

분말 시료의 투과전자현미경 직접 가열 실험법 연구

김윤중*, 정종만, 이영부, 이수정, 송지호
한국기초과학지원연구원 중앙분석기기부, 대전시 유성구 어은동 52번지, 305-333

An Investigation of In Situ TEM Heating Experiments of Powder Samples

Youn-Joong Kim*, Jong-Man Jeung, Young-Boo Lee,
Sujeong Lee and Jiho Song
Division of Analysis & Measurement, Korea Basic Science Institute, 52 Yeoeun-Dong,
Yusung-Ku, Taejon, 305-333, Korea
(Received October 10, 2001)

ABSTRACT

In situ TEM heating experiments utilizing kaolinite powder samples result in the following facts. (1) The water recirculation system adopted in the Gatan's heating holder is required to prevent specimen drift above 500°C. (2) Since the degree of phase changes depends on the thickness of powders below 600°C, examinations of both thin and thick specimens are required. (3) Sample preparation using Mo-grids is required for TEM heating experiments above 900°C. At these temperature ranges the effect of heating rate and holding time on the phase transition process increases drastically, so that a programmed temperature control is required. (4) TEM heating experiments of the embedded powders by epoxy for the cross-sectional view was limited due to the severe epoxy movement during heating above 300°C. Better methods of sample preparation are required to overcome this problem.

Key words : In situ TEM heating, Temperature control, Mo-grids, Powder samples

서 론

21세기의 핵심 기술인 nano-technology의 부각과 함께 이의 산업적인 활용에 필요한 nano-size 분말의 합성 및 제품 개발을 위해 국내에서도 많은 연구가 수행되고 있다. 그러나, 미세한 분말 시료의 전자현미

경을 이용한 분석 기법은 반도체 등 bulk 시료에 관한 기법에 비해 매우 더디게 발전하고 있다. 그 이유는 TEM 시편 제작의 어려움과 관찰 방향 제어의 어려움 및 자료 처리의 어려움 등을 대표적으로 들 수 있다. 한편, 전자현미경 내에서 시료의 환경을 변화시킴으로써 결정구조 및 미세구조의 변화상을 직접 관찰하는 역동적(in situ) 실험법은 소재 연구에 있

* Correspondence should be addressed to Dr. Youn-Joong Kim, Division of Analysis & Measurement, Korea Basic Science Institute, 52 Yeoeun-Dong, Yusung-Ku, Taejon, 305-333, Korea. Ph.: 042-865-3596, FAX: 042-865-3419, E-mail: y-jkim@comp.kbsi.re.kr
Copyright © 2001 Korean Society of Electron Microscopy

어 중요한 방법으로 수행되어 왔다. 그 중에서도 가장 중요한 실험의 하나가 TEM 가열시료대를 이용한 실험으로 지금까지 온도 변화에 따른 물질의 상전이 현상을 연구하는데 있어 효과적인 방법으로 알려져 왔다(Butler & Hale, 1981). 최근의 연구에서 에너지여과 투과전자현미경(EF-TEM)의 에너지여과 기능은 가열 실험에서 흔히 관찰되는 비정질상이나 결정질 초기상의 회절분석에 있어 일반 TEM에 비해 현저한 장점이 있음이 밝혀졌다(Lee S et al., 1999; Lee YB et al., 1999).

그러나, 전자현미경 내에서의 역동적 실험은 고진공도와 고정밀도를 요구하는 장비인 투과전자현미경에 결정적인 손상을 초래할 수 있는 위험성을 가지고 있다. 이러한 점에서 역동적 실험에는 전용화된 장비를 사용하는 것이 바람직하다. 여전상 일반 장비를 사용하여 실험을 수행해야 하는 경우에는 가열에 의해 발생하는 문제점들을 정확히 파악하고 대비하는 노력이 필요하다.

대부분의 TEM 가열 실험은 금속이나 비금속의 bulk 시료를 가공한 후 가열 시료지지대에 직접 장착하여 실험하는데 비해 분말형태의 시료는 직접적인 시료장착이 불가능하기 때문에 별도로 준비된 grid 위에 시료를 띄우거나 고온 실험용 epoxy에 시료를 포매(embedding)하여 실험을 수행해야 한다(Jeung et al., 1999, Unpublished data). 따라서, 분말시료의 직접 가열실험에서는 grid나 epoxy 등 TEM 시편 제작에 필요한 보조물들이 실험에 미치는 영향을 정확히 파악하는 것이 실험을 성공적으로 수행하는데 필수적인 요소이다.

방 법

상업적으로 가열 시료지지대를 제조하여 공급하는 회사는 미국의 Gatan사와 영국의 Oxford사를 대표적으로 들 수 있는데 본 실험에서는 두 회사의 제품을 모두 이용했다. 이들 제품과 사용된 온도 제어장치의 주요 제원은 Table 1에 적혀 있다. Fig. 1은 가열 시료 지지대의 시편 장착부분을 보여 주는데 소형 가열체(mini-furnace)와 온도 측정 sensor가 결합된 구조를 가지고 있으며 시료의 장착에는 screw를 사용하고 있다. 온도 제어장치는 양사의 제품이 공통적으로 온도 상승율 및 온도 지속시간 등을 수동으로 제어하는 방식과 자동으로 제어하는 방식을 구비하고 있다.

분말 시료의 TEM 가열 실험에는 고순도의 결정질로 산출되는 자연산 kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)를 주로 사용하였는데 사용된 시료의 특성, 실험 조건 및 가열에 의한 상전이 과정은 일반 furnace 가열 실험과 DTA, XRD 및 EF-TEM 분석을 통해 자세히 파악되고 기술된 바 있다(Lee S et al., 1999). 가열 온도의 보정 작업은 별도로 수행하지 않았으나 일반 furnace를 이용한 실험 결과와 비교함으로써 온도의 신뢰도를 추정하였다.

판상인 kaolinite의 TEM 시편은 다음의 두 가지 방법으로 준비되었다. 첫 번째는 시료를 에틸알코올에 분산시킨 다음, 탄소 지지막이 입혀진 holey grid 위에 띄우는 방법인데, 이때 상업적인 300-mesh Cu-grid와 Ni-grid 외에도 실험실에서 자체 제작한 Mo-grid를 사용하였다(Jeung et al., Unpublished data). 두 번

Table 1. Specifications of the heating holders used in EF-TEM heating experiments.

	Double-Tilt Heating Holder	Single-Tilt Heating Holder	Remarks
Holder Model	HHDT 4005	Model 628	
Manufacturer	Oxford, U.K.	Gatan, U.S.A.	
Tilting Range	x: $\pm 60^\circ$, y: $\pm 10^\circ$	x: $\pm 60^\circ$	limitation of y-tilt due to the large specimen cup
Temperature Controller Model	ITC 502	Model 901 (SmartSet)	auto or manual mode of operation
Maximum Operating Temperature	1,000°C	1,300°C	Tantalum (Ta)-base mini-furnace
Water Recirculation	not equipped	equipped	automatic operation of the water recirculation system above 500°C

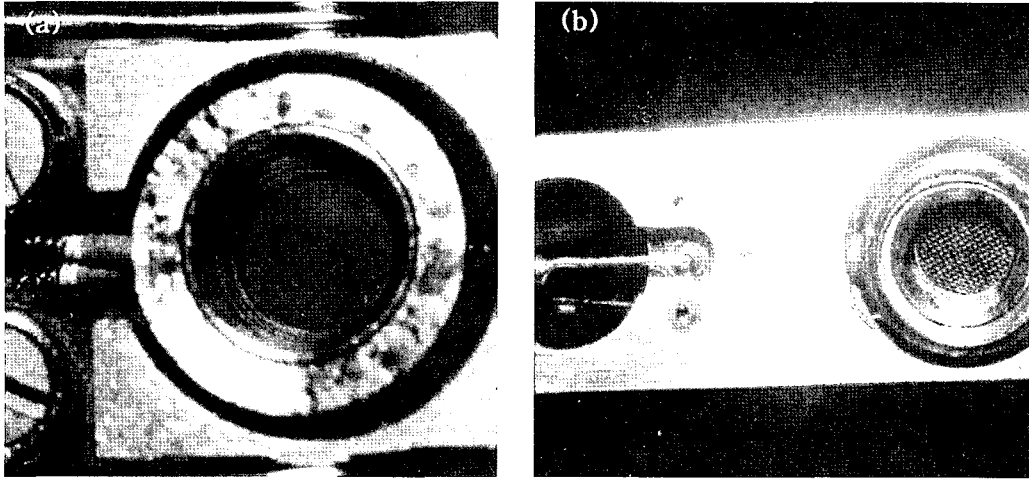


Fig. 1. Specimen loading parts of (a) the double-tilt heating holder (Oxford) and (b) the single-tilt heating holder (Gatan) used in this study.

째는 고온 실험용 epoxy로 분말을 포매 (embedding) 한 후 일반 bulk 시료와 마찬가지로 절삭, 연마, dimpling 및 ion milling하여 준비하는 방법으로써 판상, 칩상 및 구형 시료의 TEM 단면 관찰을 하는데 효과적임이 밝혀진 바 있다 (Jeung et al., 1999). 포매 재료로서는 고온 TEM 실험에서 가장 일반적으로 쓰이는 미국 Gatan사의 제품인 G-1 epoxy 외에도 미국 AREMCO사의 제품인 세라믹 계통의 GraphiBond와 CeramaBond를 사용하였다.

결 과

1. TEM 가열 실험의 일반적 결과

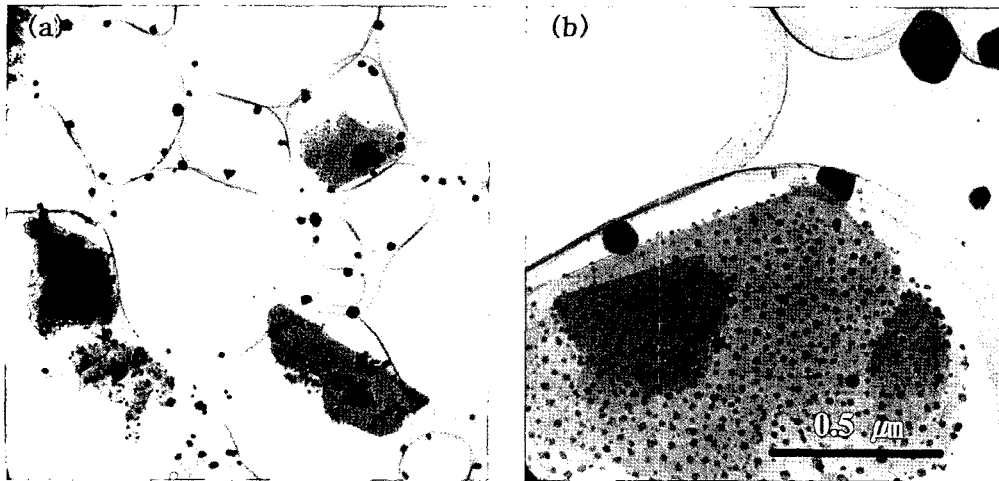
시료지지대의 가열은 온도 제어장치의 전압 (Oxford사)이나 전류 (Gatan사)의 양을 단계적으로 증가함으로써 이루어지는데 수동 가열의 경우에는 온도 구간에 따라 증가량을 적절히 조정하였으며 지속 시간은 적어도 온도의 안정화가 뚜렷이 이루어질 때까지 유지함을 원칙으로 하였는데 대체로 주어진 구간에서 5분 내에 안정화가 이루어졌다. 그러나, 제어장치에 표시된 가열 온도는 시료 자체의 가열 온도가 아니라 mini-furnace가 부착된 시료 장착부의 온도임을

유의할 필요가 있다. Table 2에서 볼 수 있듯이 두 시료지지대가 공통적으로 TEM 관찰에 필요한 작업 시간을 포함하더라도 2시간 이내에 Table 1에서 보이는 최고 가열온도에 접근하였다. 고온 가열에서 시료지지대나 제어장치의 기기적인 문제점은 없었으나 아래에서 설명하듯이 가열된 시료 자체에서 문제점이 발생하였다.

두 시료지지대의 가장 큰 차이점은 가열에 따른 전자현미경 경통부분 (column)의 진공도의 차이점인데 Table 2에서 보듯이 Oxford사의 장비는 700°C 이상의 가열 때부터 점차적으로 진공도의 저하를 보임에 비해 Gatan사의 장비는 전 온도 구간에서 일정한 진공도를 유지하였다. 표에는 나타나 있지 않지만 고온 가열의 경우에는 시료의 유동이 따르게 되는데 Gatan사의 장비가 상대적으로 이러한 시료의 유동이 작았고 안정화하는데 소요되는 시간이 짧았다. 이러한 시료의 유동은 시료를 지지하고 있는 탄소 지지막의 유동에 주로 기인하는데 상업용 grid는 제품에 따라 다소간 차이가 있지만 일반적으로 약 800°C까지는 지지막이 안정된 상태를 유지하나 그 이상의 온도부터는 부분적인 유동이 있고 900°C 이상의 온도에서는 지지막의 파손이 급증함이 관찰되었다. 그러나, 자체 제작한 Mo-grid의 탄소 지지막은 약

Table 2. Examples of experimental conditions for two heating holders

(a) Oxford holder:					(b) Gatan holder:				
Voltage Readout (Volt)	Holding Time (minute)	Temperature Readout (°C)	Column Vacuum Readout (hPa)	Remarks	Current Readout (Ampere)	Holding Time (minute)	Temperature Readout (°C)	Column Vacuum Readout (hPa)	Remarks
2.0	5	49	4×10^{-7}		0.10	5	61	4×10^{-7}	
3.0	5	94	4×10^{-7}		0.20	5	158	3×10^{-7}	
4.0	5	166	4×10^{-7}		0.30	10	350	3×10^{-7}	TEM work
4.5	10	203	4×10^{-7}	TEM work	0.40	5	572	3×10^{-7}	water recirculation ↓
5.5	5	282	4×10^{-7}		0.42	3	616	3×10^{-7}	
6.5	5	357	4×10^{-7}		0.44	3	660	3×10^{-7}	
7.0	5	395	4×10^{-7}		0.46	10	707	3×10^{-7}	TEM work
8.0	5	461	4×10^{-7}		0.48	3	750	3×10^{-7}	
9.0	5	516	4×10^{-7}		0.51	10	810	3×10^{-7}	TEM work
9.5	10	543	4×10^{-7}	TEM work	0.53	3	848	3×10^{-7}	
11.0	3	621	4×10^{-7}		0.56	10	940	3×10^{-7}	TEM work
13.0	3	701	5×10^{-7}		0.58	3	981	3×10^{-7}	
15.0	3	777	6×10^{-7}		0.60	10	1021	3×10^{-7}	TEM work
15.6	10	792	7×10^{-7}	TEM work	0.62	3	1057	3×10^{-7}	
16.0	4	805	7×10^{-7}		0.64	3	1096	3×10^{-7}	TEM work
17.0	4	838	8×10^{-7}		0.66	3	1127	3×10^{-7}	
18.0	4	868	1×10^{-6}		0.67	3	1146	3×10^{-7}	
19.2	10	900	1×10^{-6}	TEM work	0.68	3	1165	2×10^{-7}	
20.0	5	925	1×10^{-6}		0.69	3	1185	2×10^{-7}	
20.8	10	950	1×10^{-6}	TEM work	0.70	10	1194	2×10^{-7}	TEM work
22.0	5	982	1×10^{-6}		0.71	10	1203	2×10^{-7}	TEM work
22.6	10	999	1×10^{-6}	TEM Work					

**Fig. 2.** Cu precipitates on (a) the film and (b) the specimen during the in situ TEM heating experiment at 800°C.

1,100°C부터 지지막 파열과 시료의 유동이 있었는데 경우에 따라서는 본 TEM 가열 실험의 최고 온도인

1,200°C까지도 지지막이 잘 유지되어 필요한 작업을 할 수 있었다.

상업용 Cu-grid를 사용하여 kaolinite를 가열 했을 때 약 600°C 이상에 이르러서는 시료의 표면과 탄소 지지막에 미립의 결정들이 부착됨이 관찰되었다. 가열 온도를 높였을 때는 결정들의 양과 크기가 지속적으로 증가하였는데 Fig. 2는 Cu-grid를 사용하여 kaolinite 시료를 800°C까지 가열했을 때 생긴 미립의 결정들을 보여주고 있다. EDS 분석 결과 미립의 결정들은 순수한 Cu 입자임이 밝혀졌다. 한편, 상업용 Ni-grid와 자체 제작한 Mo-grid를 사용했을 때에도 예상과는 달리 이러한 결정들이 존재가 약 800°C 이상

의 가열부터 관찰되기 시작하였다. 그러나, EDS 분석 결과 미립의 결정들은 Ni나 Mo 입자가 아니라 순수한 Cu 입자임이 밝혀졌다.

2. Kaolinite 분말 시료의 가열 실험 결과

DTA 및 XRD 분석에 의하면 결정질인 kaolinite가 탈수작용에 의해 비정질인 metakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)로 상전이를 일으키는 흡열반응은 약 400°C에서 시작하여 약 630°C에서 끝나며 약 550°C에서 정

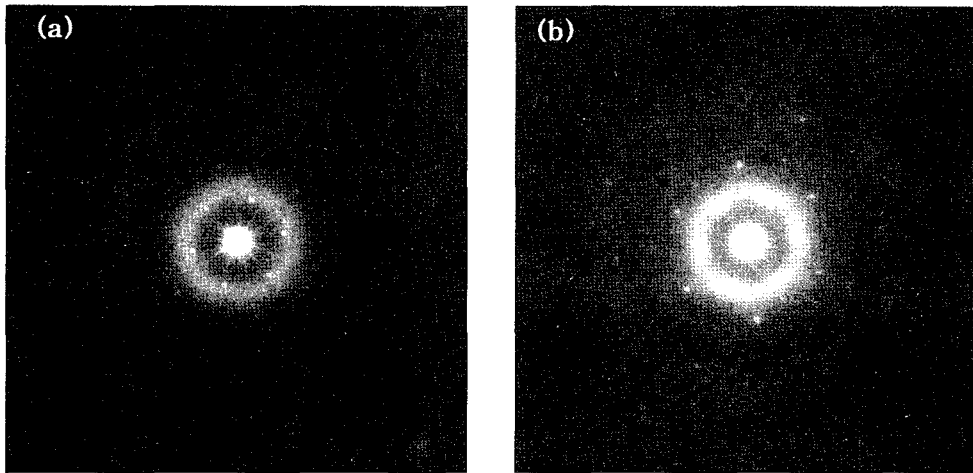


Fig. 3. [001] electron diffraction patterns of (a) the furnace-heated kaolinite (630°C-3h) and (b) the TEM-heated kaolinite (630°C).

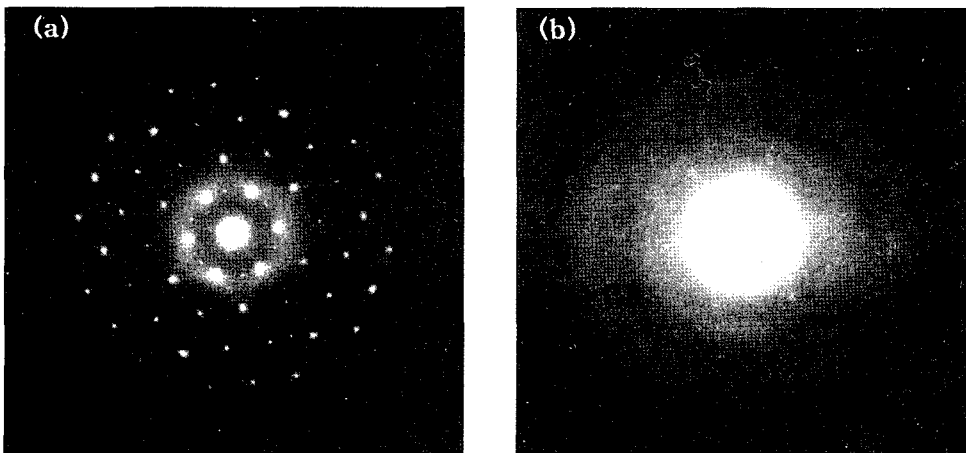


Fig. 4. [001] electron diffraction patterns of TEM-heated kaolinite at 550°C for (a) a thick grain and (b) a thin grain.

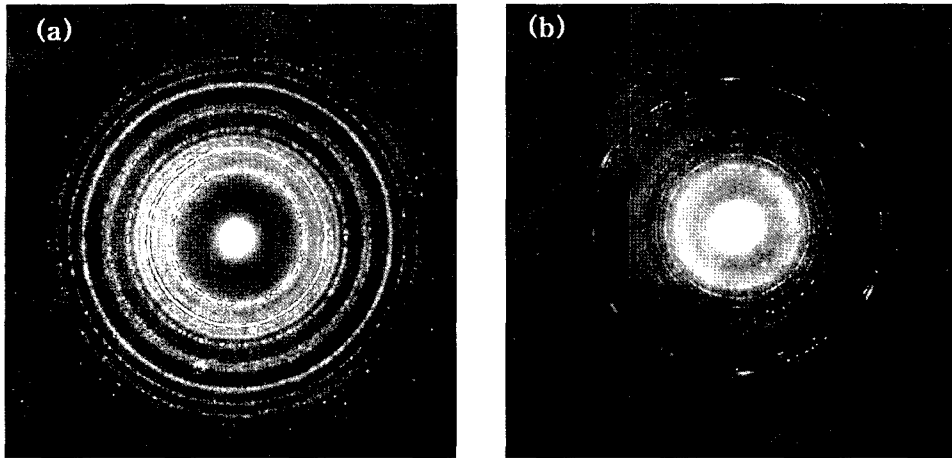


Fig. 5. Electron diffraction patterns of TEM-heated kaolinite (a) up to 1,200°C in a faster heating rate and (b) up to 1,150°C in a slower heating rate.

점을 이룬다 (Lee S et al., 1999). 그러나, 가열 시료 지지대에서 직접 가열한 grid 시료는 약 500°C가 되어야 고차 회절점들이 사라지면서 diffuse ring이 형성되기 시작한다. Fig. 3은 가열 시료지지대를 이용해 630°C에서 가열된 시료의 전자회절도형을 일반 furnace를 이용해 630°C에서 가열된 시료의 전자회절도형과 비교하고 있는데 후자(Fig. 3a)가 상전이이 완료된 전형적인 metakaolinite의 전자회절도형을 보여주고 있음에 비해 전자(Fig. 3b)는 아직도 상전이가 진행되고 있음을 시사해준다.

시료 두께에 따른 상전이 진행 정도의 차이는 가열 시료지지대를 이용한 실험에서 나타나며 상전이 초기 과정에서 특히 두드러지는데 Fig. 4는 이러한 좋은 예를 제시한다. Fig. 4b는 550°C에서 가열한 얇은 시편의 전자회절도형으로, 동일한 온도에서 가열한 두꺼운 시편의 전자회절도형(Fig. 4a)에 비교해 볼 때 kaolinite의 (02, 11) band와 (20, 13) band를 제외한 대부분의 회절점들이 대부분 사라진 것을 볼 수 있다. 즉, 얇은 시편이 metakaolinite로의 상전이가 훨씬 더 진행되었음을 알 수 있다.

1,000°C 이상 고온 가열한 kaolinite에서는 가열 속도, 온도 유지 시간 등 가열 조건에 따라 생성되는 물질이 다름이 나타났다(Fig. 5). 즉, 빠른 속도로 1,200°C까지 가열한 시료에서는 회절도형에 mullite와 SiO

상이 공존함이 관찰되는 반면에(Fig. 5a), 느린 속도로 1,150°C까지 가열한 시료에서는 회절도형에 metakaolinite, mullite, spinel 상이 공존함이 관찰되었다(Fig. 5b). 같은 속도로 1,150°C 이상 가열했을 때 지지막이 파열되어 실험이 중단되었다.

판상 시료의 단면 관찰을 위해 고온용 epoxy에 포매된 kaolinite의 TEM 가열 실험은 여러 가지 문제점이 발견되었다. 그 중 가장 심각한 문제점은 epoxy의 유동이었다. 약 300°C 가열 때부터 유동이 두드러지는데 이 때문에 사진 촬영이 어려울 뿐만 아니라 상온에서 관찰한 kaolinite 입자의 위치나 방향이 변하거나 때로는 epoxy 사이에 입자가 파묻혀 더 이상의 TEM 작업이 무의미하거나 불가능하게 되는 경우가 많았다. 이러한 현상은 사용한 세 가지 종류의 epoxy에서 공통적으로 나타나는데, 반면에 가열시 우려하였던 epoxy 성분의 증발에 의한 TEM column의 급격한 진공도 저하는 관찰되지 않았다.

고 찰

1. TEM 가열 실험의 일반적인 문제점

가열 시료지지대의 실제적인 사용은 많은 위험 요소를 가지고 있다. 첫 번째 위험 요소는 가열시 생길

수 있는 주변 기기의 손상이다. 특히, EDS detector는 시료에 가까이 있고(EF-TEM의 경우 시료의 중심점에서 13 mm 떨어진 곳에 위치) window 등 온도에 약한 부위를 가지고 있기 때문에 가열 실험 전 최대한 후진시켜 놓는 것이 필수적이다. 두 번째 위험 요소는 가열 시료지지대의 삽입에 따른 TEM column의 진공도의 저하이다. 즉, 시편 장착부분이 일반 시료지지대 보다 크기 때문에 prevacuum 시간이 길뿐만 아니라 TEM column에 삽입할 때 즉각적인 진공도의 저하가 일어난다. 사용 전 시료지지대를 깨끗이 청소한 상태에서 별도의 prevacuum chamber에 보관하는 것이 진공도 저하를 막는데 도움을 준다. 세 번째 위험 요소는 시료에 따라 다르나 가열시 시료에서 발생할 수 있는 수증기 등 gas 성분에 의한 진공도의 저하이다. 따라서, 시료의 성분이나 상태 등의 사전 점검과 가열 속도의 조절 및 가열 실험 시 진공도의 지속적인 점검이 필요하다. 그러나, TEM column의 진공 기능이 시료의 gas 방출량과 속도를 잘 제어할 수 있을 때는 별 문제점이 없다. 네 번째 위험 요소는 가장 주의해야 할 요소로서 가열시 생길 수 있는 시편과 시료지지대의 시편 장착부분과의 용접이다. 고온에서는 원소의 이동이 활발해져 용점이 낮은 합금이 예상치 않게 형성되어 용접을 하는 경우가 있기 때문에 사전 주의가 필요하다. 시편이 시편 장착 부분과 일단 용접이 되면 시료지지대의 손상 없이는 시편을 제거시키기 어렵기 때문에 시료지지대를 제조 공장에 돌려보내어 수리해야하는 경우가 대부분이다. 이러한 문제점을 예방하기 위해 가열하는 시편을 용융점이 높은 Ta washer 사이에 끼워 넣어 가열 실험을 수행하도록 한다. 왜냐하면 가열시 시료가 용융되어 Ta washer와 용접되더라도 용접된 전체 부분을 시편 장착부위에서 손쉽게 제거할 수 있기 때문이다.

가열용 분말 시료인 kaolinite는 구조수(H_2O)를 포함하고 있어 약 $400^\circ C$ 부터는 탈수작용이 지속적으로 이루어지기 때문에 가열에 의한 진공도의 저하를 예측할 수 있는데 Table 2에서 보는 바와 같이 Gatan사의 장비를 이용한 실험에서는 고온에서 오히려 좋은 진공도를 보여 준다. 이는 Oxford사의 장비에 비해 작고 단순한 구조의 시료장착부 및 $500^\circ C$ 이상 가열

때 작동되는 증류수 순환장치(water recirculation system)에 기인한 현상으로 분석된다. 특히, 증류수 순환장치는 시료의 유동을 방지하고 EDS 등 주변 장치를 보호하는데도 크게 기여한다고 판단된다. 실제 $1,000^\circ C$ 이상의 가열 실험에서 EF-TEM의 시편장착부가 위치한 column 외벽의 온도를 감지해 보면 마치 EF-TEM에 내장된 bake out 장치를 사용했을 때와 유사함을 알 수 있는데, 이는 고온 가열 실험 자체는 예상과는 달리 column의 진공도 향상에 오히려 도움이 됨을 시사해 준다.

상용의 grid로는 Cu-grid와 Ni-grid가 널리 사용되고 있는데 분말을 지지하기 위해 다양한 형태의 지지막이 부착되어 있다. 순수한 Cu의 용점이 $1,083^\circ C$ 에 비해 순수한 Ni의 용점은 $1,453^\circ C$ 이기 때문에 고온 실험에는 Ni-grid를 사용하는 것이 안전하다. 그러나, Ni은 Cu에 비해 열 및 전기 전도성이 나빠며 자장을 형성하기 쉽기 때문에 고온 실험이 아닐 경우는 오히려 Cu-grid를 사용하는 것이 낫다. 사용하는 금속의 순도에 따라 차이가 있겠지만 지금까지의 실험 결과로 보면 약 $600^\circ C$ 까지의 가열 실험은 Cu-grid의 사용이 편리하고, 약 $800^\circ C$ 까지의 가열 실험은 Ni-grid의 사용이 필요하나 그 이상 온도에서는 용점이 높은($2,610^\circ C$) Mo-grid의 사용이 필수적이다. 단지, 지지막이 입혀진 Mo-grid는 상용으로 판매되지 않기 때문에 자체 제작이 필요하다(Jeung et al., Unpublished data). Fig. 2에서 보여 주는 Cu 미립 결정은 가열 실험 시 Cu가 표면 확산을 통해 시편 위에 정출하였거나 혹은 부분적으로 증발하였다가 시편 위에 증착된 결과로 보는데 이러한 현상은 약 $600^\circ C$ 부터 나타나기 시작한다. Ni-grid나 Mo-grid를 사용했을 때에 관찰되었던 Cu 입자는 전번 Cu-grid를 사용한 실험시에 시료지지대 주변에 붙어 있는 Cu 입자들이 다음 번 가열 실험시 시편 위에 증착된 결과로 판단된다. Mo-grid만을 사용한 추가적인 가열 실험에서는 이러한 현상이 관찰되지 않았다.

이 밖에 성공적인 TEM 가열 실험을 위해 필요한 부대장치로는 다음과 같은 사항을 들 수 있다. (1) 같은 지역을 다른 온도에서 계속하여 관찰해야 하기 때문에 MDS(minimum dose system)와 beam blunker 등 전자빔에 대한 시편 보호 장치가 필요하다. (2) 저

강도의 전자빔으로도 기록이 가능하도록 intensifier가 장착된 TV나 CCD, 혹은 imaging plate가 필요하다. 가열된 kaolinite 시료의 경우 전자빔에 의한 상전이 현상이 관찰된 바 있다(Lee et al., 2001). (3) 정량 구조분석을 위해서는 전자회절도형을 일정한 강도에서 기록할 수 있도록 screen에 강도 측정장치(Faraday cup 등)가 필요하다. (4) 명시야상의 관찰 및 기록을 위해서는 OA (objective aperture)를 사용해야 하는데 고온 가열에서는 OA가 지속적으로 움직여서 작업에 어려움이 많다. 그러나, EF-TEM은 에너지 여과 기능 때문에 OA를 사용하지 않고도 명시야상에 가까운 이미지를 기록할 수 있을 뿐만 아니라 정량적인 전자회절도형도 획득할 수 있다. 따라서, 고온 가열실험에서는 에너지여과 장치가 매우 유용함을 알 수 있다.

2. Kaolinite 분말 시료 가열 실험의 문제점

분말 시료, 특히 함수 분말의 TEM 가열 실험은 시료 자체와 가열 환경의 불균질성 및 불확실성 때문에 정량적인 작업이 어렵고 kinetic와 관련된 다양한 상전이 현상이 나타나리라 예측할 수 있다. 한편, 공기 중에서 가열하는 일반 furnace 실험과 고진공 하에서 가열하는 TEM 가열 실험에서는 시료의 상전이 과정 전체에 차이를 보이는 경우가 많다(Wefers & Misra, 1987; Kim & Kriven, 1995). 그러나, kaolinite의 TEM 가열 실험 결과는 일반 furnace 가열 실험 결과와 적어도 900°C까지의 상전이 과정에서는 전반적으로 매우 유사함을 나타내었다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 보이는 상전이 진행 정도의 차이는 실험 방법의 상이점이나 온도 측정의 부정확성보다는 분말 시료의 두께 차이에 의한 실질적인 상전이 진행 정도의 차이에 원인이 있다고 사료된다. 이러한 현상은 보다 고온인 700~900°C 가열 시료에서는 보이지 않는다. 따라서, TEM 가열 실험에서는 온도에 따라 반응에 필요한 충분한 시간을 부여하는 것과 한 온도 구간에서 얇은 시편과 두꺼운 시편을 고루 관찰하는 노력이 필요하다. EF-TEM 시료대(goniometer)는 99개의 위치를 기억할 수 있기 때문에 두께가 다른 여러 개의 입자들의 위치를 저장하

고 각 온도 구간에서 불러냄으로써 지속적인 관찰이 가능하였다.

900°C 이상에서의 kaolinite의 상전이 과정은 중간상(spinel-type phase)의 형성 및 변화와 밀접하게 관련되기 때문에(Lee S et al., 1999) 온도 상승률이나 온도 지속 시간 등 kinetic에 따른 영향이 보다 커짐을 Fig. 5의 결과에서도 볼 수 있다. 느린 속도로 가열한 시료에서는 일반 furnace 가열 실험의 결과와 유사하게 중간상인 spinel 상이 형성되는 반면에, 빠른 속도로 가열한 시료에서는 중간상의 형성 없이 다른 경로를 통해 mullite가 형성됨을 볼 수 있다. 이렇게 온도 상승률이나 온도 지속 시간이 상전이 과정에 큰 영향을 미치는 경우에는 수동 온도제어 방식보다는 자동 온도제어 방식을 사용하는 것이 필요하다. Gatan사의 장비에는 두 가지 자동제어 mode가 있는데 (smart mode와 ramp mode) kaolinite의 가열 실험에는 느린 속도로 가열할 수 있는 ramp mode가 적절하다. 그러나, TEM 가열 실험에서는 일반 furnace 가열 실험과 달리 시료의 유동 조정, 진공도 관찰 및 돌발적인 사고에 대비해야 하기 때문에 자동제어에 의한 가열은 매우 조심해서 사용해야 한다.

고온용 epoxy의 유동성 문제는 관찰 방향의 제어가 필요한 분말 시료의 TEM 가열 실험을 위해 꼭 극복해야 할 점으로 앞으로 추가적인 연구가 필요하다. 성분이 다른 epoxy 재료의 사용 및 초박절편기(ultramicrotome)를 이용한 새로운 시편 제작 방법을 계획하고 있다.

결 론

(1) 가열 시료지지대를 사용한 실험은 많은 위험요소를 가지고 있는데, (i) EDS 등 주변 기기의 손상; (ii) TEM column의 진공도의 저하 및 (iii) 시편과 시료지지대의 시편 장착 부분과의 용접을 대표적으로 들 수 있다. 가열 전 시료지지대의 상태와 시편의 성분이나 상태 등의 점검과 가열시 진공도의 지속적인 점검과 가열 속도의 조절이 필요하다.

(2) Gatan사의 가열 시료지지대에서 사용하고 있는 증류수 순환장치는 500°C 이상의 가열 실험에서 주

변 장비의 보호와 시료의 유동을 보호하는 필수적인 장비이다. 한편, 동일 분말 시료를 서로 다른 온도 구간에서 지속적으로 관찰하기 위해서는 시편 보호장치, 위치 저장장치 등 다양한 부대 장치가 필요하다.

(3) 분말 시료를 900°C 이상 고온 가열하기 위해서는 용접이 높은 Mo-grid의 사용이 필수적이다. 단, 지지막이 입혀진 Mo-grid는 상용으로 판매되지 않기 때문에 자체 제작이 필요하다.

(4) Kaolinite 분말 시료의 TEM 가열 실험에서는 두께에 따른 상전이 진행 정도의 차이가 저온 가열에서 두드러지게 나타난다. 따라서, 온도에 따라 반응에 필요한 충분한 시간을 부여하는 것과 한 온도 구간에서 얇은 시편과 두꺼운 시편을 고루 관찰하는 노력이 필요하다.

(5) Kaolinite 분말 시료의 900°C 이상 고온 가열 실험에서는 온도 상승률이나 온도 지속 시간이 상전이 과정에 미치는 영향이 증가한다. 따라서, 이들을 보다 정량적으로 제어할 수 있는 자동제어방식의 사용이 필요하다.

(6) 판상 시료의 단면 관찰을 위해 고온용 epoxy에 포매된 kaolinite 분말의 TEM 가열 실험은 300°C 이상의 가열시 epoxy의 유동 문제 때문에 실험이 불가능하였다. 이를 극복할 새로운 방법의 개발이 필요하다.

참 고 문 헌

- Butler EP, Hale KF: Dynamic Experiments in the Electron Microscope, North-Holland, pp. 457, 1981.
- Jeung JM, Lee YB, Kim YJ: An Investigation of TEM Specimen Preparation Methods from Powders Using a Centrifuge. Korean J Electron Microscopy 29(1): 67-73, 1999. (Korean)
- Kim YJ, Kriven WM: A Transmission Electron Microscopy Study on the Decomposition of Synthetic Hillebrandite ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). J Mater Res 10: 3084-3095, 1995.
- Lee S, Kim YJ, Lee HJ, Moon HS: Electron Beam Induced Phase Transformations from Metakaolinite to Mullite Investigated by EF-TEM and HRTEM. J Am Ceram Soc 84(9): 2096-2098, 2001.
- Lee S, Kim YJ, Moon HS: Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering TEM. J Am Ceram Soc 82(10): 2841-2848, 1999.
- Lee YB, Kim YJ: An Investigation of Lattice Parameter Measurement of Inorganic Crystals by Electron Diffraction Patterns. Korean J Electron Microscopy 29(1): 75-81, 1999. (Korean)
- Wefers K, Misra C: Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Laboratories, pp. 92, 1987.

< 국문 초록 >

Kaolinite 분말 시료를 이용한 TEM 직접 가열 실험에서 얻은 결론은 아래와 같다. (1) Gatan사의 가열 시료 지지대에서 사용하고 있는 증류수 순환장치는 500°C 이상의 가열 실험에서 시료의 유동을 막는 필수적인 장비이다. (2) 600°C 이하의 가열 실험에서는 분말의 두께에 따른 상전이 진행 정도의 차이가 나타나기 때문에 얇은 시편과 두꺼운 시편을 고루 관찰하는 노력이 필요하다. (3) 900°C 이상의 고온 가열 실험에서는 용접이 높은 Mo-grid의 사용이 필수적이다. 전체적으로 온도 상승률이나 온도 지속 시간이 상전이 과정에 미치는 영향이 증가하기 때문에 이들의 정량적인 제어가 가능한 자동제어방식의 사용이 필요하다. (4) 단면 관찰을 위해 고온용 epoxy에 포매된 kaolinite 분말의 TEM 가열 실험은 고온 가열시 epoxy의 유동 문제를 극복할 새로운 방법의 개발이 필요하다.