

세라믹스에서의 투과전자현미경 응용

이영호, 서원선
 요업기술원 신소재분석평가센터
 wsseo@kicet.re.kr

1. 서론

전자현미경은 의학 및 생물학분야, 재료공학과 신소재 분야의 연구와 개발에 필수적인 장비로 널리 사용되고 있다. 주사전자현미경은 2차 전자에 의한 image를 형성하여 재료 또는 생물의 표면을 관찰하며, 투과전자현미경은 전자회절에 의해 시편에 있는 매우 작은 영역의 결정성, 결정구조, 격자상수, 결정의 대칭 등을 알 수 있다. 또한 image로써 결정의 형상과 배열, 각종 결함들의 형상 등을 알 수 있다. 최근 고압투과전자현미경의 발달로 인해 고분해능이 가능해지므로 원자 하나 하나의 배열의 관찰이 가능하다. 투과전자현미경이 우리나라에 처음 도입된 것은 30여 년 전이지만, 재료연구에 사용되기 시작한 것은 불과 10년 내외이다. 최근 우리나라에 투과전자현미경의 보급이 빠르게 확산되고 있으나, 숙련된 전자현미경 전문인력이 크게 부족한 실정이다. 본 논문에서는 최근 늘어가고 있는 투과전자현미경의 활용 특히 고분해능 전자현미경에 대한 응용에 관하여 서술하였다.

2. 투과전자현미경(TEM)

현미경이란 물체로부터 발산되는 빛(광원)을 렌즈를 이용하여 확대영상을 만드는 가장 기본적인 광학기기가 다. 이러한 점에서 광학현미경과 전자현미경은 같다. 광학현미경에서 광원으로 가시광선이나 자외선과 같은 빛을 사용하는데 비하여 전자현미경은 가속된 전자를 광원으로 사용하여 유리렌즈 대신 전자기 렌즈를 사용한다. 전자현미경에서 사용되는 가속된 전자(광원)의 파장

은 10^{-4} 이하로 작기 때문에 영상의 분해능이 매우 뛰어나며 시료의 미세조직을 백만 배 이상의 배율로 확대하여 관찰할 수 있다. 또한 광원으로 사용되는 전자는 음전하를 띠고 있어 전자파나 X-선에 비하여 물질과 아주 민감하게 반응하여 강하게 회절되므로 국부적인 부분을 정량적으로 분석할 수 있다. 전자빔은 전자기 렌즈 등으로 수십 Å 이내로 손쉽게 집속시킬 수 있으며, 최근 전자현미경의 발달로 400 kV 투과전자현미경의 경우 최대 7 Å까지 전자빔을 집속시켜 미소영역의 구조를 직접 관찰할 수 있다.¹⁾

2.1 TEM의 구조

TEM의 구조는 Fig. 1²⁾과 같다. 전자총에서 가속되어 조사된 전자빔은 밝고 안정하여야 한다. 집속렌즈(Condenser Lens)는 관찰 시료에 입사되는 전자빔의 세기를 조절하고 빔의 수렴반각 등을 선택하는 역할을 하여 전자빔을 넓은 영역에 균일하게 조사하고, 수 nm의 작은 탐침을 시료 표면에 형성하는 조사를 한다. 대물렌즈(Objective Lens)내에 위치하는 TEM시편은 직경이 3 mm 또는 2.3 mm로 표준화되어 있고, 얇은 디스크 형태로 100 nm 이하의 두께일 때 관찰이 가능하다. 시편은 X, Y 그리고 Z방향으로 움직이고, 회전 또는 양축으로 기울일 수 있는 holder에 지지되어 대물렌즈 내에 위치한다. TEM의 1차 영상은 대물렌즈에 의해서 형성되고 중간렌즈(Intermediate Lens)에 의해서 대물렌즈 영상을 점차 확대시켜 투영렌즈(Projection Lens)에 의해 형광관에 최종영상을 형성시킨다. 즉, TEM의 영상 품질은 대물렌즈에 의해 좌우된다. TEM은 Objective Aperture 및 Selected Area Aperture등을 이용하여 명시

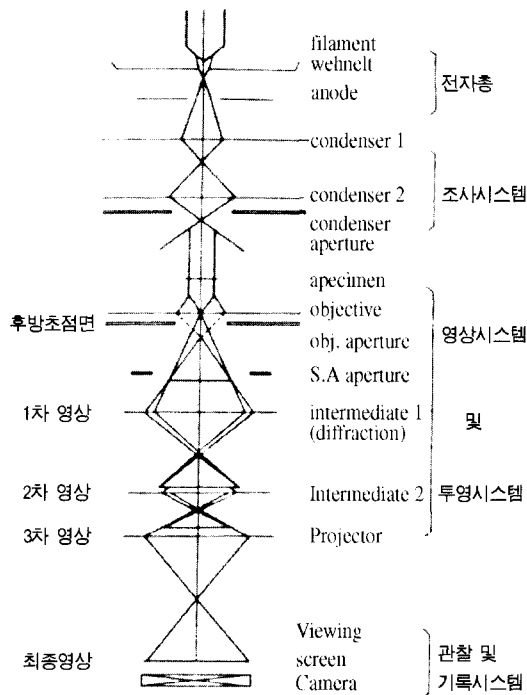


Fig. 1. TEM의 구조.

야상, 암시야상 및 전자회절상을 얻을 수 있다. 또한 형광판 아래에 카메라가 설치되어, 얻어진 최종영상이 Negative Film에 기록된다. Negative film을 현상, 인화하여 사진으로 관찰, 분석한다. 그러나 이러한 암상 및 사진작업 시간이 많이 걸리며, 번거롭다. 최근에는 TV 카메라 혹은 CCD카메라를 부착하여, 영상의 관찰을 쉽게 하고 이를 디지털 신호로 컴퓨터에 기록할 수 있는 장치 등이 개발되어 있다.

Table 1. 필라멘트의 종류와 성능의 비교

	Thermionic emission		Field emission
	W	LaB ₆	W
Work function Φ	4.5 eV	2.7 eV	4.5 eV
Richardson constant A	75~120	30A/cm ² K ⁻²	-
Emission current density j_c	1~3A/cm ²	25A/cm ²	10 ⁴ ~10 ⁶ A/cm ²
Total current emitted I	10~100 μ A		1~10 μ A
Working temperature T_c	2800 K	1400~2000 K	(1000 K)
	20~50 μ m (hairpin)		
Crossover diameter d_0	10~30 μ m (pointed cath.)	10~20 μ m	5~10 nm
Life time	25 h	150~200 h	-
Vacuum	10 ⁻² ~10 ⁻³ Pa	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴ Pa	10 ⁻⁷ ~10 ⁻⁸ Pa

2.2 전자총

TEM에서 전자빔의 source는 전자총이다. 전자총에서 전자를 만드는 필라멘트는 열전자 방출형과 전계 방출형으로 구분된다. 열전자 방출형은 필라멘트를 고온으로 가열시켜, 재료표면으로부터 자유전자가 진공 중으로 방출되도록 하는 방법으로 대부분의 금속은 열전자를 방출하기 전에 녹으므로, 용점이 높은 금속이 필라멘트로 이용되며, 주로 텅스텐(W)과 LaB₆가 이용된다. 그러나 Richardson의 법칙¹⁾에 의해 일함수가 낮을수록 전류밀도가 크게 향상되며 따라서, 일함수가 W보다 낮은 LaB₆가 주로 사용되고 있다.

$$J_c = A \cdot T^2 \cdot \exp\left[-\frac{\Phi}{kT}\right]$$

A ; 상수(W는 약 120A/K²(혹은 8.62×10⁻⁵eV/K))

Φ ; 필라멘트의 일함수

T ; 절대온도

k ; Boltzmann상수

전계 방출형은 고진공 중에서 금속 표면에 고압의 전위차를 걸어주어 금속표면으로부터 전자를 뽑아내는 방식이다. Table 1³⁾에 필라멘트의 종류와 성능의 비교를 나타내었다.

필라멘트의 휘도는 W<LaB₆<FE의 순으로 FE 필라멘트가 가장 높다. 그리고 방출되는 전자밀도, 수명 등 모든 면에서 FE 필라멘트가 가장 우수하고 가격 또한 고가이다. 따라서 가장 많이 사용되는 필라멘트는 LaB₆로 FE보다는 성능이 낮지만 전자빔이 안정적이고, 긴 수명을 가지고 있다.

3. 영상

콘트라스트가 좋은 영상을 얻기 위해서는 가능한 평행한 전자빔을 시료에 조사시켜야 한다. 중간 및 투영렌즈의 초점이 대물렌즈의 영상면에 맞추어지는 경우로 이것이 명시야상(BFI : Bright Field Image)이다. 명시야상은 가장 보편적인 TEM영상으로 대물렌즈 조리개(Objective Aperture)가 후방초점면(Back Focal Plane)의 중앙에 위치하여, 회절되지 않은 전자빔만으로 영상을 형성한다(Fig. 2a). 시편의 얇은 부분과 회절이 심하게 일어나지 않는 부분은 밝고, 두꺼운 부분과 회절되는 부분은 어두운 콘트라스트를 형성한다. 대물렌즈 조리개(OA)는 영상을 형성하는 전자빔의 발산각을 조절하는데, OA가 작을수록 전자빔의 수렴반각이 감소하여 콘트라스트가 향상된다.

명시야상과는 반대로 특정한 회절빔만으로 영상을 형성(Fig. 2b)하는 경우를 암시야상(DFI : Dark Field Image)이라 한다. 암시야상은 회절모드에서 대물렌즈의 후방초점면에 위치한 대물렌즈 조리개를 특정한 회절빔의 위치에 놓고, 영상모드로 바꿀 때 얻어진다⁴⁾.

Fig. 3에 명시야상과 암시야상의 예를 나타내었다. (a)

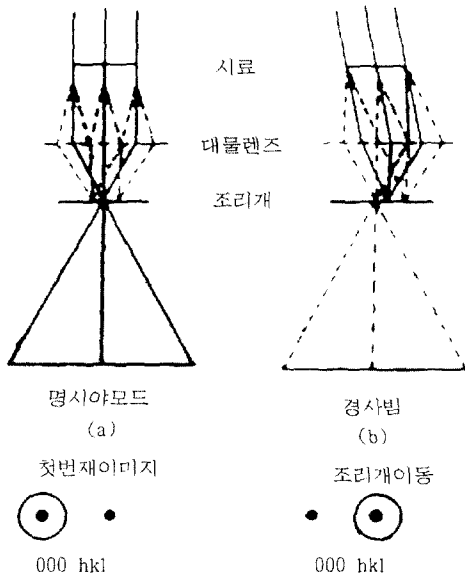


Fig. 2. 전자빔 다이어그램.⁵⁾



Fig. 3. 명시야상과 암시야상의 예.⁶⁾

는 미세 결정립으로 구성된 소결체 구조를 명시야상 방법으로 관찰한 사진이다. (b)는 좌측하단의 전자회절도형에서 화살표시한 부분의 회절점을 선택하여 얻어진 암시야상이다. 선택된 회절점에 의해 얻어진 부분만 흰 contrast를 나타내고 있다.

4. 고분해능

투과전자현미경의 성능은 가속전압과 렌즈의 구면수차계수(C_s)에 의해서 결정되고, 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$D = 0.65 \cdot C_s \cdot \lambda^{3/4}, \quad E \uparrow \rightarrow \lambda \downarrow, C_s \downarrow$$

따라서 가속전압이 높을수록 전자의 파장(λ)은 작아지고 구면수차계수(C_s)는 커진다. 분해능의 관점에서 볼 때 λ 는 λ 의 3/4승으로 작아지고, C_s 는 C_s 의 1/4승으로 커지게 되므로, 가속전압을 높임으로 인하여 작은 d(고분해능)을 얻게 된다. 그러나 최근에는 렌즈 설계 기술과 기계 가공기술이 발달함에 따라 비교적 낮은 전

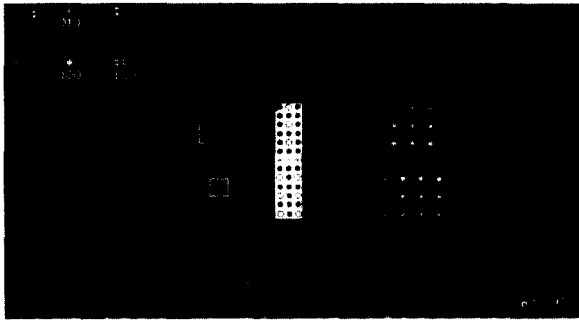


Fig. 6. Al-Li-Cu의 고분해능 상 및 FFT(a), 원자모델(b), simulation image(c).

Table 2. Parameters Used in the Image Calculation

Accelerating voltage	200 KV
Slicing interval	0.4 nm
Spherical aberration constant(Cs)	1.2 nm
Defocus due to chromatic aberration	15 nm
Objective aperture radius	7 nm ⁻¹

[010] 방향을 따라서 G.P. zone에 의한 streak가 관찰된다. 또한 흰 점들의 배열이 G.P. zone을 중심으로 양쪽에서 1/2만큼 어긋남에 따라 L1₂형 규칙격자반사들은 화살표시한 바와 같이 [010] 방향을 따라서 2개로 분열되는 특징을 보인다. 관찰된 상과 Fourier 변환도형을 기초로 하여 만든 δ'/G.P. zone 복합석출상의 원자모델(b)에서, G.P. zone은 단일 Cu원자층의 양쪽에 Al원자층을 갖는 세 원자열로 구성된다. (c)는 (b)의 원자모델을 이용한 simulation상으로, 계산에 사용된 parameter는 Table 2와 같다.

5. TEM의 응용

이밖에 TEM에 각종 검출기를 부착함으로써 직접 관찰하면서 선택된 부분에 대한 다양한 분석이 가능하다. 가장 일반적으로 사용되는 검출기는 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 특성 X-선을 검출하여 정도 높은 정성 및 정량분석이 가능하다. EDS에 사용되는 검출기는 주로 Si 단결정이 사용된다. EDS에 대한 분석의 예가 Fig. 7에 있다. Fig. 7은 Ti-Sr-Cu계 합금에서 Co의 입계 편석을 분석한 것이다. A가 Co의 입계 편석 부분이고, B는 matrix부분으로 EDS분석결과 (a)의 Co입계 편석 부분에서는 Co의 peak가 뚜렷이 보이나, (b)의

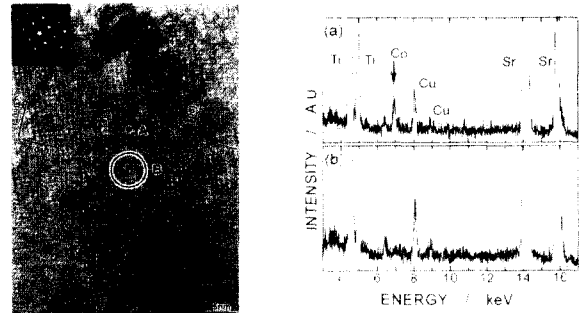


Fig. 7. EDS분석의 예.⁶⁾

matrix부분에서는 Co의 peak가 나타나지 않는다. 이밖에 최근에는 비탄성 산란을 받는 전자의 에너지 손실량을 검출하여 원소분석이나 결합상태의 분석을 행하는 EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)등이 있으며 최근 EELS를 이용이 점차 늘어가고 있는 추세이다.

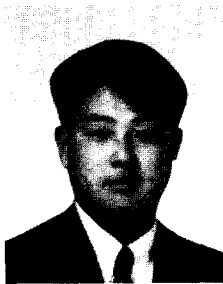
6. 맺음말

고전적인 투과전자현미경은 미세구조를 고배율로 관찰하거나 전자회절상을 이용하여 결정학적인 분석을 행하는데 장점을 가지고 있었다. 이후 반도체와 마이크로 전자소자기술이 크게 발달함에 따라 미소영역의 화학조 성분분석기술을 TEM과 결합시켜 그 활용영역과 측정한계가 확대되었다. 특히 EDS는 모든 계산을 컴퓨터에 내장된 소프트웨어가 행하여 사용자가 계산 프로그램에 관한 이해가 없이도 정량적인 data를 구할 수 있다. 또한 고분해능 투과전자현미경을 이용하여 원자단위의 구조 분석이 가능하므로 다양한 유형의 격자 결함 및 계면에서 원자배열에 관한 정보를 얻을 수 있다. 이러한 정보들은 반도체, 금속, 세라믹, 고분자재료 및 이들 사이의 계면구조, 박막의 구조 및 생성 등 여러 형태의 재료구조에 관한 이해를 증진시켜 재료과학의 발전에 크게 이바지하고 있다. 최근 EELS등 분석기기의 발달과 고압 전자현미경의 발달을 통하여 HRTEM이 재료연구에서 보다 많은 활용이 기대된다.

참고 문헌

1. 금동화 외 13명, 투과전자현미경 분석학, 한국전자현

- 미경학회 (1996).
2. J.W.Edington, Practical Electron Microscopy in Materials Science, Vol.1, McMillan, Philips Technical Library (1975).
 3. G.Thomas & M.J.Goringe, Transmission Electron Microscopy of Materials, John Wiley & Sons, New York (1979).
 4. N.Tanaka, Ceramics Japan, 368 (2000).
 5. D.B.Williams, Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science, Philips Electronic Instruments, Inc., New Jersey (1984).
 6. K.Moriyama, K.Shirota & T.Yamamoto, Ceramics Japan, 376 (2000).
 7. 이영호 & 이갑호, 대한금속학회지, Vol.36, 13 (1998).



이영호

- 1995년 충남대학교 금속공학 학사
- 1997년 충남대학교 금속공학 석사
- 2002년 충남대학교 금속공학 박사
- 2001년 현재 요업(세라믹)기술원
- 현재 신소재분석평가센터 연구원



서원선

- 1982년 연세대학교 요업공학 학사
- 1988년 연세대학교 요업공학 석사
- 1992년 일본 동경대학교 공업화학 박사
- 1992년 일본 나고야대학
- 1999년 공업화학과 조교수
- 1999년 일본 나고야대학
- 2000년 공업화학과 부교수
- 2000년 요업(세라믹)기술원
- 현재 차세대사업단장