

저 가속전압 고 분해능 투과전자현미경의 이해 및 응용

Introduction and Applications of Low-kV High-Resolution Transmission Electron Microscopy

김승민 · 황준연 | Seung Min Kim · Jun Yeon Hwang

Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology,
Chudong-ro 92, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeonbuk 565-905, Korea
E-mail: seungmin.kim@kist.re.kr

1. 서론

플러렌(fullerene), 탄소나노튜브, 그래핀 등의 나노 탄소 소재 및 다양한 광학적, 전기적, 열적 특성을 갖는 고분자 소재는 현재 인류가 직면하고 있는 환경, 에너지 문제를 해결하기 위해 초경량 고강도 구조재료, 고효율의 에너지 소재로써 전 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 앞으로 그 중요성은 더욱 증대될 것으로 보인다. 특히, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 나노 탄소 소재는 기존의 소재들이 갖고 있지 않던 특성을 갖고 있는 소재로써, 그 특성이 탄소 소재의 결정 구조, 결합, 치환 원자의 존재, 작용기 함유 여부 등에 따라 크게 변화하는 것으로 알려져 있다.^{1,4} 따라서 이러한 월등한 특성을 갖는 소재를 실제 산업에 응용하기 위해서는 다양한 나노 탄소 소재의 구조의 변화에 따른 특성의 변화를 정확하게 이해해야 하고 궁극적으로 이를 제어할 수 있는 정도의 기술 수준이 필요할 것이다. 이를 위해서 우선적으로 나노 탄소 등의 경량 소재들의 원자 구조를 정확하게 분석할 수 있는 기술이 반드시 필요하다고 하겠다.

나노 탄소 등의 경량 소재의 원자 구조를 분석하기 위해 가장 일반적으로 사용 되는 장비는 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)이다. 투과전자현미경은 일반적으로 200-300 keV의 에너지를 갖는 전자들을 이용하여 원자 수준의 분해능을 갖는 이미지를 얻을 수 있는 장비이다. 이렇게 상당히 높은 에너지를 갖는 전자를 이용하는 이유는 첫째로 전자의 에너지가 높을수록 상대적으로 두꺼운 시편을 투과할 수 있으며, 둘째로 높은 에너지를 갖는 전자는 그만큼 짧은 파장을 갖기 때문에 이에 해당하는 만큼의 향상된 분해능을 얻을 수 있기 때문이다. 이러한 200-300 kV 급의 투과전자현미경들은 전통적으로 금속, 세라믹, 반도체등의 소재를 분석하는 데 효과적으로 널리 사용되어 왔다. 하지만 나노 탄소 소재등의 경량 소재 또는 바이오 소재들은 200-300 keV의 에너지를 갖는 전자들에 의해 쉽게 손상을 입을 수 있기 때문에 낮은 전압에서 구동하는 투과전자현미경을 이용하여 분석을 하는 것이 필요하다. 실제로 그래핀의 경우 113 keV⁵, 단일벽 탄소나노튜브의 경우 88 keV⁶ 이상의 에너지를 갖는 전자에 의해 knock-on damage를 입는 것으로 보고되고 있다. 따라서 이러한

Author



김승민

1998 서울대학교 (학사)
2000-2002 하이닉스반도체 (연구원)
2004 KAIST (석사)
2009 Purdue University (박사)
2009-2010 Purdue University (Post-Doc.)
2010-2012 삼성전기 (책임연구원)
2012-현재 한국과학기술연구원 복합소재기술 연구소 선임연구원



황준연

1997 전북대학교 (학사)
1999 전북대학교 (석사)
2007 Univ. of North Texas (박사)
2007-2009 Univ. of North Texas (Post-Doc.)
2009-2012 Research Professor at Univ. of North Texas
2012-현재 한국과학기술연구원 복합소재기술 연구소 선임연구원

물질을 분석하기 위해서는 80 kV 이하에서 구동될 수 있는 투과전자현미경이 필요하다. 이러한 80 kV에서 구동할 수 있는 투과전자현미경을 이용하여 그래핀과 같은 경량 소재를 분석할 경우, 시편의 손상을 줄일 수 있는 것 이외에 추가적인 이점이 존재한다. 첫째로 탄소와 같은 경량 원소의 산란강도(scattering amplitude)가 상대적으로 증가한다는 점이다.⁷ 즉, 단일층의 그래핀의 경우, 300 kV의 투과전자현미경보다 80 kV의 투과전자현미경에서 더 좋은 S/N(signal to noise) 비율을 얻을 수 있고, 따라서 더 좋은 sensitivity를 얻을 수 있다. 두 번째 이점으로는 분석 중 시편의 손상을 줄일 수 있기 때문에 좀 더 오랜 시간 시편을 분석할 수 있고, 따라서 exit-wave reconstruction 과 같은 시간이 소요되는 정밀 분석을 진행할 수 있다는 점이다.⁸ 본문에서 언급되었지만, exit-wave reconstruction과 같은 정밀 분석을 통해서 실제 전자현미경의 결함을 완전히 배제한 원자 분해능 분석이 가능하다고 하겠다.

하지만 시편의 손상을 방지하기 위해 저전압의 투과전자현미경을 사용할 경우 분해능의 저하가 발생하게 된다. 최근에는 이러한 분해능의 저하를 보상하기 위하여 투과전자현미경 렌즈의 구면수차(spherical aberration) 및 색수차(chromatic aberration)를 보정하여 저 구동전압에서도 원자 분해능을 보이는 투과전자현미경들이 개발되어 보급되고 있다.⁸ 실제로 80-300 kV급의 투과전자현미경의 분해능은 공히 전자들의 파장이 아닌 렌즈의 두 가지 수차에 의해서 결정되어 진다. 이는 투과전자현미경이 처음 개발되었던 1930년대에 Scherzer에 의해 이미 예측되었던 부분이다.⁹ 실제로 우리가 일반 투과전자현미경을 통해서 얻을 수 있는 분해능은 전자의 파장의 1/50에 불과하다. 하지만 이러한 렌즈의 두 수차의 영향은 300 kV에서 보다 80 kV에서 구동되는 투과전자현미경에서 훨씬 크게 나타나기 때문에, 저전압의 투과전자현미경에서 고분해능 이미지를 얻기 위해, 수차보정장치(aberration corrector)의 필요성이 더 크다고 하겠다. 본 기술지에서는 80-300 kV급의 투과전자현미경에서 수차보정장치(aberration corrector)의 효과를 간략히 소개하고, 80 kV 수차보정장치를 장착한 투과전자현미경을 이용한 그래핀의 원자구조분석에 대해 소개하도록 하겠다. 또한 투과전자현미경을 이용한 soft-hard materials의 계면 분석, 액상 내에 존재하는 다양한 소재의 분석에 대해서도 간략히 소개하도록 하겠다.

2. 본론

앞서 언급된 바와 같이 일반적인 field emission gun(FEG)을 이용하는 투과전자현미경의 경우, 그 분해능의 제한은 렌즈의 두 가지 수차, 즉 구면수차와 색수차에 의해 발생한다.

이러한 사실은 1930년대 처음 투과전자현미경이 개발되기 시작될 무렵 이미 이론적으로 예측된 일이며, 그 이후 두 수차를 없애거나 줄이기 위한 노력이 계속되었다. 이 두 수차 중 구면수차는 2000년대 들어 그것을 개선할 수 있는 장치가 개발되었고, 투과전자현미경 보다는 주사투과전자현미경(scanning transmission electron microscopy)에 주로 장착되어 sub-angstrom의 분해능을 보일 수 있다는 사실이 보고되었다.^{10,11} 일반 투과전자현미경에 비해 주사투과전자현미경에서 구면수차보정장치가 분해능에 더 큰 효과를 보인 이유는 주사투과전자현미경의 작동 원리에 의해 전자빔이 현미경 작동시 광축(optic axis)을 많이 벗어나지 않기 때문에 색수차의 영향을 그리 크게 받지 않기 때문이다. 반면 일반 투과전자현미경의 경우에는 구면수차보정기(spherical aberration corrector)를 장착할 경우 다른 여러 가지 이점을 보이지만 분해능에 있어서는 고분해능 영역으로 갈수록 색수차의 영향을 많이 받기 때문에 분해능 개선 효과가 주사투과전자현미경만큼 크지는 않았다. 주사투과전자현미경의 경우, electron energy loss spectroscopy(EELS), energy dispersive spectroscopy(EDS) 등의 spectroscopy와 연계하여 고분해능 이미지를 얻을 수 있을 뿐 아니라 화학 분석(chemical analysis)을 동시에 진행할 수 있다는 큰 장점을 갖고 있다. 하지만, 고분해능 이미지를 얻을 경우 scanning noise 가 발생하기 쉽고, scanning시간이 상대적으로 오래 걸리는 등의 문제점을 갖고 있다. 이에 비해 투과전자현미경은 주사투과전자현미경에 비해 일반적으로 훨씬 효율적으로 이미지를 얻을 수 있다. 이러한 이유로 투과전자현미경의 분해능을 개선하기 위하여, 즉 색수차를 개선하기 위한 색수차 보정장치(chromatic aberration corrector) 개발이 계속 되었으나, 구면수차보정장치에 비해서 그 기술 구현을 위한 전기적 안정성, 기계 가공의 정밀도 등의 필수 요구 사항이 굉장히 까다롭다는 것이 보고되었다.¹² 따라서 현재는 색수차 보정장치에 대한 대안으로 monochromator를 이용하여 전자빔 소스의 energy resolution을 좋게함으로써 색 수차의 영향을 최소화 하는 연구가 진행되었고, monochromator와 구면수차보정장치를 장착하여 일반 투과전자현미경에서도 sub-angstrom의 분해능을 보일 수 있다는 것이 보고되었다.¹³ 이와 같은 구면수차보정장치 및 monochromator에 의한 구면수차, 색수차의 보정이 투과전자현미경의 분해능에 미치는 영향은 그림 1에서 contrast transfer function(CTF)의 변화에서 확인할 수 있다. CTF는 일정한 분해능에서 어느 정도의 contrast가 절달될 것인가를 알 수 있는 것으로 투과전자현미경의 information limit, 투과전자현미경 이미지가 어느 정도의 분해능까지의 정보를 담고 있는 가를 보여주는 척도이다. 즉, CTF가 가능한 한 범위가 넓고, 모양이 직사각형에 가까울수록 좋은 분해능을 갖는 투과전자현미경이라고 말할 수 있다.

이러한 기준에서 볼 때, 구면수차보정장치 및 monochromator를 장착한 투과전자현미경(진한 남색선)이 일반 또는 구면수차보정장치만 장착한 투과전자현미경(하늘색 및 남색)에 비해 CTF가 훨씬 넓은 범위에서 직사각형에 가까운 모양을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 이에 대한 자세한 설명은 본 기술지의 목적과 맞지 않기 때문에 생략하도록 하겠다.

2.1 Exit Wave Reconstruction을 이용한 그래핀의 원자 분해능 이미지

일반적으로 모든 전자현미경 이미지들은 전자빔이 시편에 조사되고, 시편을 빠져나온 직후의 전자빔, 즉 exit wave에 다양한 렌즈의 수차 및 결함 등이 convolution되어 있는 상태라고 할 수 있다. 따라서 진정한 원자분해능의 이미지를 얻기 위해서는 다양한 렌즈의 수차 및 결함의 영향을 제거한 exit wave를 얻어야만 하는 것이다. 앞서 설명한 바와 같이 최신의 전자현미경들은 구면수차보정장치와 monochromator 등을 장착하고 있어 이러한 렌즈의 수차와 결함이 상당 부분

제거된 상태의 이미지를 얻을 수 있지만, 완전히 aberration-free한 상태의 이미지를 얻을 수 있는 것은 아니다. 그림 2는 80 kV에서 구면수차보정장치와 monochromator를 장착한 투과전자현미경을 이용하여 얻은 단층(single layer) 및 복층(double layer) 그래핀의 이미지를 나타낸다.

그림 2에서 볼 수 있는 것과 같이, 렌즈의 수차가 거의 제거된 상태의 투과전자현미경에서는 80 kV의 가속전압에서도 단일층 그래핀의 구조를 명확히 관찰할 수 있다는 것을 알 수 있다. 하지만 복층 그래핀의 경우 그 contrast가 명확하지 않은 것을 확인할 수 있고, 이는 실제로 렌즈의 수차 및 결함이 완전히 제거되지 않고 있다는 것을 말해준다. 이러한 잔류 수차(residual aberration)는 exit wave reconstruction이라는 방법을 이용해 제거할 수 있다. 이 방법은 초점을 1.5-2 nm 간격으로 변화시키면서 약 20장의 이미지를 찍고, 이 20장의 이미지를 이용하여 잔류 수차를 계산하는 방법이다. 그림 3a는 이러한 방법으로 잔류 수차를 계산하여 이 잔류 수차를 완전히 제거한 exit wave phase 이미지를 보여준

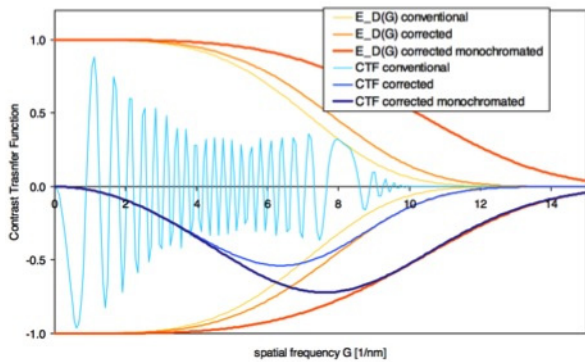


그림 1. 구면 수차 및 색수차의 투과전자현미경 분해능에 미치는 영향을 보여주는 contrast transfer function, E_D(G)는 색수차의 영향을 나타내는 함수이다. 하늘색 선은 일반 투과전자현미경, 남색선은 구면수차보정장치만 있는 투과전자현미경, 진한 남색선은 구면수차보정장치 및 monochromator까지 장착된 투과전자현미경의 contrast transfer function들을 각각 보여준다.¹³

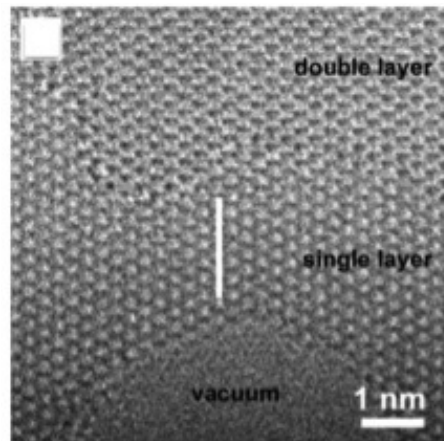


그림 2. 80 kV에서 구면수차보정장치와 monochromator를 장착한 투과전자현미경을 이용하여 얻은 그래핀 이미지.⁸

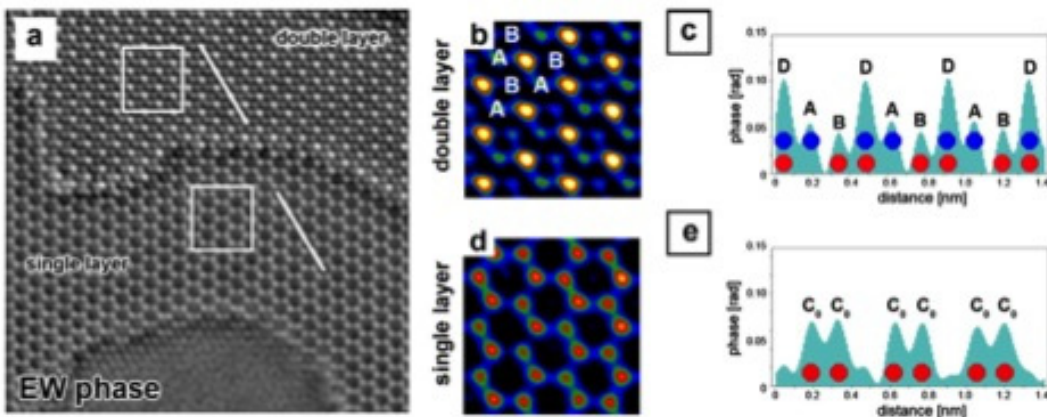


그림 3. (a) Exit wave reconstruction에 의해 구해진 exit wave phase 이미지. (b, c) (a) 이미지 내의 두 네모안의 이미지를 RGB color scale로 나타낸 이미지. (d, e) (a) 이미지 내의 두 선의 intensity line profiles.⁸

다. 이 이미지를 보면 단일층 그래핀의 탄소 원자가 명확하게 구분되는 것을 볼 수 있다. 더욱 놀라운 점은 그림 2의 이미지와는 달리 복층 그래핀에서의 각 원자 위치에 따른 contrast의 변화가 분명하게 확인된다는 점이다. 그림 3b-e에서 A, B, D의 위치는 각각 두 번째 층의 탄소원자 위치, 첫 번째 층의 탄소원자 위치, 두 층의 탄소위치가 겹쳐져 있는 위치를 각각 나타낸다. 그림 3의 RGB color scale 이미지 및 intensity line profile을 볼 때, 위치에 따른 그 contrast의 차이가 분명한 것을 알 수 있다.

실제로 exit wave reconstruction은 잔류수차를 제거하여 원자분해능 이미지를 얻는 굉장히 강력한 도구이지만, 제약도 많은 방법이다. 이러한 exit wave reconstruction을 수행하는 데 있어서 그래핀은 아주 이상적인 샘플이라고 볼 수 있다. 왜냐하면 시편의 두께가 단위자 또는 원자 두 개 정도이므로 시편 두께에 의한 전자빔의 multiple scattering효과, 즉 dynamic 효과를 고려하지 않아도 되기 때문이다. 하지만 일반적인 투과전자현미경 시편은 이러한 문제가 항상 존재하고, 시편 상태 역시 굉장히 중요한 고려대상이 되어야만 한다. 그림에도 불구하고 그림 2, 3은 렌즈의 수차가 어떠한 영향을 미치는 지를 잘 보여주는 예라고 할 수 있고, 더군다나 구면수차보정장치나 monochromator를 장착하지 않는 일반적인 투과전자현미경을 이용하여 얻은 고분해능 이미지를 해석하는 데 있어 많은 주의를 요한다는 것을 반대로 보여주는 예라고 볼 수도 있을 것이다.

2.2 그래핀 담지체(Support)를 이용한 Soft-Hard 물질의 계면 관찰

계면 활성제가 첨가된 금속, 세라믹, 반도체 나노 분말, 또는 최근 들어 많은 연구가 진행 중인 복합재를 포함하여 다양한 분야에서 금속, 세라믹, 반도체 등의 hard한 재료와 바이오 물질, 저분자, 고분자 등의 soft한 물질 사이의 계면 관

찰의 필요성이 날로 증가되고 있다. 하지만 이렇게 특성이 상이한 두 물질의 계면을 관찰하는 것이 간단한 일은 아니다. 투과전자현미경을 이용하여 이러한 두 물질을 관찰할 경우 scattering power의 차이가 크기 때문에, 굉장히 큰 contrast의 차이를 보일 것이다. 또한 soft한 물질의 경우, 높은 가속 전압을 사용할 경우 쉽게 전자빔에 의해 손상을 받을 수 있을 것이다. 따라서 이러한 재료 역시 저 가속 전압의 수차보정장치 및 monochromator가 장착된 투과전자현미경을 사용 시 큰 효과를 볼 수 있다. 또한 이러한 재료를 투과전자현미경으로 관찰하기 위해서는 이러한 재료를 올릴 투과전자현미경 grid를 사용하게 된다. 이러한 grid의 담지체(support) 역할을 하는 것이 일반적으로 무정형 탄소(amorphous carbon) 박막이다. 무정형 탄소 박막의 경우 hard한 재료의 경우 contrast의 차이가 많이 나기 때문에 이상적인 담지체이나 soft한 재료의 경우 그렇지 못한 실정이다. 이러한 경우 단일층 그래핀이 이상적인 담지체로 사용되어 질 수 있다는 것이 제안되었다.¹⁴ 단일층 그래핀의 경우, 단위자 층이기 때문에 전자빔의 scattering 효과를 최소화할 수 있고, 또한 crystalline으로 일정한 방향으로만 전자를 scattering시키기 때문에 차 후에 image processing software를 이용하여 손쉽게 제거할 수도 있다. 그림 4는 그래핀 담지체를 이용한 Au-citrate 계면을 관찰한 이미지이다. 그림 4에서 볼 수 있는 것과 같이 그래핀 담지체의 contrast가 거의 없기 때문에 명확하게 Au 나노 분말에 붙어 있는 citrate들을 관찰할 수 있다. 또한 그림 5는 image processing software를 사용하여 그래핀 담지체의 contrast를 완전히 제거한 이미지이다. 이와 같이 단일층 그래핀 담지체와 저전압에서 구동하는 고분해능 투과전자현미경을 이용할 경우, Au와 같은 원자번호가 큰 금속 물질과 citrate와 같은 organic 분자들의 계면을 명확하게 관찰할 수 있다는 것을 확인하였고,¹⁴ 다른 다양한 hard-soft 물질의 계면을 연구하는 데 널리 응용될 수 있을 것으로 판단된다.

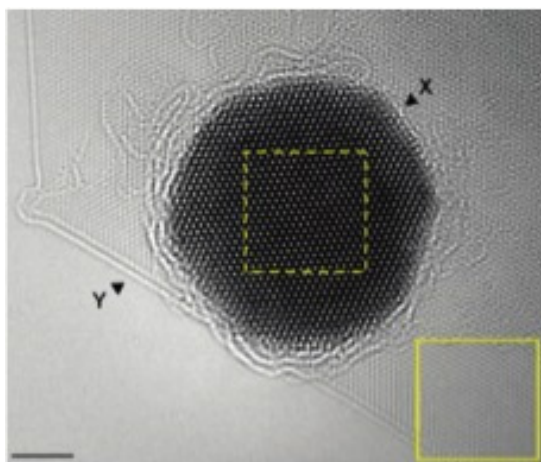


그림 4. 그래핀 담지체를 이용한 Au-citrate 계면 이미지.¹⁴

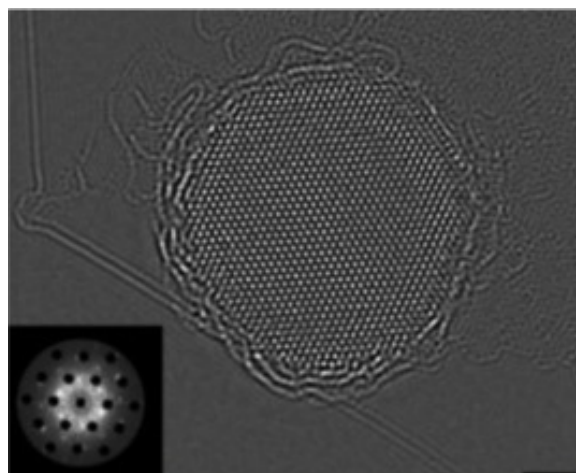


그림 5. 그래핀 담지체의 contrast를 제거한 Au-citrate 계면 이미지.¹⁴

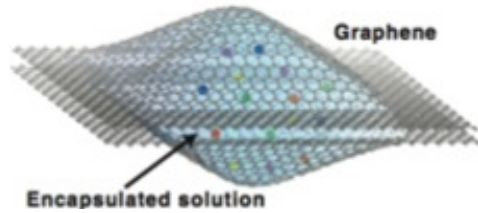


그림 6. 액상 그래핀 셀의 모식도.¹⁶

2.3 액상 그래핀 셀(Graphene Liquid Cell, GLC)을 이용한 액상 내 물질 관찰

일반적으로 투과전자현미경 내에서의 시편 관찰은 vacuum 환경에서 이루어지게 된다. 특수하게 제작된 environmental-cell 투과전자현미경(E-TEM)을 이용할 경우, 일정 압력 이상(~ 수 Torr)의 H₂, O₂ 등의 가스 분위기 하에서 시편의 관찰이 가능한 상황이다.¹⁵ 이러한 일정한 가스 분위기외에 액상내에 존재하는 시편을 고분해능 투과전자현미경으로 관찰하는 것은 굉장히 큰 의미가 있는 일이나 기술적 어려움으로 거의 시도되지 않아왔다. 하지만 최근에 단일층 그래핀을 이용한 액상 그래핀 셀(graphene liquid cell, GLC)을 제작하여 투과전자현미경 내에서 고분해능 이미지를 얻는 것이 가능하다는 것이 보고되었다. 그림 6은 이러한 액상 그래핀 셀의 모식도를 보여준다. 이러한 액상 환경에서의 투과전자현미경 관찰 역시 액상이 전자빔의 구동 전압 또한 조사 전자량에 굉장히 민감하기 때문에, 시편을 관찰하기 위한 전자빔의 컨디션을 최적화하는 것이 반드시 필요하고, 이러한 부분에 있어서 저전압 고분해능 투과전자현미경의 필요성이 굉장히 큰 분야이다. 향후 이러한 액상 그래핀 셀을 활용한 연구는 그 활용 범위가 무궁무진하고 그 임팩트 또한 굉장히 클 것으로 예상된다. 특히 바이오 분야의 경우, 현재까지는 시편을 건조하거나 cryo holder를 이용하여 얼린 상태로 투과전자현미경을 관찰하는 경우가 대부분 이었다. 하지만 액상 그래핀 셀을 이용하여 자연에 가까운 물속에 있는 환경을 만들어 관찰할 경우, 이러한 연구 결과의 효과 및 영향은 상당히 클 것으로 판단된다.

3. 결론

지금까지 graphene 또는 고분자 물질과 같은 경량 소재를 투과전자현미경을 이용하여 고분해능으로 분석하기 위한 그간의 기술 발전에 대해서 소개하고, 이러한 투과전자현미경을 이용하여 기존에 쉽게 할 수 없었던 분석을 가능하게 한 분석 기술들을 간략히 소개하였다. 다양한 기능을 가진 경

량 소재들은 향후에 더욱더 많이 연구되고, 실제 산업에도 그 활용이 비약적으로 늘어날 것으로 예상되기 때문에, 이러한 경량 소재들을 분석할 수 있는 기술들 또한 계속 발전해 나갈 것으로 생각된다. 소재 연구에 있어서 정밀 분석의 중요성은 날이 갈수록 커지고 있기 때문에, 현재의 분석 기술을 이해하고 발전시켜 나가는 것은 매우 중요한 일이라고 하겠다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부 재원으로 한국과학기술연구원 전북분원 기본 연구장비 도입 사업 및 KIST 전북분원 기관 고유사업 (2Z04280)을 통해 지원 받은 연구임.

참고문헌

1. M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, *Science*, **287**, 637 (2000).
2. B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1172 (2001).
3. P. L. McEuen, M. S. Fuhrer, and H. K. Park, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, **1**, 78 (2002).
4. A. K. Geim, *Science*, **324**, 1530 (2009).
5. A. Zobelli, A. Gloter, C. P. Ewels, G. Seifert, and C. Colliex, *Phys. Rev. B*, **75**, 245402 (2007).
6. B. W. Smith and D. E. Luzzi, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 3509 (2001).
7. L. Reimer and H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image formation*, 5th ed, Springer Science, New York, 2005.
8. J. R. Jinschek, E. Yucelen, H. A. Calderon, and B. Freitag, *Carbon*, **49**, 556 (2011).
9. O. Scherzer, *Z. Phys.*, **101**, 593 (1936).
10. M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, and K. Urban, *Nature*, **392**, 768 (1998).
11. P. E. Batson, N. Dellby, and O. L. Krivanek, *Nature*, **418**, 617 (2002).
12. W. Bernhard, *Optik*, **57**, 73 (1980).
13. B. Freitag, S. Kujawa, P. M. Mul, J. Ringnalda, and P. C. Tiemeijer, *Ultramicroscopy*, **102**, 209 (2005).
14. Z. Lee, K. Jeon, A. Dato, R. Erni, T. J. Richardson, M. Frenklach, and V. Radmilovic, *Nano Lett.*, **9**, 3365 (2009).
15. T. W. Hansen, J. B. Wagner, P. L. Hansen, S. Dahl, H. Topsoe, and C. J. H. Jacobsen, *Science*, **294**, 1508 (2001).
16. J. M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim, D. J. Hellebusch, M. F. Crommie, J. Y. Lee, A. Zettl, and A. P. Alivisatos, *Science*, **336**, 61 (2012).