧은 시간의 검사로도 극미량의 저원자번호의 원소들 까지도 검출이 가능한 장점이 있다. 그러나 특정파장의 X-ray를 하나하나씩 선택하는데 장시간이 소요되고

분석에 불필요한 피크들이 같이 검출되는 단점을 안고 있어 이 기기의 장점을 최대한 살릴 수 있는 분야, 예를 들면 극미량의 물질 존재 파악, 저원자번호의 원소 검출, 피크높이로 부터의 정량분석 등의 목적에 널리 이용되고 있다.

6.2 에너지분산형 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

전자빔과의 충돌 후 시료가 방출하는 X-ray를 베릴륨 윈도우를 통과하도록 한 후 곧이어 실리콘 반도체로 된

검출기에 도달시키면 X-ray의 세기에 따라 실리콘의 최외각전자를 컨덕션 밴드로 천이시키는 정도가 달라지게 된다. 이 기법을 이용하면 정밀도나 분해능이 과장분산형에 비해 떨어지긴 하지만 시료속에 포함된 모든 무기 혹은 금속원소로부터 방출되는 X-ray를 검출할 수 있기

때문에 정성분석의 목적으로 널리 애용되고 있다. 그림 18은³ EDS와 WDS의 차이를 보여주는 한 예이며 그림 19는² 타이어 코드에 포함되어 있는 금속의 분포를 보여주는 주사전자현미경의 후방산란전자에 의한 화상과 이의 X-ray 스펙트럼을 맵핑(mapping)한 것을 보여주고 있다.

7. 결 론

전자현미경을 이용한 고분자 소재의 분석원리를 간단히 알아보았다. 신제품을 개발할 때 혹은 문제해결의 도구로서 이미 우리들에게 친숙한 것이고 농가에서 일소부리듯 손쉽게 사용하고 있는 것이어서 새롭게 느껴질 만한 것은 많지 않을 것이다. 그러나 서양속담에 'seeing is believing'이라는 말이 있듯이 전자현미경으로부터 얻은 화상은 사람들로 하여금 보는 그대로 믿게 하는 마력을 가지고 있다. 때문에 올바른 정보를 담은 화상을 제대로 얻을 수 있도록 하는 것이 무엇보다 중요하다. 이를 위해서는 현미경의 광학이나 작동원리를 숙지하여 좋은 화상을 얻을 수 있는 작동조건들을 확립해야 하고 화상으로부터 올바른 정보를 추출하기 위해서는 화상형성에 미치는 여러 가지 요소들의 영향을 알고 있어야만 할 것이다. 또한 분석목적에 뚜렷이 세운다면 시료의 준비단계에서부터 각자의 분석목적에 맞는 준비를 할 것이고 이것은 유익한 정보를 얻는 또하나의 지름길이 될 것이다.

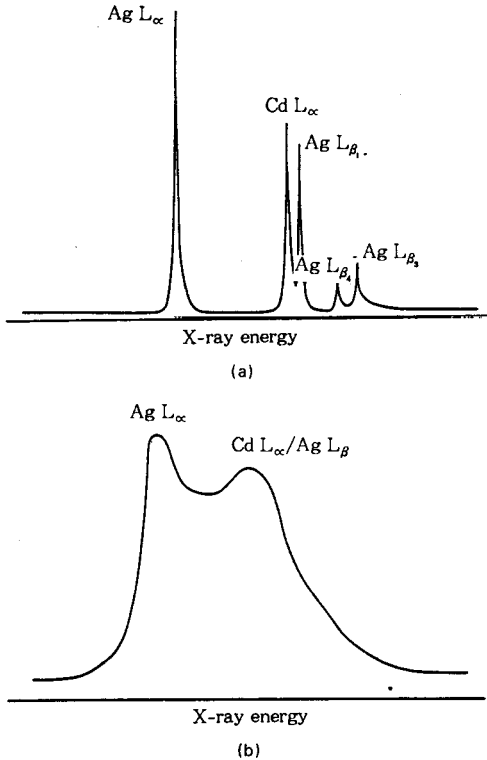


그림 18. (a) WDS spectrum and (b) EDS spectrum.

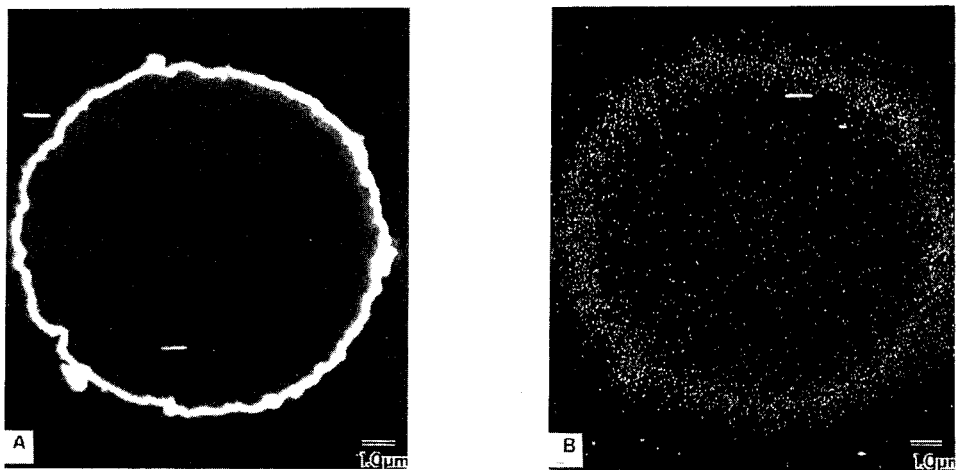


그림 19. (a) BE image of a tyre cord and (b) X-ray spectra and mapping of (a).

참 고 문 헌

1. J. I. Goldstein et al., "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", 2nd ed., Plenum Press, London, 1992.
2. L. C. Sawyer and D. T. Grubb, "Polymer Microscopy", Chapman and Hall, London, 1987.
3. P. J. Goodhew and F. J. Humphreys, "Electron Microscopy and Analysis", 2nd ed., Taylor & Francis, London, 1988.
4. D. L. Vezie, in "Polymer Microscopy," KEMGA, Seoul, 1994.
5. C. C. Chau, M. H. Thomsen, and V. L. StJeor, *J. Mater. Sci.*, 27, 5645 (1992).
6. M. G. Dobb, D. J. Johnson, and C. R. Park, *J. Mater. Sci.*, 25, 829 (1990).
7. I. Hynderickx et al., *J. Mater. Sci.*, 27, 4107(1992).