

원심분리기를 이용한 분말시료의 TEM용 시편 준비법 연구

정종만, 이영부, 김윤중*

기초과학지원연구소 중앙분석기기부, 대전시 유성구 어은동 52번지, 305-333

An Investigation of TEM Specimen Preparation Methods from Powders Using a Centrifuge

Jong-Man Jeung, Young-Boo Lee and Youn-Joong Kim*

Division of Analysis & Measurement, Korea Basic Science Institute,

52 Yeoeun-Dong, Yuseung-Ku, Taejeon, 305-333, Korea

(Received January 12, 1999)

ABSTRACT

It is practically hard to prepare good TEM specimens from powders which are embedded in epoxy materials for ion milling, because the milling rate difference between powders and epoxy is quite large. In order to overcome this problem, we tried to find methods to increase the density of powders in the embedding epoxy without losing the adhesive strength between them. Powder density was considerably increased by employing a centrifuge for embedding, compared to the result by a conventional vacuum embedding. In addition, mixing powders of different sizes after sieving also enhanced the final density by allowing smaller particles filling in the gaps of larger particles. Ion milling of powders embedded by these methods resulted in thin specimens good enough for normal TEM works. TEM specimens from spherical, platy and fibrous powders of submicron size were successfully prepared by this centrifuging method.

Key words : Powder, Embedding, Centrifuging, Size, Ion milling

서 론

일반적으로 분말시료의 TEM 시편준비는 입자가 작은 경우에는 분쇄 없이, 입자가 큰 경우에는 분쇄

한 다음, 에탄올 등 휘발성이 높은 물질과 섞어서 용액을 만든다. 용액 중의 분말들을 초음파세척기를 이용하여 먼저 분산시킨 다음, 구멍난 막을 가진 grid를 tweezer로 용액 중에 잠깐 담갔다가 꺼내어 먼지가 없는 곳에서 건조시키는 방법으로 TEM 시

* Correspondence should be addressed to Dr. Youn-Joong Kim, Division of Analysis & Measurement, Korea Basic Science Institute, 52 Yeoeun-Dong, Yuseung-Ku, Taejeon, 305-333 Korea. Ph : (042) 865-3596, FAX : (042) 865-3419, E-mail : y-jkim@comp.kbsi.re.kr

Copyright © 1999 Korean Society of Electron Microscopy

편을 준비한다(Gard, 1971; Goodhew, 1985). 이런 경우 TEM 관찰에 알맞은 작은 크기의 입자나 입자들의 벽개면이나 파쇄면이 grid 막 위에 놓여 있는 것을 볼 수 있다.

그러나, 연구의 목적 상 분쇄가 어렵거나, 모양이 구형에 가까운 형태를 가졌거나, 판상이나 침상 시료의 단면을 관찰하고자 할 때는 위의 방법으로 분말시료를 준비하기는 어렵다. 이런 경우 한가지 대안으로 분말시료를 epoxy에 포매하여(embedding) 연마한 다음 ion milling하는 방법이 있다. 그러나, milling 시에 분말시료와 epoxy의 milling 정도의 차이 때문에 시료보다 주변의 epoxy가 먼저 milling되어, 결국에는 시료가 떨어져 나가는 문제가 쉽게 발생하게 된다.

이러한 불균질한 milling 문제를 줄이기 위해 포매할 때 분말시료의 밀도를 향상시키는 방법에 대하여 연구하였다. 즉, 원심분리기를 이용하는 방법과 입

자의 크기가 각각 다른 시료를 혼합하여 밀도를 향상시키는 방법을 연구하였다.

실험 방법

실험에 사용한 분말시료는 약 10~100 μm 크기의 자형에 가까운 자연산 석류석(Garnet)으로, 먼저 63 μm , 28 μm , 20 μm 구멍 크기의 분체를 이용하여 분말을 63 μm 이상(+63 μm 로 표기함), 62~28 μm , 그리고 27~20 μm 의 세 가지 크기로 분류하였다. 분말시료의 밀도 향상에 관한 포매(embedding) 실험은 먼저 분말의 크기를 63 μm 이상과 62~28 μm 로 나눈 다음, 각각의 분말에 대해 다음의 두 가지 방법으로 수행하였다. (1) 진공법: 진공을 이용한 일반적인 포매 방법으로, 시료를 먼저 용기 안에 있는 컵에 넣고, 용기를 진공으로 만든 다음, 진공 상태에서 용기 안에 준비된 epoxy를 컵에 부은 후

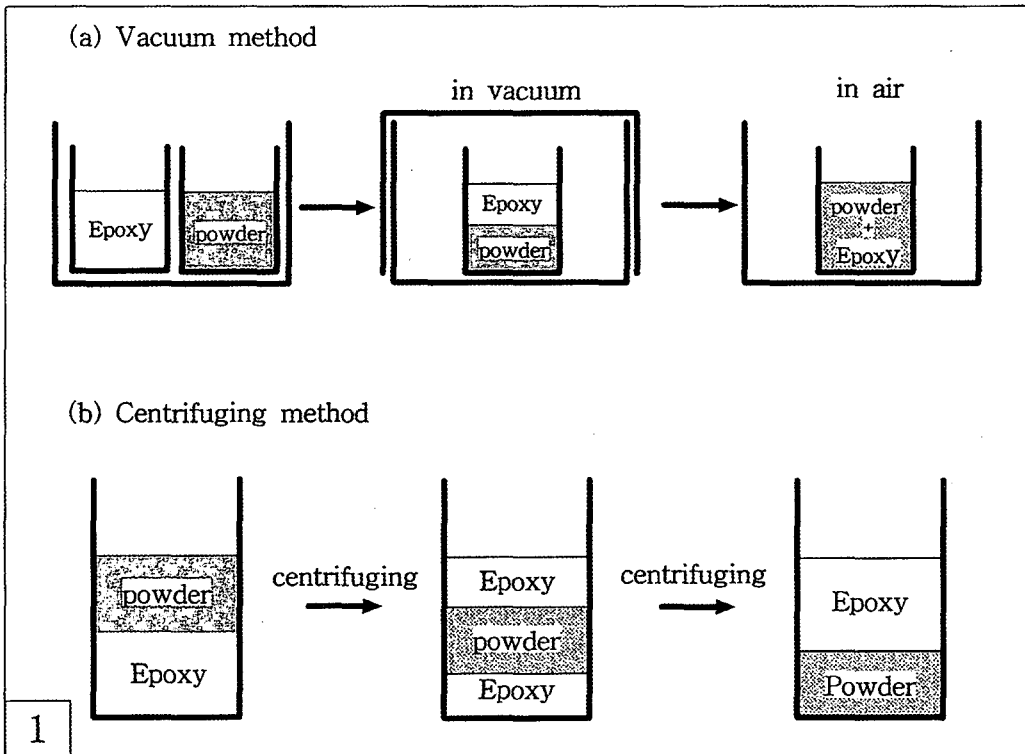


Fig. 1. Schematic diagrams of sample preparation for powders by (a) a vacuum embedding method and (b) a centrifuging method.

진공을 해제하면, 이때 가해지는 압력 차이로 epoxy가 분말 사이에 스며든다. (2) 원심분리기법: 원심분리기를 이용한 방법으로, 컵에 epoxy를 먼저 넣은 다음 그 위에 시료를 넣고 원심분리기를 돌리는데,

이때 시료는 원심력의 작용으로 아래에 있는 epoxy를 침투하여 컵 바닥 부분에 모이게 된다. Fig. 1은 이 과정을 도식적으로 보여주고 있다.

입자의 크기가 다른 시료를 혼합하여 밀도를 향상

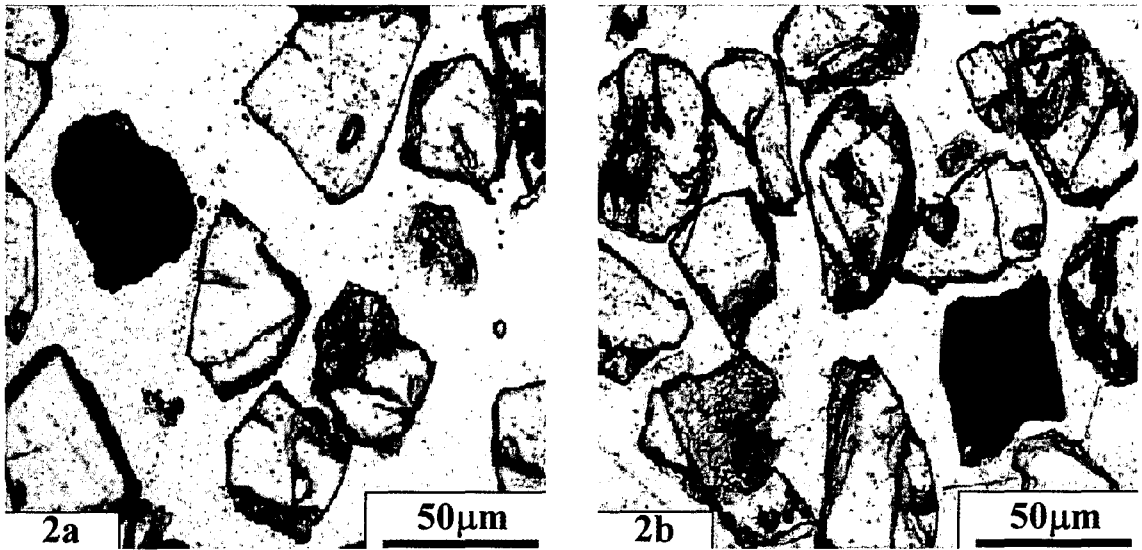


Fig. 2. Polarizing micrographs of garnet powders of homogeneous size prepared by (a) a vacuum embedding method and (b) a centrifuging method. (powder size: +63µm)

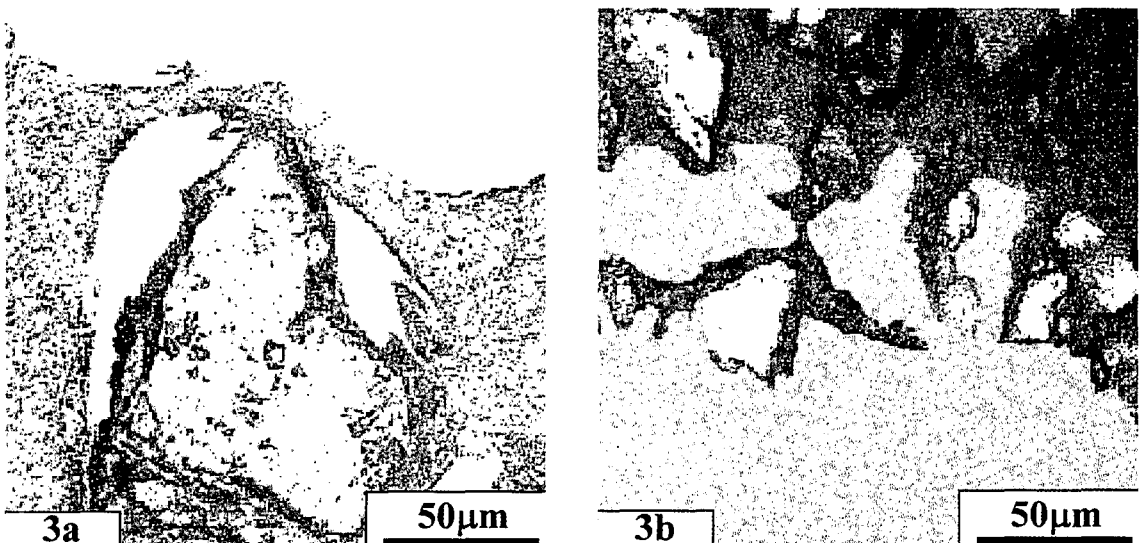


Fig. 3. Polarizing micrographs of ion-milled garnet powders prepared by (a) a vacuum embedding method and (b) a centrifuging method. (powder size: +63µm)

시키는 실험은 다음과 같이 수행하였다. 분체된 분말시료는 (a) +63 μm 와 27~20 μm 크기의 혼합 시료와 (b) 62~28 μm 와 27~20 μm 크기의 혼합 시료로 구분하여 준비하였다. 혼합 비율은 서로 같은

양으로 했으며, 포매하기 전에 혼합이 잘 되도록 골고루 저어주었다. 포매 작업은 두 종류의 혼합 시료를 상기한 진공법과 원심분리기법을 각각 이용하여 수행하였다.

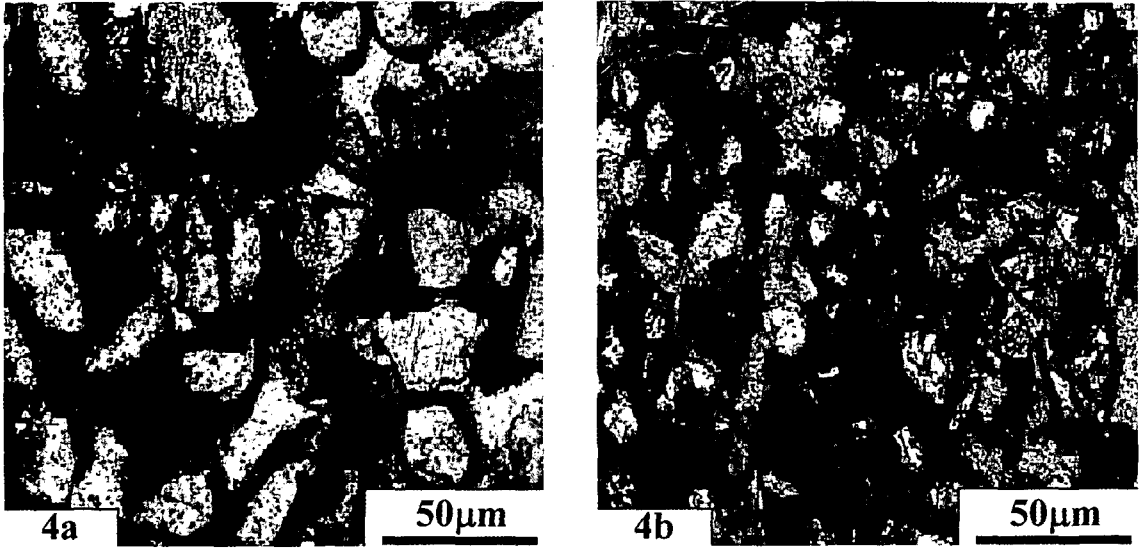


Fig. 4. Polarizing micrographs of garnet powders of heterogeneous size prepared by a centrifuging method: (a) mixing of +63 μm and 27~20 μm , (b) mixing of 62~28 μm and 27~20 μm .

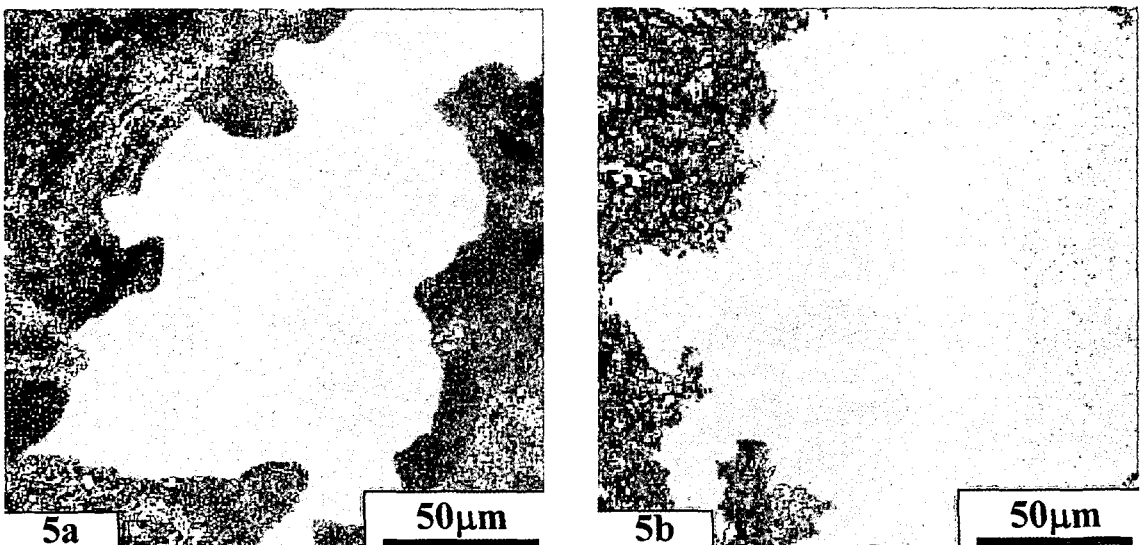


Fig. 5. Polarizing micrographs of ion-milled garnet powders prepared by a centrifuging method: (a) mixing of +63 μm and 27~20 μm , (b) mixing of 62~28 μm and 27~20 μm .

포매용 epoxy로는 일반적인 epoxy보다 점성이 낮은 덴마크 Struers사의 Caldofix kit를 사용하였다. 원심분리기는 미국 Jouan사의 모델 CR422를 이용하였는데, 여러 가지 조건에서 작업한 결과 4000 rpm

의 속도로 30분 동안 원심 분리하는 것이 최적의 조건으로 나타났기 때문에 본 실험의 대상인 분말시료에 대해서는 같은 조건으로 작업하였다. 포매된 모든 분말시료는 지름이 3 mm에 두께는 30 μm 로 되도록

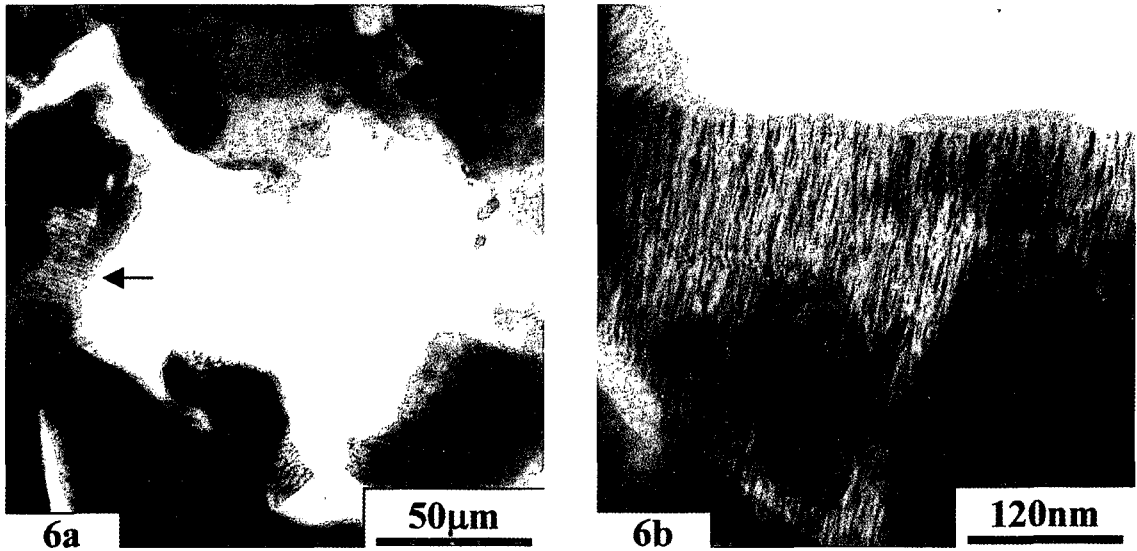


Fig. 6. The bright-field image of an ion-milled garnet specimen prepared by a centrifuging method and mixing of +63 μm and 27~20 μm : (a) overview, (b) an enlarged image of a feldspar grain indicated with an arrow in (a).

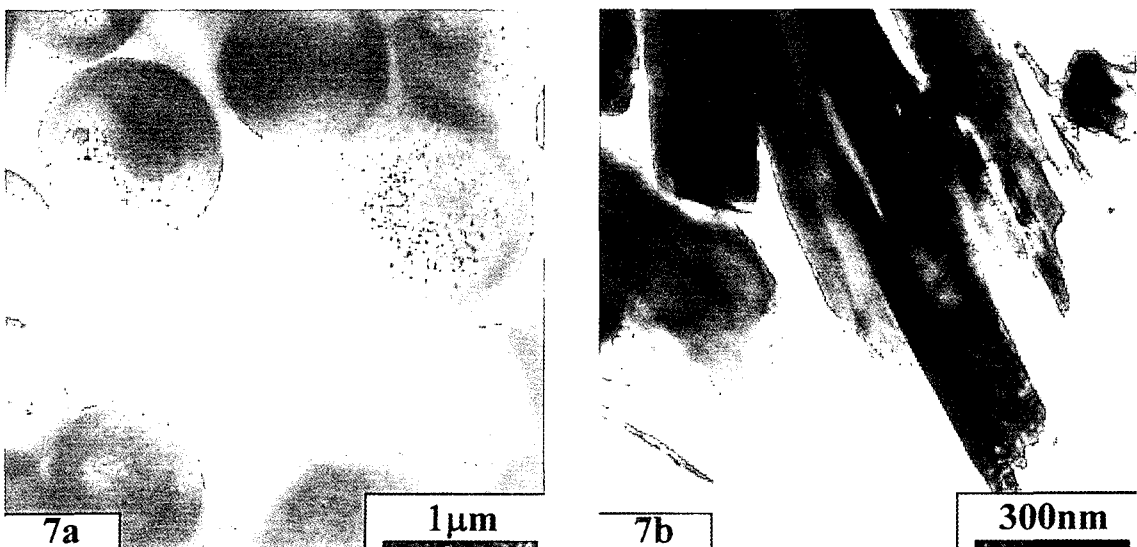


Fig. 7. The bright-field image of an ion-milled specimen prepared by a centrifuging method: (a) spherical SiC/Si₃N₄ powders of submicron size, (b) platy kaolinite (Al₂O₃ · 2SiO₂) powders.

록 절단 및 연마한 후 ion milling 하였다. ion milling은 미국 VCR사의 모델 XLA 2000을 이용하여 아래와 같은 조건에서 전 시료에 동일하게 수행하였다: Gun 전압-5 kV; Gun 전류: A-200 μ A, B-320 μ A, C-320 μ A; milling 각도-10°. 포매된 시료 및 ion milling된 시편의 상태는 편광현미경과 독일 Carl Zeiss사의 모델 EM 912 Omega TEM을 이용하여 관찰하였다.

실험 결과

시료의 크기가 +63 μ m인 경우의 분말의 밀도는 Fig. 2a와 Fig. 2b에서 비교할 수 있다. Fig. 2a는 진공법으로 작업한 경우이며 Fig. 2b는 원심분리기를 이용한 경우인데, 후자가 같은 면적에 더 많은 분말시료가 포매되어 있는 것을 확인할 수 있다. 시료의 크기가 62~28 μ m인 경우에도 원심분리기를 이용한 경우가 더욱 큰 밀도를 보이는데, 이것으로 보아 분말시료의 포매 방법에 있어서 일반적인 진공법보다는 원심분리기를 이용한 방법이 분말의 밀도 증가에 효과적임을 알 수 있다.

시료의 밀도와 milling 정도와의 상관관계를 알아보기 위해 위에서 준비한 시료를 ion milling 하였다. Fig. 3a (+63 μ m)는 진공법으로 작업한 시료를 milling한 후의 사진 모습이다. 그림에서 보는 바와 같이 시료의 milling 작업이 끝나기도 전에 epoxy 부분이 시료보다 먼저 milling되기 때문에 분말을 지탱할 수 없게 되어 전체적으로 TEM 관찰이 가능한 얇은 부분을 찾기가 어려웠다. 크기가 다른 분말의 경우도 같은 현상을 보였다.

이에 비해 Fig. 3b (+63 μ m)는 원심분리기를 사용하여 포매한 시료를 milling한 후의 모습인데, 이 경우에는 milling된 시료를 지지하고 있는 epoxy가 비록 적지만 남아있는 것을 볼 수 있다. 그러나 epoxy가 시료를 붙잡고 있는 부분이 적어 TEM 시편으로 이용하기에는 부적절하였다. 그래서, 시료의 밀도를 좀 더 높이기 위해 서로 크기가 상대적으로 다른 시료를 혼합하여 포매한 후 ion milling하는 방법을 시도해 보았다.

Fig. 4a는 크기가 각각 +63 μ m와 27~20 μ m인

분말시료를 혼합한 후 원심 분리기를 사용하여 포매한 모습이며, Fig. 4b는 크기가 각각 62~28 μ m와, 27~20 μ m인 분말시료를 같은 방법으로 제작한 모습이다. 앞에서 실험한 것과 비교하면 (Fig. 2) 분말의 밀도가 많이 향상된 것을 볼 수 있다. 이 시료를 ion milling한 결과를 Fig. 5a와 Fig. 5b에서 각각 보여주고 있는데, 둘 다 분말시료가 안전하게 epoxy에 둘러싸여 있을 뿐만 아니라 TEM 관찰에 필요한 분말의 얇은 부분을 쉽게 관찰할 수 있었다. Fig. 5a의 시료를 TEM 관찰할 경우, Fig. 6에서 보듯이 석류석 (Garnet) 입자 및 불순물로 함유된 장석 (Feldspar) 입자를 쉽게 찾을 수 있었고 일반적인 영상 작업, 전자회절 작업 및 화학분석 작업을 정상적으로 수행할 수 있었다.

고찰

포매된 분말의 밀도를 정량적으로 측정하기 위해서는 연마편을 광학현미경 상에서 촬영한 후 화상 처리하는 방법이 바람직한데 본 연구에서는 시도되지 않았고 육안으로 밀도를 판단하였다. 개개의 분말 입자와 epoxy와의 접착력을 유지하면서도 분말의 상대 밀도를 최대한 높여 주기 위해서는 epoxy의 적절한 선정과 원심분리기의 회전 속도 및 시간의 조절이 필요하다.

본 실험에서 점검한 epoxy는 상업적으로 생산되는 세 종류가 있었는데, Bueller사의 Epoxide, Gatan사의 G-1, 그리고 Struers사의 Caldofix이다. 동일 조건에서 점성이 상대적으로 낮은 Caldofix를 사용한 것이 가장 좋은 결과를 보였고 점성이 높은 G-1이 가장 나쁜 결과를 보였다. 그러나, G-1 epoxy는 고온에 잘 견디는 특성 때문에 전자현미경 내에서 직접 분말을 고온 가열하는 실험을 할 경우에는 사용이 불가피하다.

Caldofix를 사용할 경우 원심분리기의 최적 회전 속도와 회전시간을 파악하기 위하여 먼저 원심분리기의 회전시간을 1시간으로 고정하고 1000-2000-4000-8000 rpm의 회전속도로 실험하였다. 그 결과 TEM 시편제작이 가능할 정도의 분말시료와 epoxy의 접착을 위해서는 4000 rpm의 속도가 필요함을 알

수 있었다. 그 이상의 회전속도는 접착도나 분말 밀도의 증가에 특별한 개선 효과를 보이지 않았다. 한편, 4000 rpm으로 속도를 고정시키고 회전시간을 10-30-60분으로 변화시켜 실험한 결과 30분 이상이면 필요한 접착력을 갖는 것을 알 수 있었다.

원심분리기를 이용한 분말시료의 준비 방법을 실제 연구에 응용하기 위하여 다음의 세 가지 물질에 대하여 점검해 보았다. (1) 직경이 1 μm 이하의 구형 분말시료, SiC/Si₃N₄; (2) 판상의 분말시료, 고평석 (kaolinite: Al₂O₃ · 2SiO₂); (3) 침상의 분말시료, hillebrandite (2CaO · SiO₂ · H₂O). 세 시료 모두 epoxy로는 Caldofix를 이용하였으며 원심분리기도 같은 조건을 이용하였다. 그러나, 분말이 epoxy에 포매되기 전에 분말의 고른 분산을 돕기 위하여 초음파세척기를 추가적으로 이용하였다.

상기한 방법을 이용한 결과 TEM 관찰에 알맞은 시료를 세 가지의 분말에서 다 얻을 수 있었는데, 특히 지금까지 일반적인 시편 준비 방법으로는 관찰이 어려웠던 구형 분말시료의 내부구조와 판상과 침상의 분말시료의 단면구조를 쉽게 관찰할 수 있었다 (Choi, 1998). Fig. 7a와 Fig. 7b는 구형 및 판상의 분말시료에서부터 준비된 TEM 시편의 사진인데 관찰에 적당한 얇은 부분이 많이 분포되어 있음을 볼 수 있다.

참 고 문 헌

- Choi JY: Synthesis of Perovskite Oxide Powders under Hydrothermal Conditions, Ph. D. Thesis, Korea Advanced Institute of Science & Technology, p.103, 1998. (Korean)
- Gard JA (ed.): Electron-Optical Investigation of Clays, Mineralogical Society, pp.79-108, 1971.
- Goodhew PJ: Thin Foil Preparation for Electron Microscopy, Elsevier, pp.154-156, 1985.

<국문초록>

분말시료를 epoxy로 포매 (embedding)한 후 ion milling하는 방법으로 TEM 시편을 준비하는 경우에는 시료와 epoxy와의 milling 정도의 차이 때문에 좋은 시편을 만들기 어렵다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 포매 물질에 대한 분말시료의 상대 밀도를 높여 주는 방법을 시도하였다.

일반적인 진공법보다는 원심분리기법을 이용하여 포매하는 것이 시료의 밀도를 높일 수 있었다. 또한, 비슷한 크기의 분말의 혼합보다는 서로 다른 크기의 분말을 혼합한 후 원심분리기를 이용하여 포매할 때, 큰 입자들 사이로 작은 입자들이 유입되면서 분말의 밀도가 더욱 높아지는 것을 알 수 있었다. 이렇게 준비된 시료는 ion milling 정도의 차이에서 오는 문제점을 크게 줄일 수가 있어 TEM 관찰에 필요한 시편을 얻을 수 있었다. 원심분리기법은 마이크로미터 이하 크기의 구형, 판상 및 침상의 분말시료에서부터 TEM 시편을 준비하는 데에도 매우 효과적임이 드러났다.