

전자현미경을 이용한 경원소 소재의 정량분석법 연구

김 윤 중, 이 석 훈, 정 중 만
기초과학지원연구소 중앙분석기기부

최근 신소재로써 각광받고 있는 경량원소 소재의 전자현미경에 의한 화학분석은 기기적인 제한과 기술적인 제한 때문에 정량화가 어려운 실정이다. 본 연구는 본소에 설치된 전자현미분석기(EPMA)의 WDS(Wavelength Dispersive Spectrometry) 기법과 에너지여과 투과전자현미경(EF-TEM)의 EDS(Energy Dispersive Spectrometry) 기법 및 EELS(Electron Energy Loss Spectrometry) 기법을 이용한 경원소의 정량분석법을 개발하여 국내의 경원소 분석지원 업무에 신뢰성과 효율성을 높이고자 하였다. 각 원소의 표준시료와 측정시료를 준비하여 상기한 기법으로 분석하였는데, 특히 경원소 중에서도 신소재 개발에 긴요한 Boron, Carbon, Nitrogen, Oxygen의 정량분석에 주력하였다.

EPMA의 경원소 분석은 point로 분석하는 것보다 빔 크기를 키워서 분석하는 것이 상대적으로 좋은 결과를 얻었는데, 이는 point 분석시 빔 집중에 의해 시료가 손상받기 쉽고 시료가 균질하지 않을 경우 편차가 크게 나타나기 때문이다. 한편 integral mode에 비해 peak mode는 P/B의 비가 훨씬 높아 분석이 용이하고 보다 낮은 분석하한치를 갖는 장점이 있으나, 채널별로 intensity의 변화가 심하여 정확한 빔 위치를 잡기 어렵고 따라서 편차가 큰 단점이 있음이 파악되었다. Nitrogen에 비해 Boron과 Carbon처럼 상대적으로 가벼운 원소에서 보다 정확한 분석치가 나왔는데, 이것은 표준시편의 정확한

값과 표준시편의 표면상태와 직접적으로 관련이 있는 것으로 추측된다. 비전도체 시료의 Carbon 정량분석은 시료에 coating되어 있는 탄소의 영향을 받으므로 반드시 overlapping correction을 해주어야 한다. Oxygen은 비교적 정확한 값으로 분석되고 있으나, 표준시편의 산소 분석치가 직접 분석에 의해서가 아니라 단순히 양이온의 원자가에 따른 계산으로 정해진 것이기 때문에 그 정확성 문제는 별도로 규명되어야 한다. 따라서, EPMA의 경원소 분석에 있어서는 적절한 background 위치를 선택하고 적절한 crystal 선택을 한 다음, 빔 크기를 증가시켜서(10 - 20 μ m가 적절) integral mode를 사용하는 한편, 타원소(분석시료를 구성하고 있는 무거운 원소)에 의한 overlapping correction을 할 경우 보다 정확한 분석값을 얻을 수 있음이 드러났다.

EF-TEM의 EDS 분석 mode로는 평행조사(TEM mode)와 점조사(spot mode)가 있으며, 평행조사는 AIS(Automatic Illumination System)와 MIS(Manual Illumination System)의 두 방법이 있는데 상황에 따라서 적절한 mode의 분석이 선택될 수 있으나, 일반적으로 평행조사의 MIS 방법이 가장 대표적이고 정량적인 분석값을 보여줄 뿐만 아니라 시편의 손상을 최소화하는 장점이 있었다. 점조사에 의한 경원소 정량분석은 실제적으로 어려웠는데, 이는 현저한 강도를 보이는 Carbon peak가 인접한 경원소들의 peak에 많은 영향을 미치기 때문이다. 전자빔이 condenser aperture를 통과할 때 발생하는 X-선을 방지하기 위해 두터운 aperture(소위, cap aperture)를 사용하고, TEM 시편과 EDS detector 주변의 복잡한 기기 환경 때문에 생기는 유동성 X-선을 차단시키기 위해 추가적으로 삽입된 prefield aperture를 사용함으로써 분석값을 크게 향상시켰다. 상기한 네 경원소 중 Oxygen의 정량분석은 좋은 결과를 보였으나 다른 원소들은 만족할 만한 결과를 보이지 않았다. Boron과 Nitrogen 분석값은 예상치에 비해 낮은 값을 보였는데 단순한 보정을 하기에는 준비한 표준시편의 신뢰도가 낮기 때문에 좀 더 정밀한 작업이 필요하다.

Carbon의 정량분석이 가장 어려웠는데, 이는 비전도체 시편을 관찰하기 위해서는 Carbon coating이 필수적인데다가 TEM 경통 내에 존재하는 Hydrocarbon이 시편을 쉽게 오염시키기 때문이다. 효과적인 cold-trap의 사용, 전자빔에 의한 시편의 flushing, 시편 주변의 baking out, EDS detector에 생기기 쉬운 ice를 제거하기 위한 reconditioning 등이 문제 해결에 도움을 주었다.

EF-TEM의 EELS 분석은 평행조사의 MIS 방법을 사용하여 EDS를 분석한 영역에서 수행하였다. EELS 검출은 Parallel EELS 방법으로 TV camera와 Slow-Scan CCD camera를 이용할 수 있는데, Slow-Scan CCD는 분해능은 우수하나 현재의 구조로는 에너지손실을 동시에 분석할 수 있는 영역이 약 100eV 밖에 되지 않기 때문에 여기서는 최대 약 400eV의 영역을 분석할 수 있는 TV camera를 이용하여 측정하였다. Signal 수집 mode로는 integral mode를 사용하였다. 측정된 전 경원소가 EDS에 비해 뚜렷한 peak의 분리를 보이거나 전반적으로 복잡한 peak shape을 보였다. 이는 EELS의 특징 중에 하나이지만 이미 발표되거나 편집된 자료와 비교할 때도 그 복잡성이 두드러졌다. 이러한 형태는 시편의 화학조성 외에도 시편의 원소 결합 상태, 전자구조 등 subatomic structure를 반영할 때가 많으나 현재 시편 자체의 불확실성과 자료의 불확실성 때문에 신뢰성 있는 해석이 어려웠다. 또한 동시에 측정할 수 있는 에너지손실 영역의 제한으로 전체적인 spectrum을 얻을 수 없기 때문에 다원소 시편의 경원소 정량분석이 어려웠는데, 이를 극복하기 위해서는 Serial EELS의 부착이 요구되었다. 그러나 현재의 system으로도 시편 중 각 경원소의 정성적인 분포상태를 알 수 있는 EELS Mapping 혹은 Electron Spectroscopic Imaging(ESI)은 가능하였다. 이 방법은 일반적으로 사용하는 EDS Mapping에 비해 주사방법을 사용하지 않기 때문에 분해능이 월등하고 빠른 시간에 작업을 완료할 수 있는 장점이 있다.