

나노 입자의 HRTEM을 위한 ultra-thin carbon 지지막의 제조

Preparation of ultra-thin carbon supporting film for HREM of nano-particles

김영민, 강지선, 정종만, 고영철, 김운중
한국기초과학지원연구원 나노환경연구부 전자현미경팀

1. 서론

나노 입자 시료의 고분해능 분석에서 영상의 품질은 시료 지지막의 두께에 따라 크게 좌우된다. 일반적으로 상용화된 carbon 지지막이 올려진 Cu 그리드의 막 두께는 수십 nm로서 나노미터 단위의 입자들에 대한 고분해능 영상은 지지막의 비정질 영상의 방해로 인하여 깨끗하게 얻을 수 없다. 이에 대한 단점을 보완하고자 ultra-thin carbon 지지막의 제조 방법들이 연구되어 왔으며[1,2,3], 이러한 방법에 의해 제작된 ultra-thin carbon 지지 그리드가 시판되고 있으나 이 역시 10nm 이하 입자의 미세구조를 결상하기엔 지지막의 두께가 너무 두껍다. 수 nm 단위의 입자에 대한 고분해능 분석을 수행하려면 시판되고 있는 ultra-thin carbon holey 지지막이 올려진 그리드에서 hole 부분이 얇은 막으로 유지되는 영역에 올려진 입자들을 관찰하면 된다. 그러나 이러한 방법도 충분히 얇은 막 위에 올려진 입자들을 찾기가 쉽지 않고, 적당한 위치에 있는 입자를 찾아서 개개 입자들의 미세 구조를 관찰할 수는 있으나 나노 입자의 self-assembly 거동과 같은 2차원 및 3차원 구조 영상은 시편을 따로 제작하여야 하는 불편함이 따른다. 따라서 나노 입자의 미세구조와 이들 입자의 self-assembly 거동 모두를 분석하기 위한 carbon 지지막은 그 두께가 얇아야 하고 그러한 영역이 충분히 커야만 가능하다.

본 연구에서는 나노 입자 제조 및 특성에 대한 고분해능 투과전자현미경 연구에 있어서 개개 입자들의 미세 구조에 대한 고분해능 영상뿐만 아니라 2차원 및 3차원 self-assembly 거동에 대한 결상도 동시에 수용할 수 있는 ultra-thin carbon 지지막을 제조하고 이에 대한 특성을 평가하였다. Carbon 지지막의 두께와 물리적 특성은 상용 ultra-thin carbon holey 그리드와 비교하였다.

2. 실험 방법

1) Ultra-thin carbon 지지막의 제조

넓은 carbon hole과 이곳에 형성되는 얇은 막의 형성은 일반적으로 알려진 holey carbon film의 제조 방법에서 hydrophobic한 슬라이드 글라스 위에 액적을 형성하는 단

계에서 이루어진다. 슬라이드 글라스를 냉장고나 ice pack 위에 한동안 놓아둔 뒤 이를 대기 중으로 옮기면 대기 중에서 유지되는 시간에 따라 액적의 크기와 분포가 달라진다. 일반적으로 매우 짧은 시간동안 슬라이드 글라스를 대기 중에 노출하지만 본 실험에선 슬라이드 글라스 위에 액적이 형성되는 대기 온도(20~28℃) 및 습도(30~70%) 범위를 고려하여 약 5~20초 사이를 유지하면 적절한 크기의 액적이 형성된다. 물론 정밀한 크기 제어를 위해선 대기의 온도 및 습도와 대류 등 공정 조건들을 제어하여야 하지만 본 실험에서는 비교적 크기가 큰 홀을 형성하여야 하며 이 홀 위에 얇은 지지막이 유지 되도록 하는 것이 목적이기 때문에 해당 조건들에 대해 민감하지 않다. 지지막 형성을 위해 0.25% fomrvar를 용해시킨 chloroform 용액을 사용하였고 carbon coating은 carbon coater(DV-502A, Denton Vacuum)를 활용하여 4.7×10^{-5} torr의 진공분위기에서 15A의 전류로 30초간 carbon 막대를 가열하여 실시하였다. 시료지지막의 성능 시험을 위한 시편은 자성특성을 나타내는 산화된 철 나노 입자를 사용하였다.

2) Ultra-thin carbon 지지막의 특성 평가

제조된 ultra-thin carbon 지지막위에 올려진 시료의 고분해능 영상 분석은 초고전압 투과전자현미경(HVEM, JEM-ARM1300S, JEOL)을 이용하였고 carbon 지지막의 두께 변화분석을 위한 EELS 결과와 image quality를 나타내는 histogram 분석을 위해 HVEM에 장착된 post column imaging filter (HV-GIF, Gatan)를 활용하였다. 또한 상용으로 시판되고 있는 ultra-thin carbon holey grid와 특성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)에 산화된 철 나노 입자들이 올려진 ultra-thin carbon 지지막의 전체적인 양상을 나타내었다. Carbon micro-net이 비교적 크게 형성되었으며 hole 내부 영역이 매우 얇은 지지막으로 유지 되고 있어 입자들이 그 위에 잘 배열된 모습을 보여준다. 본 그림으로부터 hole 내부에 형성되어 있는 carbon 지지막의 두께만 얇다면 개개 입자의 고분해능 영상뿐만 아니라 입자들의 self-assembly 구조까지도 하나의 시료에서 관찰할 수 있을 것으로 예상할 수 있다. Fig. 1(b)는 ultra-thin carbon 지지막 영역에서 형성된 자성 입자의 3D self-assembly 거동을 나타내는 모습으로 Fig. 1(c)의 회절패턴으로부터 이들이 hexagonal symmetry를 갖고 잘 적층된다는 것을 알 수 있으며 해당 적층 모델은 Fig. 1(d)와 같이 나타낼 수 있다.

자체 제작한 ultra-thin carbon 지지막과 상용으로 시판되는 ultra-thin carbon 지지막과의 품질을 비교하기 위하여 동일한 산화된 철 나노 입자를 가지고 시료를 만들어 HVEM을 이용하여 관찰하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 상용 그리드에서 carbon 지지막이 얇은 hole 영역을 관찰한 사진이며 Fig 2(c)는 자체 제작한 결과

이다. 상용그리드는 hole 영역이 협소하고 얇은 지지막이 유지되는 hole의 분포가 적은 반면 자체 제작한 그리드는 hole 영역이 매우 넓고 얇은 지지막의 유지가 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한 개개 입자의 미세 구조 분석을 위한 고분해능 영상 관찰 결과, 상용 그리드의 경우 보다 자체 제작한 그리드의 경우 입자의 고분해능 영상에 대한 지지막의 비정질 영상 방해가 작다는 것을 Fig. 2(b) 및 (d)를 비교함으로써 알 수 있다. 해당 영역에 대한 EELS의 상대 두께(t/λ) 비교로부터 상용 그리드가 자체 제작한 그리드의 경우보다 2.3배 더 두꺼운 것으로 나타났다.

이미지의 밝기 및 대비를 나타내는 histogram 분석을 통해 시료 영상의 품질을 나타낼 수 있는데 histogram의 폭이 좁을수록 대비가 높으며 폭의 크기가 클수록 밝기는 증가하게 된다. 상용 그리드와 자체 제작한 그리드와의 histogram 분석 결과를 나타낸 Fig. 3의 결과로부터, 자체 제작한 그리드의 지지막 위에 올려진 입자의 영상이 상용 그리드의 경우보다 대비가 높고 밝은 영상을 형성한다는 것을 알 수 있다. 즉 지지막의 두께가 얇기 때문에 시료 자체의 구조 영상을 훨씬 더 잘 반영한다는 것을 나타낸다.

나노 입자의 고분해능 분석에서 지지막의 두께 불균일성 또한 시료 영상을 방해하는 하나의 요소이며 지지막의 영상 대비 불균일성과 연계된다. 일반적으로 상용 그리드의 carbon 지지막의 경우 약 $\pm 3\%$ 의 두께 편차를 나타낸다[4]. 이러한 지지막의 두께 편차는 EELS 분석을 통해서 알 수 있는데 약 10eV 정도의 slit으로 zero-loss 영상을 얻고 first plasmon-loss peak 위치로 slit을 이동하여 plasmon-loss 영상을 얻은 뒤 시료의 상대 두께를 나타내는 식 $t/\lambda = -\ln(1+I_0/I_p)$ 으로부터 영상을 계산하게 되면 t/λ 의 intensity를 나타내는 영상을 얻을 수가 있고 이 영상의 대비로부터 시료 영역의 두께 변화를 알 수가 있다. Fig. 4(a)는 자체 제작한 carbon 지지막에 대한 thickness map의 결과를 나타낸 것이고 Fig. 4(b)는 상용 그리드의 경우와 자체 제작한 그리드의 thickness map으로부터 수평방향의 intensity profile을 통해 두께 변화를 비교한 결과이다. 두 경우 모두 두께 편차가 약 $\pm 3\%$ 범위에 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)를 보면 거리에 따른 두께 변화가 자체 제작한 carbon 지지막의 경우 더 심하게 변하는 것처럼 보이지만 앞서 언급했던 것처럼 실제 두께는 상용 carbon 지지막의 경우가 2.3배 더 두껍기 때문에 자체 제작한 carbon 지지막의 두께 편차의 절대 값은 더 작다.

수 nm 크기의 나노 자성 입자에 대한 고분해능 구조 분석과 3차원 self-assembly 거동에 대한 영상 획득을 위한 시료 지지막은 얇고 균일하여야 하며 그 넓이가 커야한다. 본 연구를 통한 ultra-thin carbon 지지막의 제조 방법으로부터 해당 조건을 만족 시키는 시료 지지막을 손쉽게 제작할 수가 있었고 상용 그리드보다 지지막 특성이 우수하다는 것을 EELS 및 이미지 분석 기법을 통해 나타낼 수 있었다.

4. 감사의 글

본 실험을 위해 시험 시료를 제공하여 준 한국지질자원연구원 이효숙 박사님께 감사드립니다.

References

- [1] Stolinski C, Gross M, Micron 1(3) : 326-338, 1969.
- [2] Iijima S, Micron 8(1/2) : 41-46, 1977.
- [3] Reichelt R, Konig T, Wangermann G, Micron 8(1/2) : 29-31, 1977.
- [4] Boothroyd CB, Ultramicroscopy 83 : 159-168, 2000.

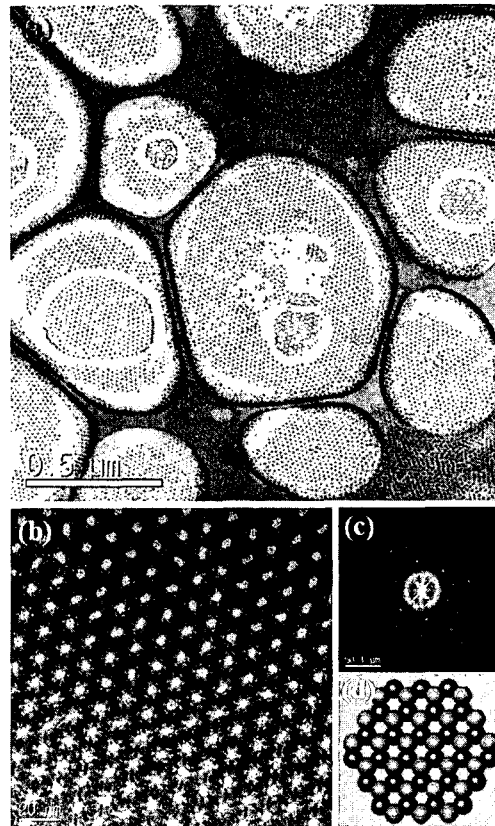


Fig. 1. (a) Overall aspect of home-made grid with ultra-thin carbon supporting film lying over the large holes. (b) An example of 3D self-assembly structure image of oxidized iron nano-particles formed on ultra-thin carbon supporting area, which shows hexagonal symmetry as indicated by diffractogram of the image (c) and structure model (d).

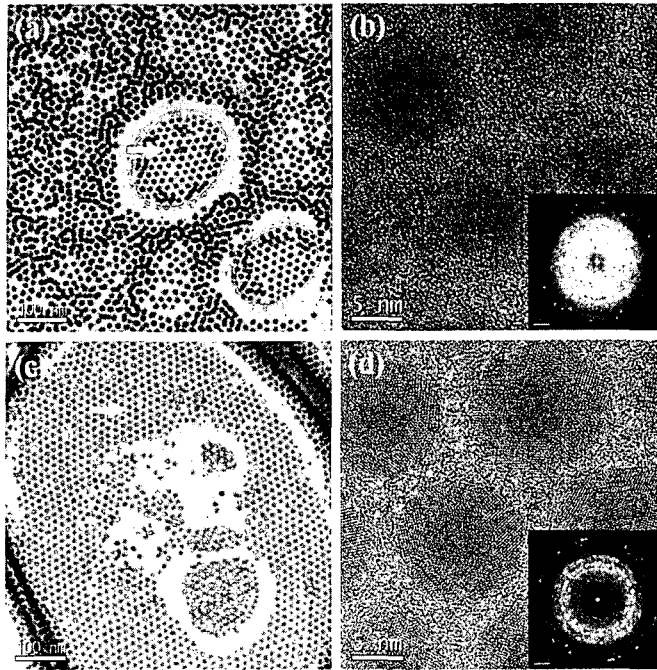


Fig. 2. TEM images of oxidized iron nano-particles lying over the commercial ultra-thin holey C-grid (a) and the homemade grid (c). HRTEM images, (b) and (d), of the areas in (a) and (c) indicated by the white arrows.

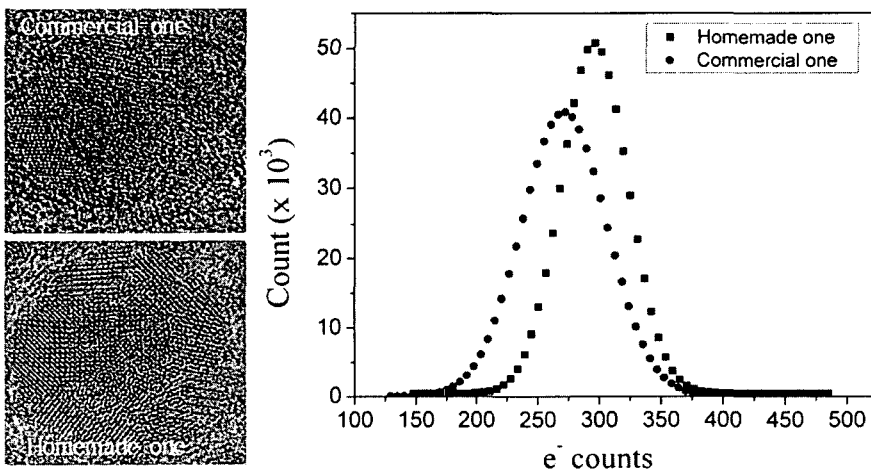


Fig. 3. Comparison of the commercial and home-made grids: the histogram results from electron counts in the images, respectively.

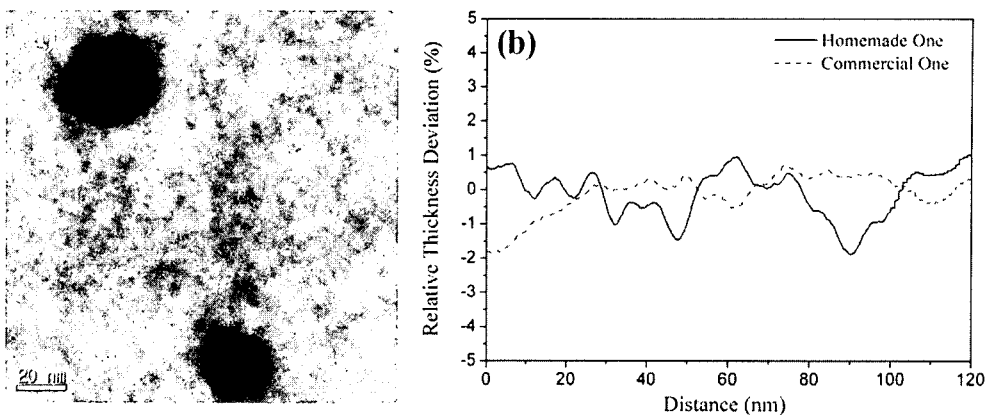


Fig. 4. (a) A thickness map of homemade C-supporting films obtained from the logarithmic ratio of images which is derived from $-\ln(1+I_o/I_p)$, where I_o is the zero-loss image and I_p is the first plasmon-loss image of the same area. (b) Comparison of the commercial and home-made grids: relative film thickness variations of the ultra-thin carbon films corresponding to intensity profiles across the horizontal distance in the thickness map images.