

〈染色加工技術〉

## 走査電子顯微鏡을 이용한 纖維의 缺點分析(1)

李石榮·曹仁述\*

韓國纖維技術振興院·嶺南專門大學\*

### 제 1 장 走査電子顯微鏡의 原理와 活用

#### 1. 개 요

인간의 욕구는 무한하다고 한다. 이 무한한 욕구를 충족시켜 주기 위하여 많은 연구가 행하여져 왔으며, 오늘날과 같은 과학의 발달을 가져오게 되었다. 그 중에서도 눈에 보이지 않는 조그마한 물체를 보고 싶어하는 욕망을 충족시키기 위한 연구를 거듭한 결과 렌즈를 통한 빛의 굴절 작용을 이용하여 미세한 물체를 확대하여 보는 광학현미경(Light Microscope 또는 Optical Microscope)이 개발되었다. 그러나 과학의 발달로 인한 여러가지 현상의 다양화를 관찰하기에는 광학현미경의 기능만으로는 한계점에 도달하게 되었다. 이 기능을 향상시키기 위하여 光源을 빛 대신 파장이 매우 짧은 전자선을 이용한 전자현미경이 개발되었다.

전자현미경은 1924년 de Broglie에 의하여 전자의 파동적 성질이 설명되었고 또 1926년 H. Busch에 의하여 축에 대칭적인 자장에 의하여 전자를 초점에 모을 수 있다는 사실이 실증되면서부터 그 기능성이 구체화되기 시작하였다. 그 후 전자과학의 급속한 발달로 인하여 1931년 M. Knoll 및 E. Ruska 등이 최초로 전자현미경을 설계하였는데 그 기본 원리는 광학현미경과 같으나 광학현미경은 빛의 파장이 극히 높은 배율을 얻을 수 없고 광학렌즈를 사용하기 때문에 배율의 신속한 조절이 용이하지 못한 단점을 가지고 있는데 전자현미경은 빛 대신에 전자빔(electron beam)을 사용하므로 고배율을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 렌즈 대신에 정전기적 또는 전자기적 장치를 사용하므로 배율의 신속한 조절이 가능하다. 이 당시 처음으로 개발된 전자

현미경은 투과전자현미경(TEM으로 약함, Transmission Electron Microscope)으로서 상품화되기 시작한 것은 1950년 이후이다.

TEM은 분해기능이 우수하며 결정(結晶)해석에는 용이하지만 시료의 제작방법이 어렵고 표면 관찰이 곤란하다. 이 단점을 보완하기 위하여 1935년 M. Knoll이 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 제안하였으며 1950년에 C. W. Oatley 등에 의하여 발전되어 1965년 Stewart와 Snelling에 의하여 마침내 상품화되었다.

오늘날 SEM은 금속공학, 고분자공학, 반도체, 생물학, 섬유공학 등에 없어서는 안 될 아주 유익한 分析器機 중의 하나가 되었으며 전자현미경을 이용한 섬유시료 관찰은 1960년 F. T. Pierce가 면직물의 가호효과를 관찰한 이래 그 응용기술은 계속 진보되었다.

따라서 이 기술해설에서는 가장 기본적인 주사전자현미경의 原理와 構造에 대하여 설명하고 纖維工業에서의 응용과 그 예에 대해 간단히 소개한다.

#### 2. 基礎理論

시료에 光이나 X선을 照射할 경우의 상호작용을 그림 1-1에 나타낸다. 光을 사용한 분석에는 光의 흡수를 이용한 吸光光度法이 대표적이고 간섭, 굴절 등의 光의 성질을 이용한 분석법도 있다. 또 투과광이나 반사광을 이용한 光學顯微鏡으로서 시료의 내부 구조나 표면 구조를 관측할 수 있다. X선을 시료에 쪼이면 회절 X선에 의하여 결정 구조를 연구할 수 있고 형광 X선을 응용하면 원소분석을

할 수 있다. 또 X선 흡수를 이용하여 시료의 두께 측정, 내부 구조의 관측이 가능하며 특수한 X선 현미경도 개발되었고 照射點에서 발생하는 光電子를 이용하여 표면의 원소분석도 가능하게 되었다.

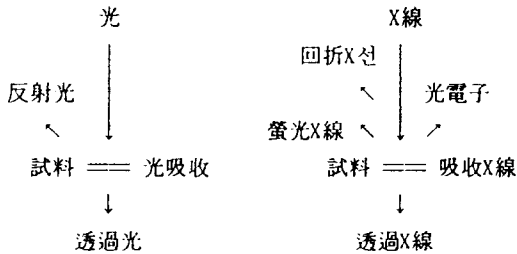


그림 1-1. 光과 X선의 入射와 시료의 상호작용.

전자선은 진공 속에서만 사용되는 제한이 있지만 시료에 대하여 많은 기능을 발휘한다. 그림 1-2는 시료에 전자선을 쬐었을 때 시료 상의 조사점에서 발생하는 여러가지 신호등을 나타낸 것으로서 이들 신호들을 검출하여 시료에 대한 여러가지 정보를 얻어내고 있다.

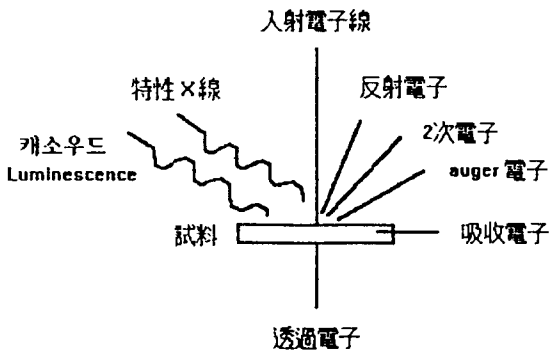


그림 1-2. 시료에 전자선을 照射하였을 때 발생하는 현상.

즉 투과된 전자선은 TEM이나 전자 회절(Electron Diffraction)에 쓰이며 투과시 손실된 에너지는 시료 構成元素에 의존하므로 에너지 분석기라는 원소분석에 이용된다. 전자선의 조사점에 산란되는 2차 전자를 감지하여 SEM에 이용하고 있으며 오제 전자(Auger Electron)도 시료 표면의 원소분석에 이용되는데 이를 위한 오제 주사전자현미경(Auger Scanning Electron Microscope)이 개발되어 왔다.

또 전자선이 照射되었을 때 발생하는 X선을 에너지 또는 파장분산법으로 해석하여 원소분석에 이용하는 X선 마이크로분석기(X-ray Microanalyzer)도 있다.

시료에 전자선을 쬐이면 시료를 형성하는 물질의 전자와 충돌하여 앞에서 설명한 바와 같이(그림 1-2 참조) 일부는 투과하고 일부는 흡수되며 일부는 산란하는데 이 산란된 2차 전자를 감지기로 흡수하여 증폭시켜서 화면에 像을 형성하게 하는 것이 SEM이다.

### 3. SEM의 構造와 特性

#### 3.1 SEM의 構造와 機能

현재 많이 사용하고 있는 SEM의 基本構造는 그림 1-3과 같으며 그 주요 기능별 구조는 다음과 같은 5가지로 나눌 수 있다.

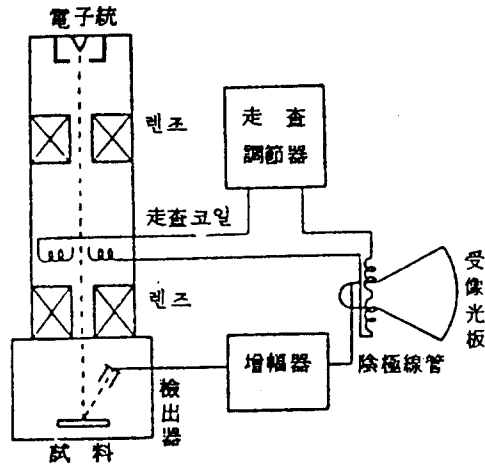


그림 1-3. 주사전자현미경의 원리.

① 전자총(electron gun) : 전자의 공급원으로서 주로 텅스텐 필라멘트로 만들어지며 열전자를 생성시키고 이 열전자는 고전압(1~30Kv)에 의하여 가속된다.

② 전자렌즈 : 집속렌즈(condenser lens)로서 전자총에서 나온 가속된 전자선을 직경 5~10nm의 크기로 시료 상의 작은 지점에 모으는 장치이다.

③ 주사장치(scanning coil) : 전자선을 시료 상에

주사시키는 장치로서 최종 집속렌즈의 내경 내에 위치한다.

④ 감지장치 : 전자가 시료와 충돌할 때 발생하는 여러가지 신호(2차전자, X선 등)를 감지하는 장치로서 검출된 신호는 음극선 판으로 보내어진다.

⑤ 전시장치 : 감지된 신호를 증폭기로 증폭하여 화면(CRT : Cathode Ray Tube 또는 Screen)에 나타내는 장치

이 중에서 전자총, 전자렌즈, 주사장치, 감지장치는 공기에 의한 전자 산란을 막고 보다 선명한 상을 얻기 위하여  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  torr 정도의 진공상태를 유지하여야 한다.

시료는 보통 직경 15mm, 높이 10mm 정도의 알루미늄으로 된 시료대 위에 고정시켜야 하며 기종에 따라 큰 시료대를 사용하는 것도 있다. SEM은

표면관찰을 주목적으로 하므로 시료를 자연 그대로 사용하는 것이 좋지만 생물시료와 같은 흡수물은 고정, 세정, 탈수, 건조 등의 조작이 필요하다. 또 2차전자의 발생효율이 나쁜 시료는 순금이나 백금 등으로 진공 증착시켜 사용하여야 한다.

감지장치 내로 들어간 시료대는 외부에서 X, Y방향으로 이동, 회전, 기울이기 등의 조작이 가능하게 되어 있다.

### 3.2 SEM의 特性

SEM은 가는 전자선으로 시료의 표면을 照射하였을 때 반사되는 2차 전자를 감지, 증폭하여 텔레비전에서와 같은 입체적인 영상을 화면에 나타내는 새로운 형식의 전자현미경으로서 그 原理와 特性을 TEM 및 광학현미경과 비교하여 그림 1-4에 나타내었으며, 그림 1-5에 SEM의 배율범위를

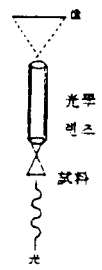
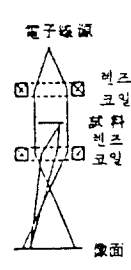
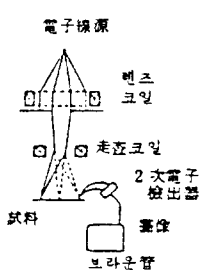
種 類 項 目	光學顯微鏡 (LM)	透過電子顯微鏡 (TEM)	走査電子顯微鏡 (SEM)
試料 두께	適當한 薄片	500 Å 以下 (10万eV에 있어서도)	表面을 보므로 形·두께는 自由 (100mmφ까지)
凹凸이 있는 試料의 觀察	焦點深度가 얇으므로 立體的으로 얻어지는 限界는 倍率 220倍 정도까지	不可能	焦點深度가 현저히 얇으므로 10~100万倍의 範圍에서 立體感 있는 畫像이 얻어진다.
倍 率	10~600倍 (max. 1,000倍)	1,000~100万倍	20~20万倍
Zooming	機種에 따라 可能	不可能	모든機種에 대해서 可能
利用波長	可視光(4,000 Å)	電子線(0.4 Å)	電子線 probe(0.4 Å)
分 解 能	2,000~3,000 Å (0.2~0.3μm)	2~5 Å	50~150 Å
試料作成의 難易	容 易	약간 곤란	容 易
結像狀況 (說明圖)			

그림 1-4. 각종 현미경의 종합 비교.

TEM 및 광학현미경과 비교하여 나타내었다.

SEM의 가장 큰 특성은

① 초점심도가 깊어서 표면의 凹凸을 최대한으로 나타낼 수 있으며 입체적인 상을 얻을 수 있다.

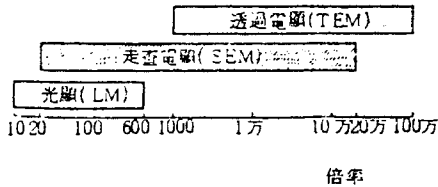


그림 1-5. 각종 현미경의 배율 범위.

- ② 파단면과 같이 아주 복잡한 표면구조를 직접 높은 배율로 관찰할 수 있다.
- ③ 시료상태를 그대로 관찰하므로 시료 준비가 간단하다.
- ④ 비교적 넓은 범위의 배율을 가진다.
- ⑤ 조작이 쉽고, 시료를 조작할 수 있는 공간이 넓다는 점 등이다.

이와 같은 특성 때문에 SEM이 많이 이용되고 있지만 시료의 표면에서 방출된 2차 전자로부터 상을 얻기 때문에 시료 내부의 미세구조 및 결정 구조를 정확하게 관찰할 수 없다는 단점도 있다. 이와 같은 시료 내부의 조직 및 미세구조, 결정구조 등을 관찰하기 위하여는 TEM을 사용하여야 한다.

#### 4. 纖維工業에서의 活用

##### 4.1 시료의 準備

금속 등과 같이 전도성이 좋은 물질은 별다른 전처리 조작이 필요없이 그대로 SEM 관찰이 용이하다. 그러나 대부분의 고분자 물질은 비전도성이므로 2차 전자의 발생효율이 나쁘다. 따라서 SEM 관찰을 위해서는 시료표면을 전도성 물질로 도포하여야 한다.

도포하는 방법으로는 시료를 고진공의 증발기에 넣거나 또는 가열된 텅스텐 바구니에 고정시키고 금, 백금, 탄소 등의 전도성 물질을 기화시켜 100~200℃ 정도의 두께로 시료 위에 얇게 도포하는 진공증착 방법이 대표적이며 필요에 따라 또 SEM의 관찰영역을 확대시키기 위하여 알루미늄의

시료대와 고정된 시료 사이에 은페스트를 도포하여 도전성을 좋게 하는 방법 등 시료를 특별하게 제작하는 경우도 있다.

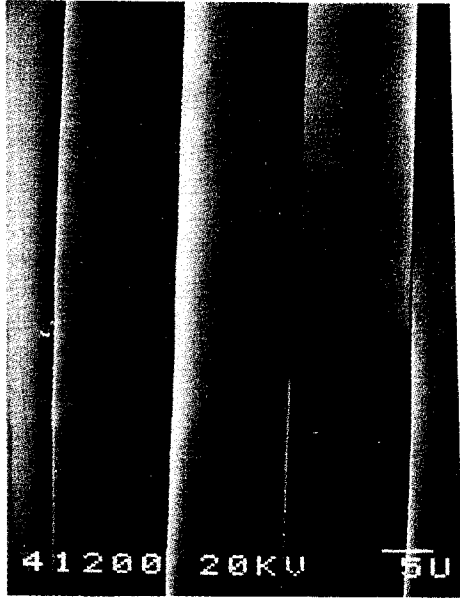
섬유 등과 같은 고분자 시료는 가늘고 미세하므로 약간의 진동에도 움직임이 심하게 되며 시료가 들어있는 곳은 고진공 상태를 유지해야 하므로 진공펌프로 계속해서 공기를 뽑아내고 있다. 이 경우 시료가 움직이지 않도록 알루미늄 시료대 위에 시료를 완전히 고정시켜야 한다. 이를 위하여 보통 양면 테이프나 기타 접착제를 사용하여 시료를 붙인 다음 압력을 가하여 완전히 고정시킨다.

##### 4.2 活用の 例

1960년대에 처음으로 SEM을 纖維工業에 이용한 이래 그 이용 범위가 점차 확대되어 최근에는 섬유연구소나 섬유공학과에 없어서는 안될 중요한 기기의 하나가 되었으며 SEM을 이용한 연구 논문 또한 매년 많은 수가 발표되고 있다.

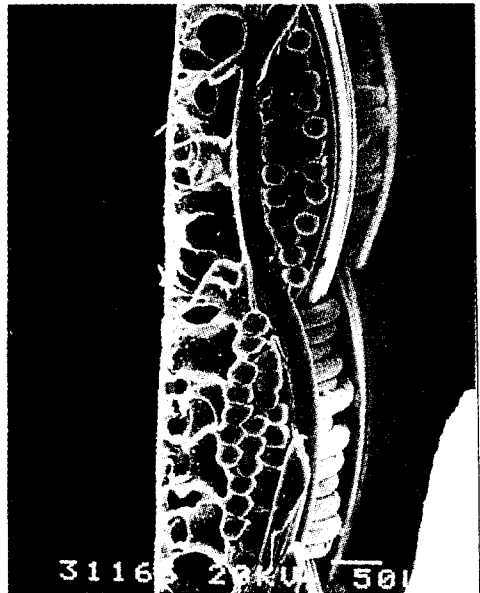
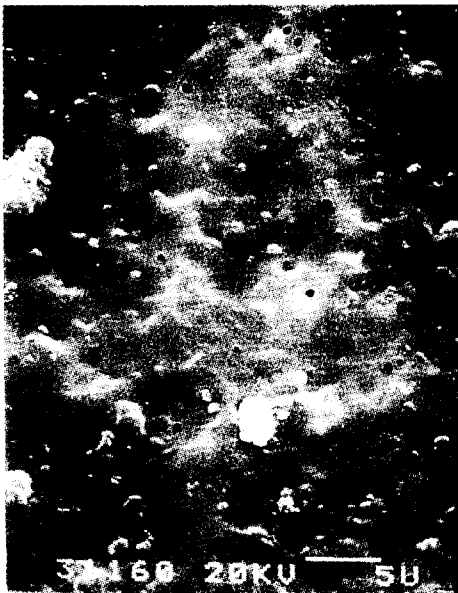
SEM의 가장 큰 특징은 앞서서도 서술한 바와 같이 試料表面의 凹凸에 관한 정보 즉 입체적인 상을 얻을 수 있다는 것이다. 섬유공업에서도 이 특징을 이용하여 많은 정보를 제공받고 있다. 먼저 미지 섬유의 표면과 단면을 관찰하므로써 섬유의 종류를 알아낼 수 있으며 최근 많이 개발되고 있는 중공사나 극세사, 이형 단면사 등과 같은 각종 특수사도 쉽게 판단할 수 있다. 또 수지가 공직물의 수지가공 상태와 코팅 직물의 코팅상태 등 각종 가공직물의 가공상태 및 감량 가공된 직물의 감량 상태 등도 관찰할 수 있다. 사진 1-1에 그 몇 가지 예를 나타내었는데 (a)와 (b)는 일반 폴리에스테르 섬유의 감량가공 전과 후의 상태를, (c)와 (d)는 코팅직물의 표면과 단면을 나타낸 것으로서 코팅된 상태를 쉽게 관찰할 수 있다.

SEM을 이용하여 여러가지 연구도 많이 행해지고 있지만 현장에서 가장 많이 이용할 수 있는 것은 직물의 表面을 잘 관찰하므로써 각종 직물의 缺點解析에 아주 유용하게 활용할 수 있다는 점이다. 즉 호제의 부착 유무, 감량 편차나 올리고머 등의 불순물 부착에 의한 염색얼룩, 염료 타링, 곰팡이 발생, 섬유의 파손, 이종 섬유의 혼용 등에 의한 염색얼룩 등 각종 결점을 SEM을 활용함으로써



(가) 감량전 폴리에스테르섬유(×1500)

(나) 감량된 폴리에스테르 섬유(×1500)



(다) 코팅직물표면(×3000)

(라) 코팅직물 단면(×200)

사진 1-1. SEM촬영의 예.

손쉽게 해결할 수가 있게 된다. SEM을 활용한 예는 다음 장에서 자세히 설명하기로 한다.

이와 같이 SEM을 활용하면 纖維工業에 있어서 많은 정보를 제공받을 수 있으므로 아주 유용한 器機임에는 틀림이 없으나 그 값이 1억원 이상으로 高價이므로 구입에 어려움이 많으며 또 SEM은 시료의 표면에서 방출된 2차 전자로부터 영상을

얻기 때문에 시료 내부의 미세구조 및 결정구조를 정확히 파악할 수 없다. 즉 표면의 변화가 없는 경우에는 차이점을 발견할 수가 없으므로 이 경우에는 TEM을 사용하여야 한다. 그러므로 전자 현미경을 갖추려면 SEM과 TEM을 모두 보유하여야 좀 더 많은 정보를 얻을 수 있다.