



실시간 투과전자현미경 (In-situ TEM)을 이용한 재료의 미시거동 분석

글 _ 김성웅
재료연구소

1. 서론

최근 전자소재가 미세화 되고 초고집적화 됨에 따라 전자소재 내에 박막 두께가 미세해지고, 그 미세구조도 나노사이즈를 갖게 되어, 기존의 벌크재료에서 나타나지 않는 새로운 변형 및 파괴 거동을 보이고 있다. 뿐만 아니라, 유연기판을 사용한 유연 소재 및 디스플레이 등이 개발되어 상용화를 앞두고 있으며, 내부의 박막에는 많은 응력이 가해지게 된다. 따라서 나노 사이즈를 갖는 재료에 대한 기계적인 성질 평가의 중요성이 대두되고 있다.

이러한 기계적 성질 뿐 아니라, 소재 열적, 전기적 특성 등을 소재의 실제 사용 환경에서 평가하는 것이 매우 중요하다. 이와 관련하여, 지난 수년간 여러 측정 기법이 개발되고 있으며, 그 중에서도 실시간 투과전자현미경 기술은 재료의 미세구조 변화를 재료 사용 환경에서 직접

관찰함으로써 기존 연구에서 규명하지 못한 많은 기구들에 대해 알아낼 수 있는 훌륭한 수단이 되고 있다.¹⁻¹¹⁾

기계적 힘을 인가하는 경우에는 Fig. 1과 같이 샘플을 장착하여 양쪽 방향으로 인장을 하여 생기는 샘플의 변화를 관찰할 수가 있다. 이는 인장에서 발생하는 전위의 이동과 같은 기계적 물성을 좌우하는 소재 내의 결함을 실시간으로 관찰하여, 재료의 미시거동을 이해하는데 중요하게 사용될 수 있다.

일반적으로 알려진 벌크재료의 파괴거동은 Fig. 2에 나타낸 바와 같다.¹²⁾ 크기는 연성파괴와 취성파괴로 나눌 수 있으며, 그 중에서도 내부 석출물과 기지의 취약한 정도에 따라 파괴거동이 크게 달라진다. 또한, 결정립의 크기나 특성, 석출물들의 종류 및 크기 등도 파괴거동에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

투과전자현미경 내에서의 실시간 관찰은, 위의 그림에

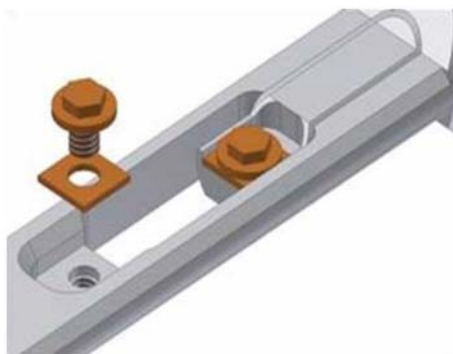


Fig. 1. In-situ straining TEM holder.

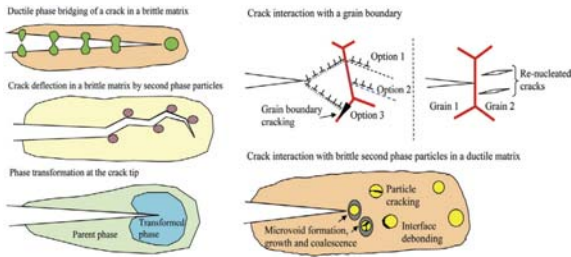


Fig. 2. Schematic illustrations of ways in which an advancing crack interacts with microstructure.¹²⁾

서 설명한 기존의 재료의 변형 및 파괴거동 뿐만 아니라 나노재료에서 나타나는 새로운 변형 파괴기구를 알아낼 수 있고, 변형 도중 발생하는 새로운 미세조직의 형성, 크랙 발생 및 전파 거동 및 크랙과 미세조직간의 상호작용에 대해서도 확인이 가능하다.

본 기고문에서는 실시간 투과전자현미경을 이용한 재료의 미시거동 분석에 대해 소개하고, 이를 이용하여 여러 가지 산업에 응용할 수 있는 가능성에 대해 논의해보고자 한다.

2. 본론

2.1. 기계적 힘의 인가에 의한 소재 동적거동의 정성적 분석

녹색소재를 포함한 모든 소재가 소자화 될 경우에 기계적 힘의 인가를 항상 받게 되며, 이는 소재의 수명과 물성을 결정 짓는 중요한 요소이다. 기계적 힘을 인가하는 경우에는 크게 두 가지의 방법으로 연구가 진행되고 있다. 먼저, Fig. 1에서 소개한 것과 같이 샘플을 장착하여 인장함으로써, 정성적으로 그러나 비교적 넓은 범위에 걸쳐 관찰하는 방법이 있으며, 다른 방법으로는 상대적으로 좁은 영역에 대해 정량적으로 관찰하는 방법도 있다(다음 절에 소개). 이러한 방법을 이용하여, 인장에서 발생하는 전위의 이동, 쌍정의 형성 등과 같은 기계적 물성을 좌우하는 소재 내의 결함을 이해하는데 중요하게 사용될 수 있다.

위와 같은 기계적 힘의 인가에 의한 소재 동적거동에서 가장 중요한 것은 전위의 거동을 관찰하는 것이며, 그 예를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 실

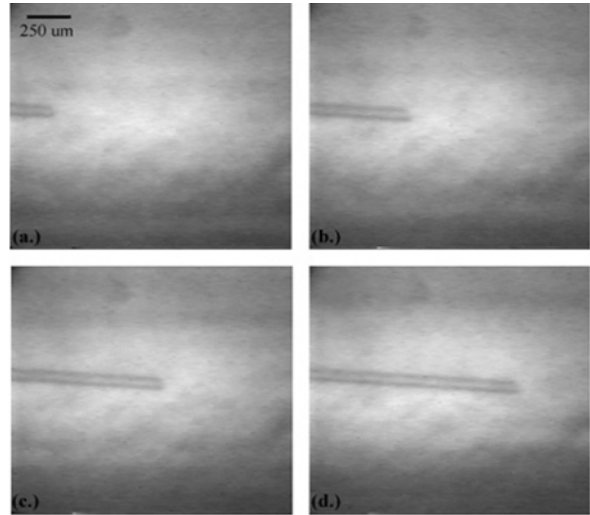


Fig. 3. Bright field TEM images of dislocation movement observed in Ni.

시간 투과전자현미경 관찰을 통해, 전위의 생성, 이동 그리고 미세조직과의 상호작용 등을 이해하는 것이 가능하며, 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 뿐만 아니라, 실제로 변형이 일어난 후에 파괴가 진행되는 과정을 관찰하는 것도 매우 중요하며, Brown 대학교에 Kumar 교수 연구팀에서는 나노구조를 갖는 니켈의 파괴거동을 관찰하여 저명한 학술지인 Acta Materialia에 발표하였으며, 2003년부터 현재까지 약 500회 이상의 인용을 기록하기도 하였다¹³⁾ (Fig. 4).

Fig. 4에서, 나노 구조를 갖는 니켈 박막에서 크랙 형성 및 전파과정을 관찰한 결과 결정립계를 따라 파괴에

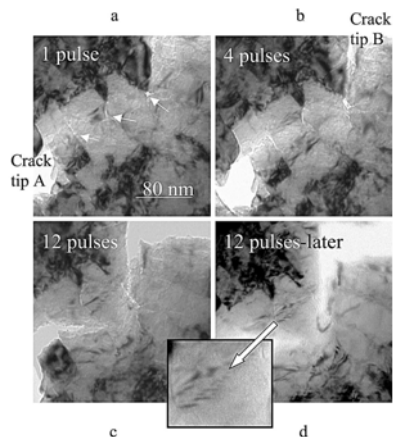


Fig. 4. Crack formation and propagation behavior in nanocrystalline Ni thin film.¹³⁾



취약한 입계파괴가 진행되는 것을 확인할 수 있으며, 일부 결정립에서는 크랙 팁 앞에서 전위의 이동도 관찰되었다.

뿐만 아니라, 가해진 응력장에 의해 새로운 미세조직이 형성되고, 새롭게 형성된 미세조직과 크랙간의 상호작용 또한 관찰이 가능하며, 이것은 실시간 관찰을 하지 않으면 확인이 불가능한 영역이라고 할 수 있다. 한 가지 예로, 본 기고문의 저자 등은 Fig. 5에 다결정 구리에서 크랙과 입계 및 응력장에 의해 새롭게 형성된 변형 쌍정과의 상호작용에 대한 연구를 수행하였으며, 그 결과를 세계적인 학술지인 *Acta Materialia* 및 *Scripta Materialia*에 게재하였다.^{14,15)}

Fig. 5에서 크랙은 오른쪽에서 왼쪽으로 진행하고 있으며, 중간에 결정립계가 존재한다. 결정립계를 기준으로 두 개의 결정립 사이의 비틀어진 각도 (misorientation angle)가 커서, 크랙은 결정립계를 만난 후 두 번째 결정립으로 쉽게 전파하지 못하고 결정립계를 따라 미끄러지듯 슬립이 발생한다. 크랙의 크기가 커지는 동안 두 번째 결정립에서 변형쌍정 (deformation twin)이 생성되며, 그 폭이 시간이 지남에 따라 점점 두꺼워지는 것을 알 수 있다. 이러한 변형쌍정은 기존에는 없었지만, 응력에 의해 새롭게 생성된 미세조직이며, 최종적으로 크랙이 새롭게 생성된 변형쌍정과 상호작용하는 것이 관찰된다. 이렇게 크랙의 생성 및 전파뿐만 아니라, 그와 관련된 전위 및

쌍정 등의 미세조직 변화도 관찰할 수 있는 것이 실시간 투과전자현미경 법의 장점이라고 할 수 있다.

2.2. 기계적 힘의 인가에 의한 소재 동적거동의 정량적 분석

Fig. 1과 본론 2.1.에 소개한 실시간 인장 방식은 박막의 넓은 범위를 관찰할 수 있지만, 오직 정성적인 분석만이 가능하다는 단점이 있다. 따라서 재료의 미시거동을 정량적으로 관찰 및 해석하기 위한 많은 연구들이 수행되었으며, 그와 관련된 장치들의 개발도 활발히 이루어지고 있다. 그중에서도 미국의 NanoFactory와 Hysitron社에 의해 다양한 홀더 및 MEMS device 등이 개발 및 출시되었으며, 관련 분야의 연구 그룹과의 긴밀한 협력관계에 의해 모듈을 향상시키고 있다.

Fig. 6에 Hysitron에서 개발된 nano indentation 홀더 및 PTP (push-to-pull) device를 나타내었다. Nano indentation 홀더는 투과 전자현미경 내에서 실시간으로 nano indenting이 가능하며, 동시에 힘과 변위를 측정할 수 있는 장치이다. PTP device는 박막을 중간에 FIB등을 이용하여 고정시킨 후 반원 형태의 device 한쪽 끝 부분을 누르면 (push), device를 이루고 있는 4개의 스프링의 작용에 의해 중간에 고정된 박막이 인장 (pull)되는 장치이다. 이러한 nano indentation 홀더와 PTP device를 사용하면, 박막을 실시간으로 인장 하면서 힘과 변위를 측정하는

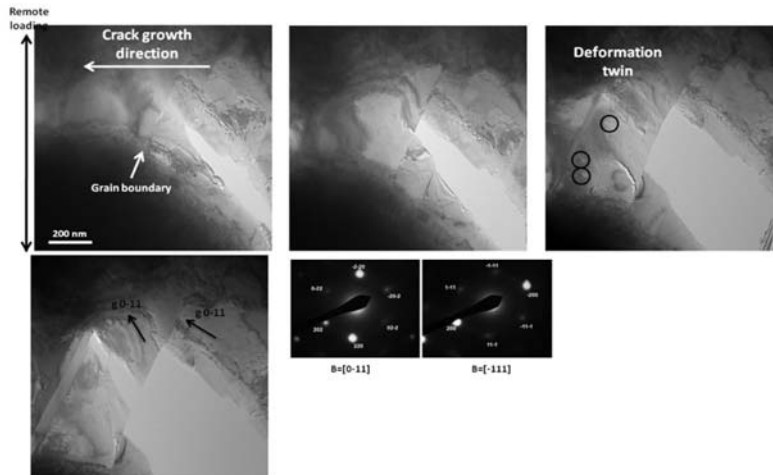


Fig. 5. Crack interaction with a high angle grain boundary in a coarse grained Cu thin film.¹⁴⁾



Fig. 6. Nano indentation holder and PTP (push-to-pull) device from Hysitron. 것이 가능하며, 기존의 정성적인 실시간 인장시험의 단점을 극복할 수 있다.

이러한 정량적 실시간 투과전자현미경 연구에서 세계적으로 가장 선도적인 그룹은 Lawrence Berkeley National Laboratory의 Andrew Minor 그룹, University of Illinois at Urbana-Champaign의 A. Saif 그룹 등을 들 수 있으며, 국내에는 포항공과대와 서울대 및 재료연구소에서 활발히 연구를 수행 중에 있다. 특히 재료연구소에서는 Fig. 6에서 소개한 nano indentation 홀더와 PTP device를 보유하고 있으며, 정량적 실시간 투과전자현미경 관련 연구를 활발히 진행하고 있다.

최근, 나노사이즈를 갖는 금속 와이어의 정량적 실시간 인장시험을 통해 ‘작은 것이 강하다 (Smaller is stronger)’로 표현되는 나노재료의 특성에 대해 많은 연구가 진행 중이다. Fig. 7에 166 nm의 지름을 갖는 구리 단결정 와이어의 실시간 인장 시험 결과를 나타내었다.¹⁶⁾ 이 결과를 통해 벌크 구리에서는 완전 전위가 주된 변형 기구지만, 나노사이즈로 갈수록 부분전위의 생성 및 이

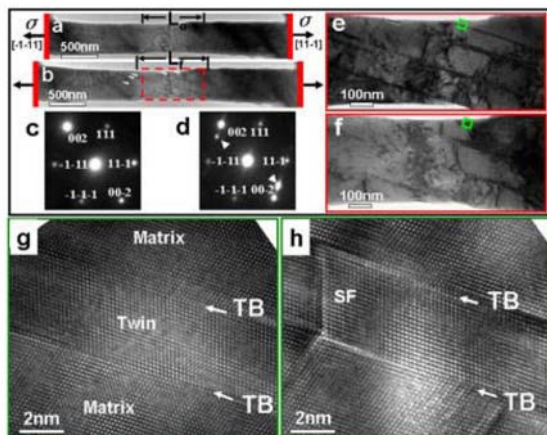


Fig. 7. Single crystal Cu sample with D ~ 166nm under tensile loading.¹⁶⁾

동을 통한 변형과, 그에 따른 변형쌍정의 생성이 주된 변형기구임을 확인하였다. 이러한 경향은 단결정의 지름이 70 nm로 감소함에 따라 더욱 뚜렷하게 나타난다. 이러한 나노사이즈의 금속 와이어에서 관찰되는 변형쌍정은 구리 뿐만 아니라 마그네슘 등 다른 금속들에서도 보고되고 있다¹⁷⁾ (Fig. 8). 이러한 부분전위의 생성 이동 및 변형쌍정의 형성 등에 따른 힘 (응력)과 변위의 관계를 정량적으로 설명함으로써, 나노재료의 변형기구를 효과적으로 제시하고 있다.

단결정 금속 와이어에 관한 또 다른 대표적인 연구결과로는 포항공과대 오상호 교수 등이 나노사이즈를 갖는 단결정 알루미늄에서 전위의 형성, 이동 및 표면으로 벗어나는 과정을 관찰한 결과가 있다¹⁰⁾ (Fig. 9). Fig. 9에서 pin으로 표시된 부분을 중심으로 1, 2, 3으로 표시된 곳이 전위의 소스이며, ‘1, 2’ 등은 각각의 소스에서 생성된 전위를 의미한다. 각 소스에서 생성된 전위는 {111}면을 따라 주로 루프의 형태를 띠며 움직이며, 외부로 탈출하는 동안 일부의 전위는 완전 전위 형태로 변형하기도 한다. 이러한 나노사이즈를 갖는 전위 루프의 형성 및 진행은 나노구조로 인해 전위의 소스가 부족한 상황에서, 초기소성의 중요한 역할을 하며 나노와이어의 국부적 necking을 유발한다. 또한, 전위의 생성과 탈출은 변형속도에 따라 그 정도가 달라지며, 변형속도가 빨라질수록 탈출하는 전위에 비해 와이어 내부에서 형성되는 전위가 많아지기 때문에 와이어 내부에서 축척이 되기도 한다. 그 기준이 되는 변형속도는 $10^{-4} s^{-1}$ 로 확인되었다. 이러한 연구들을 통해 ‘작은 것은 강하다’라는 나노 구조의 특징에 대한 직접적인 증거들을 제시하였으며, 많은 후속연구들이 진행 중에 있다.



Fig. 8. TEM images from in situ tensile tests of [0001] oriented Mg.¹⁷⁾

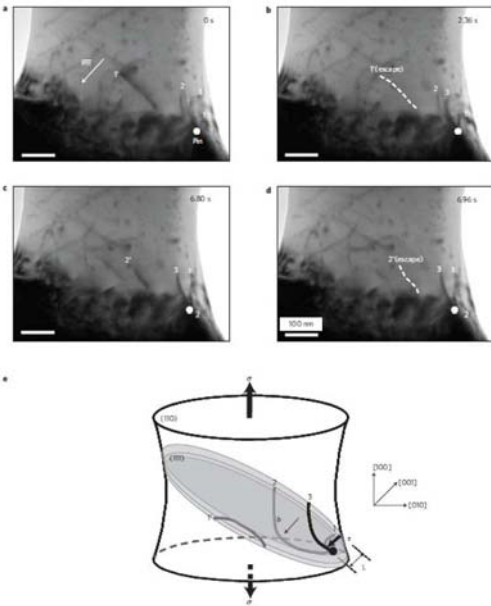


Fig. 9. Dislocation emission by the operation of single-ended spiral sources.¹⁰⁾

변형 및 파괴거동도 매우 중요한 연구 분야이며, 박막의 두께 및 결정립 사이즈에 따른 체계적인 연구가 시도되고 있다. 특히, Saif 등은 나노구조를 갖는 알루미늄 및 금 박막에서 변형 회복 및 후속 변형 (post deformation) 현상이 발생함을 관찰 및 해석함으로써, Science 및 PNAS 학술지에 보고하기도 하였다.^{18,19)} Fig. 10에 알루미늄 박막의 변형 회복 및 후속 변형을 보여주는 인장커브를 나타내었다.¹⁸⁾

일반적으로 나노구조를 갖는 금속에서는, 결정립내의 전위의 소스가 부족하여, 조대한 결정립을 갖는 금속과는 확연히 다른 변형거동을 보인다. 특히, 나노 결정립에서는 변형이 반복적으로 나타나지 않을 거라는 인식이 있었다. 그러나 Fig. 10에서 50 ~ 65 nm의 결정립 사이즈를 갖는 알루미늄 박막을 온도를 내려가며 인장시험을

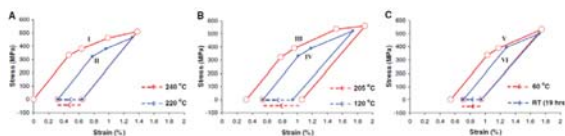


Fig. 10. (A to C) Stress-strain curves for deformation recovery experiments on specimen A (aluminum). A fraction of the plastic strain is recoverable, and, once that strain is recovered, the specimen shows no residual hardening during the next loading.¹⁸⁾

수행한 결과, 뚜렷한 회복 및 재변형이 관찰되었으며, 이전 변형량이 상당부분 남아있는 것을 확인하였다. 그러나 여전히 금속 박막의 두께 및 결정립 사이즈에 따른 변형 및 파괴거동에 대해 많은 연구가 요구되고 있으며, 재료연구소에서는 금속박막의 변형 파괴 거동뿐만 아니라, 파괴인성을 정량적으로 구하기 위한 많은 연구를 진행하고 있다.

2.3. 다른 연구 분야

이러한 실시간 투과전자현미경법은 금속뿐만 아니라, 그래핀, CNT, 폴리머 등 여러 분야에 적용이 가능하며, 활발한 연구들이 진행되고 있다. Fig. 11에 탄소나노튜브를 투과전자현미경 내에서 실시간으로 구부리는 실험을 한 결과를 나타내었다.³⁾ 이러한 연구가 가능한 것은 지난 수년간 투과전자현미경 홀더를 다양한 목적에 맞게 설계하고 응용하는 노력들이 있었기 때문이다. 그 중에서도 미국 Brookhaven National Laboratory의 E. A. Stach 그룹이 매우 활발히 연구를 수행중이다.

또한, 기계적인 성질 뿐 아니라, 전기적 열적 특성에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다. 한 가지 예로, 국부적인 전기장의 인가는 국소 부위의 온도를 증가시키

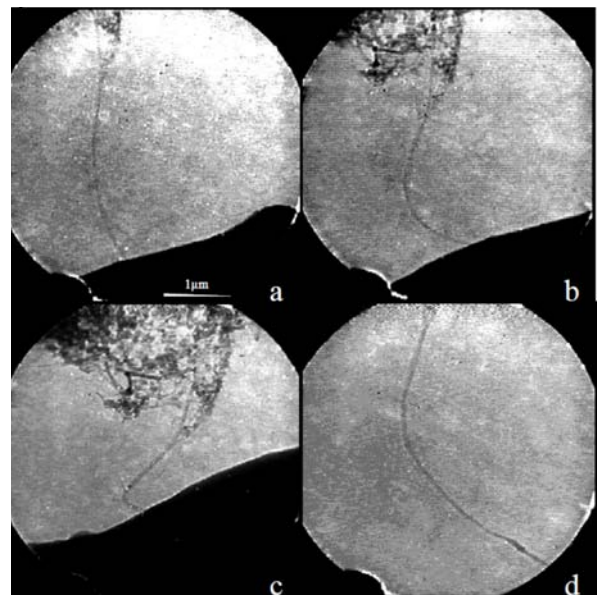


Fig. 11. In-situ bending experiment conducted in the LBNL HVEM showing CNT kinking.³⁾



는 효과가 있으며 이를 이용하여 그래핀과 같은 나노 물질의 국소 부위에 온도를 가하여 실시간으로 분석하는 것이 가능하다. 또한, 최근 일본의 동경대, 도호쿠 대학과 JFCC에서는 전극 물질의 충방전을 실시간으로 일으키면서 전극 물질의 특성을 향상시키고자 하는 연구가 또한 활발하게 진행되고 있다.²⁰⁾ (Fig. 12) 전기장 인가에 의한 실시간 동적 거동 분석은 전기를 생산하는 소재의 개발과 특성을 향상시키는데 매우 중요한 역할을 할 수 있다.

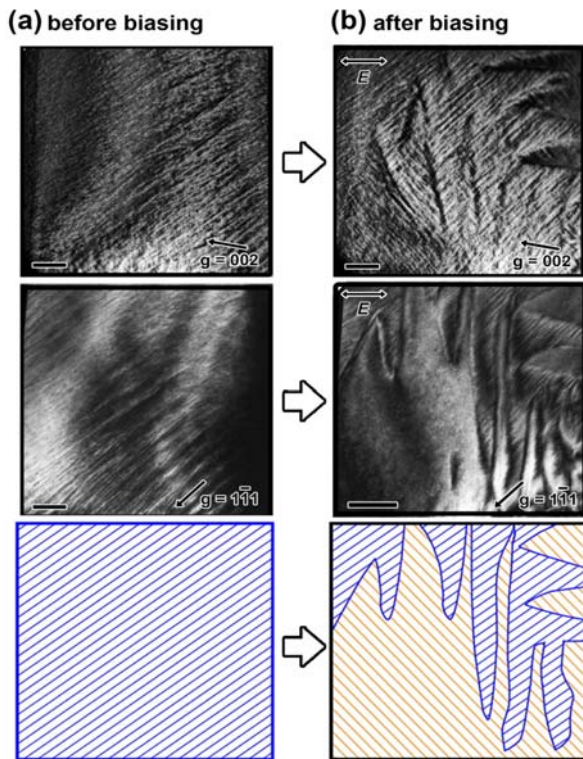


Fig. 12. IDomain structure in PMN/PPT (a) before and (b) after biasing. DF TEM images under $g=002$ (top) and $g=111$ (middle) conditions and corresponding schematics of nanodomain structures (bottom).²⁰⁾

3. 결론

전자소재의 미세화 및 초고집적화에 따른 박막 및 와이어의 변형 및 파괴거동을 관찰하기 위하여, 다양한 노력들이 시도되고 있으며 그 중 대표적인 사례들을 소개하였다. 실시간 투과전자현미경을 통해 기존에는 정성적

으로 관찰함으로써, 전위의 이동, 변형 쌍정에 의한 박막의 두께 감소 및 크랙 형성, 전과 거동에 대해 보고하였다. 최근에는 재료의 변형 및 파괴거동을 정량적으로 관찰하는 연구들이 활발히 진행되고 있으며, 그와 관련된 홀더 및 MEMS device의 개발도 활발히 이루어지고 있다.

이러한 연구를 통해 조대한 결정립을 갖는 벌크재료에서는 나타나지 않은 나노금속의 변형 및 파괴기구를 밝혀낼 수 있으며, 궁극적으로는 나노소재의 수명 예측 및 사용 한도 개선을 위해 필요한 정보로 활용할 수 있다.

또한, 금속뿐만 아니라, 그래핀, CNT 및 폴리머 등에도 이러한 기술을 적용하고 응용하는 것이 가능하며, 재료의 전기적 열적 특성에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 앞으로 국내외에서 실시간 투과전자현미경 관련 연구가 활발히 진행되고, 이러한 연구를 통해 전자소재 및 구조재료분야에 기초자료로 응용 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 재료연구소 일반사업과 소재원천기술개발사업 (과제번호 : 10041185)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. G. Lee and H. Mori, "In situ High-resolution Electron Microscope Observation of Phase Change in Nanometer-sized Alloy Particles," *J. Mater. Res.*, **20** [7] 1708-21 (2005).
2. N. Perkas, Z. Zhong, L. Chen, M. Besson, and A. Gedanken, "Sonochemically Prepared High Dispersed Ru/TiO₂ Mesoporous Catalyst for Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Catal. Lett.*, **103** 9 (2005).
3. S. -J. Chen, R. Ritchie, A. Zettl, and U. Dahmen, "In-Situ Bending Deformation of Carbon Nanotubes in a HVEM," *Proc. ICEM I*, **75** (1998).
4. H. Wang, A. Nie, J. Liu, P. Wang, W. Yang, B. Chen, H. Liu, and M. Fu, "In Situ TEM Study on Crack Propagation in Nanoscale Au Thin Films," *Ser. Mater.*, **65** 377 (2011).
5. D. Keiner, P. Hosemann, S. A. Maloy, and A. M. Minor, "In Situ Nanocompression Testing of Irradiated Copper," *Nat. Mater.*, **10** [8] 608-13 (2011).



6. Q. Yu, S. Li, A. M. Minor, J. Sun, and E. Ma, "High-strength Titanium Alloy Nanopillars with Stacking Faults and Enhanced Plastic Flow," *App. Phys. Lett.*, **100** 063109 (2012).
7. C. Chishlom, H. Bei, M. B. Lowry, J. Oh, S. A. Syed Saif, O. L. Warren, Z. W. Shan, E. P. George, and A. M. Minor, "Dislocation Starvation and Exhaustion Hardening in Mo alloy Nanofibers," *Acta Mater.*, **60** 2258 (2012).
8. D. Alloeyau, C. Langlois, C. Ricolleau, Y. Le Bouar, and A. Loiseau, "A TEM in Situ Experiment as a Guideline for the Synthesis of As-grown Ordered CoPt Nanoparticles," *Nanotechnology*, **18** 375301 (2007).
9. Y. Ganesan, Y. Lu, C. Peng, H. Lu, R. Ballarini, and J. Lou, "Development and Application of a Novel Microfabricated Device for the In Situ Tensile Testing of 1-D Nanomaterials," *J. Microelectro. Sys.*, **19** 675 (2010).
10. S. H. Oh, M. Legros, D. Kiener, and G. Dehm, "In Situ Observation of Dislocation Nucleation and Escape in a Submicrometer Aluminium Single Crystal," *Nature Mater.*, **8** 95 (2009).
11. S. H. Oh, M. Legros, D. Kiener, P. Gruber, and G. Dehm, "In Situ TEM Straining of Single Crystal Au Films on Polyimide: Change of Deformation Mechanisms at the Nanoscale," *Acta Mater.*, **55** 5558 (2007).
12. S. Kumar and W. Curtin, "Crack Interaction with Microstructure," *Mater. Today*, **10** 34 (2007).
13. K. S. Kumar, S. Suresh, M. F. Chisholm, J. A. Horton, and P. Wang, "Deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Nickel," *Acta Mater.*, **51** 387 (2003).
14. S. -W. Kim, X. Li, H. Gao, and K. S. Kumar, "In Situ Observations of Crack Arrest and Bridging by Nanoscale Twins in Copper Thin Films," *Acta Mater.*, **60** 2959 (2012).
15. S. -W. Kim, H. B. Chew, and K. S. Kumar, "In Situ TEM Study of Crack-grain Boundary Interactions in Thin Copper Foils," *Scripta Mater.*, **68** 154 (2013).
16. Y. Yue, P. Liu, Q. Deng, E. Ma, Z. Zhang, and X. Han, "Quantitative Evidence of Crossover Toward Partial Dislocation Mediated Plasticity in Copper Single Crystalline Nanowires," *Nano Lett.*, **12** 4045 (2012).
17. Q. Yu, L. Qi, K. Chen, R. K. Michra, J. Li, and A. Minor, "The Nanostuctured Origin of Deformation Twinning," *Nano Lett.*, **12** 887 (2012).
18. J. Rajagopalan, J. H. Han, and M. T. A. Saif, "Plastic Deformation in Freestanding Nanocrystalline Aluminum and Gold Thin Films," *Science*, **315** 1831 (2007).
19. M. A. Haque and M. T. A. Saif, "Deformation Mechanism in Free-standing Nanoscale Thin Films: A Quantitative in Situ Transmission Electron Microscope Study," *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **101** 6335 (2004).
20. Y. Sato, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, "Evolution of Nanodomains Under DC Electrical bias in Pb(Mg 1/3Nb2/3)O₃-PbTiO₃: An In-situ Transmission Electron Microscopy Study," *Appl. Phys. Lett.*, **100** 172902 (2012).

●● 김성웅



- 2005년 한국과학기술원 신소재공학과 박사
- 2005년-2006년 하이디스 테크놀로지 선임연구원
- 2006년-2008년 삼성코닝정밀유리 책임연구원
- 2008년-2011년 브라운대학교 선임연구원
- 2011년-현재 재료연구소 선임연구원