

투과전자현미경을 이용한 세라믹 재료의 분석법

김 금 호
한국과학기술연구원 나노재료연구센터
ghokim@kist.re.kr

1. 서 론

전자현미경을 이용한 분석법은 재료의 분석에 있어 가장 광범위하게 사용되는 방법이다. 전자현미경은 그 명칭이 의미하는 바와 같이 가속전자를 시료에 조사시킨 후 시료를 구성하는 원자핵과 외각전자와의 반응에 의해 발생하는 다양한 신호를 검출하여 분석하는 기기이다. 잘 알려진 주사전자현미경(SEM : Scanning Electron Microscopy)에서는 표면 층에서 발생하는 이차전자로서 영상을 형성함으로써 고분해능 표면관찰을 주목적으로 하는 반면 투과전자현미경에서는 가속전자를 얇은 시료 부위로 통과시켜 탄성산란을 일으켜 산란빔과 투과빔의 파고나 위상 차로부터 영상을 형성하거나(영상관찰), 산란각과 세기를 관찰하여 원자핵의 배열 또는 결정구조를 분석하는 회절법, 특성 X-선을 이용하여 시료를 구성하는 원자의 종류 및 양의 확인(분광분석), 비탄성 산란전자의 에너지를 검출하여 외각전자의 분포양상 분석(원자결합의 분석) 등 다양하며 종합적인 분석을 가능하게 하는 기능을 가지고 있다. 특히 주변기기 및 전자기렌즈의 성능향상과 함께 투과전자현미경의 기능은 날로 확대되거나 개선되고 있다. 미세구조의 분석을 통해 첨단재료의 개발에 있어서 중추적인 역할을 수행해온 투과전자현미경은 기기의 발달과 새로운 분석기법의 도입을 통해 급세기에도 나노영역에서 재료의 구조적, 화학적 특성을 이해하는 데 큰 기여를 하여 나노재료의 개발에도 중심적 역할을 수행할 것을 기대할 수 있을 것이다. 본 논문에서는 투과전자현미경의 원리에

대한 간단한 소개와 함께 투과전자현미경이 가지는 분석기능의 이해를 돕고 첨단재료의 분석에 보다 효과적으로 사용될 수 있는 기회를 제공하는 것을 목표로 한다.

2. 본 론

2-1. 투과전자현미경의 원리

투과전자현미경의 작동원리는 여러 각도에서 이해를 필요로 한다. 예를 들면 입사전자와 시료와의 반응으로 생성되는 전자회절의 원리는 기존의 X-선 회절이론과 유사하게 설명할 수 있는 반면 영상의 형성원리는 광학의 영상형성 원리에 바탕을 두고 있다. 그러나 회절이나 영상형성의 원리를 이해하기 앞서 가장 먼저 강조되어야 할 것은 전자와 시료 또는 보다 정확하게 고 에너지 전자와 원자간의 상호반응 과정일 것이다. (Fig. 1. 참조) 전하가 없는 X-선은 원자핵을 둘러싼 외각전자와 약하게 반응하는 반면 음 전하를 가지는 입사전자는 양 전하를 띠는 원자핵과 전기적으로 강하게 반응하여 산란을 하며 두 입자의 질량 차이가 매우 커 에너지 손실이 없는 탄성산란을 일으키게 된다. 따라서 반응하는 정도의 척도인 원자산란인자(atomic scattering factor)를 비교하면 전자에 의한 산란이 X-선의 경우보다 약 1000 배 이상 강함을 알 수 있다. 또한 입사전자가 원자핵 주위의 외각전자와 반응하게 되면 비탄성 산란을 일으켜 입사전자의 에너지가 줄어드는 현상을 유발한다. 위의 예에서 유추할 수 있는 것은 입사전자와의 반응을 통해 여러 종류의 신호가 시료로부터 발생할 수 있으며 매우 작

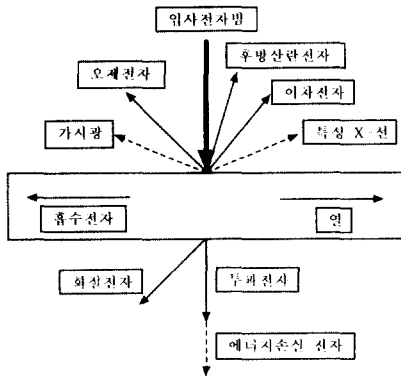


Fig. 1. 가속전자와 시료와의 상호작용에 의한 발생신호의 종류.

은 크기의 입사전자빔을 사용하면 충분한 세기의 신호를 얻을 수 있다는 근원적인 장점을 가지는 반면 입사전자는 고 진공분위기에서만 사용될 수 있고 시료의 두께가 매우 얇아야만 입사 전자의 투과가 가능할 것이라는 점을 고려하여야 한다.

광학현미경에서 가시광 영역의 파장을 가지는 광이 유리렌즈에 의해 굴절되어 영상을 형성하는 것과 같은 원리로 전하를 가진 전자빔은 전자기 또는 정전기 렌즈의 전자기장에 의해 굴절될 수 있으며 따라서 산란된 전자를 이용한 다양한 영상형성을 가능하게 한다. 반면 X-선은 전하를 띄우지 않아 회절된 빔을 굴절시킬 수 없고 따라서 확대영상의 형성이 불가능하다. 전자를 가속시켜 전자의 파장을 줄일 수 있고 100 - 200 kV 수준의 가속전압을 가하면 가속전자의 파장은 $2 - 3 \times 10^{-3}$ nm 수준이 되어 고체 결정의 원자간 거리인 0.1 nm 보다 매우 작음을 알 수 있다. 따라서 결정 내 규칙적인 원자의 배열에 의한 회절이 가능해져 고체 결정의 원자 배열이나 결정구조 분석을 가능하게 한다.

전자현미경의 개념이나 가능성은 1925년 de Broglie가 파동-입자 이중성을 제안하여 가속입자인 전자가 파동으로서 취급될 수 있다는 가능성을 제시하였다. 실험적으로는 1927년 Davisson과 Germer 그리고 Thompson과 Reid가 독립적으로 전자회절 실험을 통해 가속전자의 파동특성을 확인하였다. 본격적으로는 1932년 Knoll과 Ruska에 의해 최초의 투과전자현미경이 설계 제작되었고 1936년 상용화가 이루어졌다. 기기의 발전이 가속화되면서 1938년 투과전자현미경의 분해능은 10 nm에 이

르러 이미 광학현미경의 분해능을 크게 증가하면서 광학현미경의 이론적 성능을 증가하는 새로운 영상관찰 현미경으로서의 자리를 굳히게 되었다. 광학현미경이 16세기부터 꾸준히 개발되어 약 2세기에 걸쳐 개발된 것을 감안하면 투과전자현미경은 약 20년 기간에 이미 광학현미경의 성능을 추월하였고 주변기기의 발달과 함께 현재에도 그 분석능력은 광범위하게 확대되고 있다. 투과전자현미경의 개발에 주역이었던 E. Ruska는 주사터널링현미경 (STM : Scanning Tunneling Microscopy)에 이어 두 번째로 분석기기의 발명으로 1986년 Nobel 상을 수상하게 되었다.

투과전자현미경에서 가속전압의 증가는 시편에 의한 전자의 흡수를 줄일 수 있으나 높은 가속전압의 전자는 충분한 에너지로 원자핵의 이탈을 일으켜 조사손상 (radiation damage)을 발생시킬 수 있다. 따라서 적절한 시료제작과 전자빔에 의한 손상 그리고 영상콘트라스트 조건에 따른 영상의 정확한 해석방법 등이 투과전자현미경 사용에서 제한되는 사항이라고 할 수 있다.

2-2. 투과전자현미경의 구조 및 작동원리

투과전자현미경은 확대영상을 형성하는 가능으로 보면 기존의 광학현미경과 유사한 원리로서 설명되나 전자회절 도형의 형성원리와 함께 이해되어야 한다. Fig. 2는 투과전자현미경 내에서 회절도형과 영상을 형성하는 전자빔의 경로를 보여주는 그림이다.

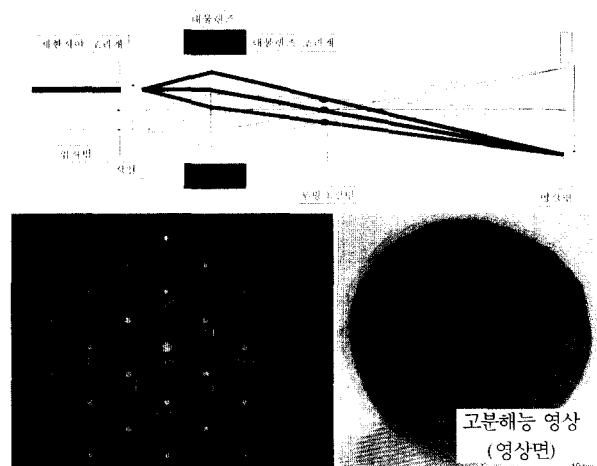


Fig. 2. 투과전자현미경에서 회절도형과 영상형성 원리(전자빔 경로도).

시료에 평행한 전자빔이 입사되면 결정시료에서 탄성 산란을 일으키고 회절면의 면간거리 및 방위에 따라 산란빔이 발생한다. 대물렌즈로서 입사빔과 산란빔을 굴절시키면 대물렌즈의 후방초점면에 회절도형이 형성된다. 이러한 회절조건을 소위 Fraunhofer 회절이라 부르며 이 조건은 무한대의 거리에 존재하는 광원으로부터 평행한 입사빔이 조사되면 시료로부터 무한대의 거리에 회절도형이 형성되는 조건을 의미한다. 투과전자현미경에서는 집광렌즈(CL : Condenser Lens)로서 시편에 입사하는 빔을 평행하게 하여 또는 수렴각을 영으로 만들고 또한 대물렌즈를 이용하여 산란빔을 굴절시켜줌으로서 무한대의 거리가 아닌, 대물렌즈의 후방초점면에 회절도형이 형성되도록 하는 역할을 한다. 투과빔과 산란된 회절빔 들은 소위 영상면에서 다시 결합되어 시료의 영상을 형성하게 됨을 알 수 있다. 여기서 중요한 개념은 전자빔 경로도에서 볼 수 있는 것처럼 회절도형을 형성하는 빔들은 시료에서의 위치에 관계없이 일정한 회절각을 가지며 회절한 빔들이 모여서 구성되고 반면 영상면에서는 시료의 한 위치에서 산란된 빔들이 다시 재결합되어 같은 위치에 모임을 알 수 있다. 즉 회절도형은 시료 내의 회절각의 분포(또는 면간거리와 방위의 분포)를 보여주며 시료의 영상은 영상으로 확대되어 얻어진다. 렌즈와 같은 위치에 있는 조리개는 회절도형이나 영상의 종류를 결정하는 데 사용된다. 제한시야 조리개는 회절을 일으킬 수 있는 시료의 영역을 선택하는 역할을 하고 대물조리개는 투과빔이나 특정한 산란빔을 선택하여 영상을 구성함으로써 영상의 종류를 선택할 수 있는 역할을 수행한다. 대물조리개가 투과빔을 선택하면 명시야상, 한 개의 회절빔을 선택하면 암시야상 그리고 두 개 이상의 투과빔과 산란빔을 선택하여 영상을 구성하면 고분해능 영상의 형성조건을 만족시키게 된다. 이와 같이 평행한 입사빔에서 얻어지는 회절도형은 점회절도형으로서 결정구조의 이차원적 투영회절도형을 얻을 수 있고 선택영역의 크기는 조리개의 크기로 좌우되므로 약 $0.5 \mu\text{m}$ 크기의 영역에서 회절을 일으킨다. 기존의 투과전자현미경에서는 평행한 전자빔을 사용하므로 점회절도형을 이용한 회절분석법이 주류를 이루었으나 선택영역의 크기가 $0.5 \mu\text{m}$ 이상이 되어 나노영역의

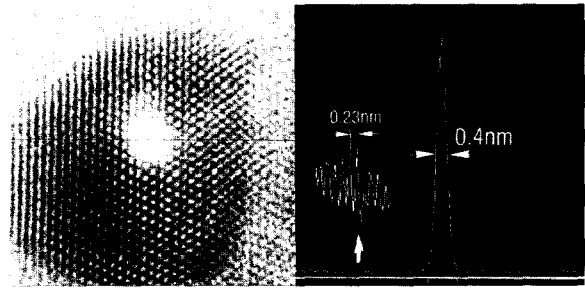


Fig. 3. 투과전자현미경의 공간분해능(전자빔의 크기)과 영상분해능.

분석에 큰 제한이 있었다. 따라서 기기의 발전과 함께 입사빔의 크기를 줄일 수 있는 노력이 끊임없이 계속되어왔고 그 결과 nm 이하의 크기를 가지는 전자빔의 활용이 가능하게 되었다. 위 그림은 투과전자현미경에서 분해능을 좌우하는 두 가지 중요한 인자를 보여준다.

전자총의 성능과 렌즈설계의 개선으로 최근의 투과전자현미경은 전자빔의 크기로서 결정되는 공간분해능은 0.5 nm 그리고 고분해능 영상의 분해능은 0.2 nm 수준에 이르러 나노영역에서의 화학분석, 회절 그리고 고분해능 영상에서의 원자배열을 관찰할 수 있는 능력을 이미 갖추고 있다. 또한 투과전자현미경의 기능이 세분화되어 기존의 투과전자현미경의 기능에 분석기능이 향상된 분석투과전자현미경 그리고 고분해능 영상관찰을 주된 목적으로 하는 고분해능 전자현미경으로 발전되고 있다 (Fig. 4 참조).

주요 기능별로 구분하면 분석투과전자현미경은 전자총의 개선으로 전자빔의 크기를 줄여 나노영역에서의 회절분석, 화학분석 능력을 극대화하는 목적을 가지며 여러 분광기의 부착과 함께 시편의 기울이기(tilting)를 극대화시키고 집광렌즈의 개선으로 전자빔의 수렴각을 증대시킨 설계를 가진다. 반면 고분해능 전자현미경은

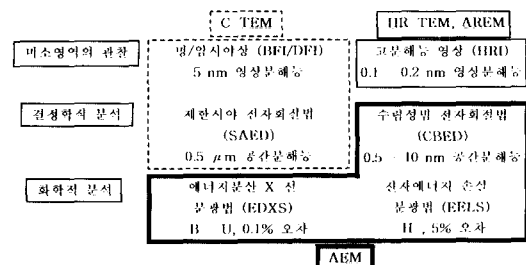


Fig. 4. 투과전자현미경의 기능별 분류.

Table 1. 전자현미경의 전자원으로 사용되는 물질의 특성 및 작동조건 비교(100 kV 조건)

	단위	W	LaB ₆	FE-W
Work Function	eV	4.5	2.4	4.5
작동온도	°K	2700	1700	300
전류밀도	A/m ²	5 × 10 ⁴	10 ⁶	10 ¹⁰
Crossover size	μm	50	10	0.01
밝기	A/m ² /Sr	10 ⁹	5 × 10 ¹⁰	10 ¹³
에너지 분포	eV	3	1.5	0.3
방출전류의 안정성	%/hr	1	1	5
진공도	Pa	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁸
수명	hr	100	500	1000 이상

전자기 렌즈의 결함에 의한 영상의 분해능 저하를 줄이기 위한 방법으로 렌즈의 설계 개선 그리고 시편과 렌즈와의 거리 (또는 초점거리)를 최소화시키는 설계를 지향한다. 이에 따라 시편의 기울이기나 분광기의 부착 등이 어렵게 된다. 렌즈의 성능향상과 더불어 투과전자현미경의 분석 성능을 증대시키는 데 큰 기여를 한 인자로서 전자총의 개발을 꼽을 수 있다. Table 1은 가장 보편화된 세 종류의 전자발생원 (필라멘트)의 특성을 비교한다. 전계방사형 전자총은 빔의 크기 전류밀도 그리고 에너지 분산 등에서 최고의 성능을 가지는 반면 보다 높은 진공이 요구되며 전계를 인가하는 장치의 부착이 필요하므로 가격이 고가가 됨을 유추할 수 있다. 그럼에도 불구하고 나노영역의 분석 및 관찰에 필요한 성능을 제공할 수 있어 현대의 투과전자현미경에서 가장 보편적으로 채택되고 있는 실정이다. 위의 분류 이외에도 고전압 투과전자현미경(HVEM : High Voltage Electron Microscopy)이 있으며 이 장비는 1000 kV 이상의 고전압으로 전자를 가속시켜 두꺼운 시료(약 1 μm)의 직접 관찰이나 현미경 내에서의 응력부과, 온도에 따른 변화 등 부가적인 실험이 가능한 장점을 가지고 있다.

3. 투과전자현미경을 이용한 분석법의 이해

투과전자현미경의 장점으로서 나노영역에서의 복합적인 분석능력이라는 점을 이미 강조한 바 있다. Fig. 2에서 제시한 것과 같이 시료의 분석법은 크게 회절법과 영상관찰법 그리고 분광분석법으로 구분될 수 있다. 대부분의 시료분석은 선택된 영역에서 한 개 이상의 분석

법이 조합됨으로서 시료의 종합적인 분석이 가능해진다. 우선 회절법은 대물렌즈의 후방초점면에 형성되는 회절도형을 분석함으로써 선택된 영역에서 시료의 결정구조 및 방위에 관한 정보를 얻는 것이며 입사빔의 수렴각이나 시료의 두께에 따라 점회절도형, 수렴성 빔 전자 회절도형 또는 키쿠치도형이 얻어지며 각 회절도형들은 이차원적 또는 삼차원적 결정구조에 관한 정보를 함유하고 있다. 영상관찰법은 영상면에 형성되는 시료의 영상이 가지는 콘트라스트로서 시료 내 결함이나 이차상, 결정립 등의 분포양상을 관찰하는 것이다. 투과빔이나 회절빔 단독으로 영상을 얻으면 흡수나 회절의 정도차이에 의한 콘트라스트를 관찰할 수 있고 투과빔과 회절

Table 2. 투과전자현미경을 이용한 분석기법의 종류 및 특징

분석기법의 분류	분석의 목표 및 방법
영상관찰법	미세구조 관찰 및 분석
	명시야상 (BFI : Bright Field Image)
	암시야상 (DFI : Dark Field Image)
	고분해능상 (HRI : High Resolution Image)
	결정구조 및 방위 분석
전자회절법	제한시야 회절법 (SAED : Selected Area Electron Diffraction)
	수렴성 빔 회절법 (CBED : Convergent Beam Electron Diffraction)
	미소영역 회절법 (Micro Diffraction)
	키쿠치 회절법 (Kikuchi Diffraction)
	분광분석법
분광분석법	화학성분 분석
	에너지분산 X-선 분광법 (EDXS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
	전자에너지 손실 분광법 (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy)

빔 간의 위상간섭을 이용하여 영상의 콘트라스트를 얻으면 고분해능 영상으로 원자의 배열이나 결정입계에 존재하는 얇은 비정질층의 관찰 등이 가능하다. 또한 미소 영역에서 발생하는 특성 X-선이나 에너지손실 전자의 분석으로 미소영역 내 구성원자의 종류나 양 그리고 결합특성 등에 관한 정보를 분광분석을 통해 얻을 수 있다. Table 2에는 투과전자현미경에서 수행할 수 있는 여러 분석법의 종류를 나열하였고 각 분석법에 관한 기본 원리를 아래와 같이 설명하였다.

3-1. 회절분석법

X-선 회절의 경우와 같이 전자회절에 있어서도 일정한 주기를 가지는 결정체로부터의 산란은 일정한 방향에서 보강 간섭을 일으켜 산란빔의 세기가 또 다른 주기성을 가지게 된다. 산란각과 회절면 간의 관계는 Bragg 법칙을 통해 설명될 수 있으며 회절각의 측정으로 회절면의 면간거리를 구할 수 있다. 이외에도 산란강도 및 분포양상으로부터 결정체를 구성하는 원자의 종류와 배

열, 그리고 결정체의 형상이나 결합에 관한 정보도 얻을 수 있다. 투과전자현미경을 이용한 회절분석법에서는 두 가지 방법이 대표적으로 사용되고 있으며 이는 제한시야 회절법과 수렴성 빔 전자회절법이다. 제한시야회절법의 특징은 조리개로서 시료의 특정영역을 선택하고 평행한 입사빔을 사용하여 선택된 영역(0.5 μm 이상)에서 Fraunhofer 회절도형(또는 점회절도형)을 얻는 것이다. 따라서 제한시야회절법의 공간분해능은 약 0.5 μm 으로서 이 값은 대물렌즈의 렌즈결합인 구면수차에 의해 결정되는 고유의 값이다. 수렴성 빔 전자회절법에서는 조리개를 사용하지 않고 수렴각을 가지는 전자빔만으로 nm 영역을 선택하여 회절을 일으키며 그 결과 회절각에 상응하는 원반도형이 얻어진다. 시료의 두께가 얇은 경우에는 원반도형만이 얻어져 미소회절법이 되는 반면 시료의 두꺼운 부위에서는 수렴각의 영향으로 동역학적 회절이 가능해진다. 그 결과 고차 Laue Zone에 속한 원자면들이 회절을 일으켜 3차원적인 결정학적 정보를 함유하게 된다. Fig. 5는 두 회절법의 비교를 위해 전자빔의 경로와 회절방법의 예를 보여준다.

그림에서 비교된 것과 같이 제한시야 회절법에서는 조리개로 선택된 영역의 결정학적 정보가 평균화되어 점으로 나타나게 되는 반면 수렴성 빔 전자회절의 경우 작은 점으로 보이는 영역(전자빔의 크기을 보여줌)에서 회절이 되어 그 영역의 결정학적 정보가 원반형태의 회

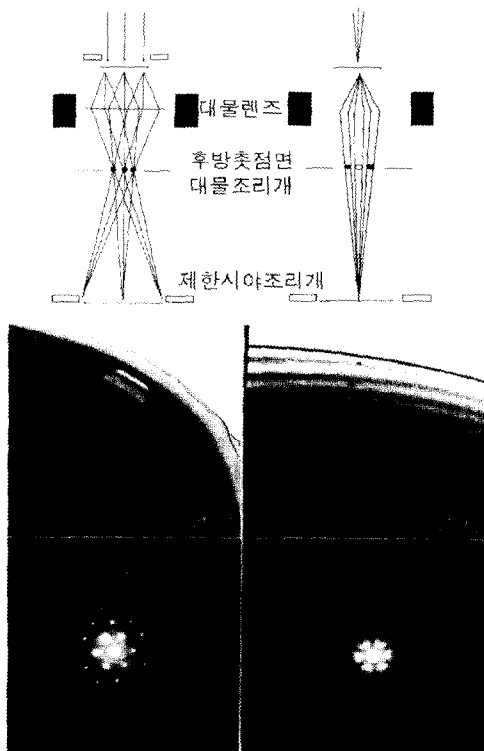


Fig. 5. 투과전자현미경을 이용한 회절분석법의 비교.



Fig. 6. SiC(6H) 결정의 [0001] 정대축 수렴성 빔 회절도형과 고차 Laue zone 회절도형.

절강도를 보이는 동시에 동역학적 회절에 의한 회절환이 원반도형의 주변부에 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 나노영역의 분석이 가능한 공간분해능과 함께 다양한 결정학적 정보를 얻을 수 있다는 이유로서 수렴성 빔 전자회절법의 응용이 크게 증가하고 있다. Fig. 6은 동역학적 회절의 결과로서 얻어지는 6H-SiC의 고차 Laue 회절 도형을 보여주며 이러한 회절도형의 분석을 통해 결정의 대칭성, 격자상수, 단위포의 체적 그리고 구성원자의 종류 등에 관한 분석이 가능하다.

3-2. 영상관찰법

투과전자현미경에서 영상을 얻는 방법은 후방초점면에 형성된 회절도형으로부터 영상을 구성하고자 하는 빔을 대물조리개로 선택하는 것이다. 영상을 구성하는 콘트라스트는 크게 세 가지로 분류되며 파고의 차이(Amplitude contrast)에 의한 영상, 회절정도의 차이(Diffraction contrast)에 의한 영상 그리고 위상차이(Phase contrast)에 의한 영상으로 대별된다. 결정 시료에서 가장 널리 사용되는 방법은 회절콘트라스트로서 회절조건의 차이로서 회절빔의 상대적 세기가 달라지고 이 결과 영상의 밝고 어두움이 관찰된다. 회절콘트라스트를 이용한 영상법은 투과빔으로서 영상을 구성하는 명시야상 그리고 특정한 회절빔으로 영상을 구성하는

암시야상으로 구분된다. 재료 내의 전위나 쌍정 등 격자결함의 부분적 방위차에 의해 회절정도가 달라지는 현상을 이용하여 격자 내 존재하는 격자결함의 분포와 구조를 분석하는 방법은 현재에서 반도체의 계면전위 등의 분석에 활용되고 있다(Fig. 7 참조).

회절콘트라스트를 이용한 분석법은 암시야상을 이용한 이차상의 분포관찰, 약암시야상 관찰을 이용한 전위의 분석 등 다양하게 사용되어 왔으며 저 배율로 시료의 넓은 부위를 관찰한다는 장점과 결정구조의 차이나 결정방위의 차이를 가지는 영역을 비교적 용이하게 구별해 낼 수 있다는 이점은 명/암시야상 관찰법이 가장 중요한 영상관찰법으로 계속 사용될 것임을 의미한다. 회절콘트라스트는 한 개의 빔(투과 또는 회절빔)으로 영상을 구성하는 반면 위상콘트라스트를 이용하는 고분해능 영상법은 두 개 이상 빔의 간섭으로 영상을 구성하게 된다. 따라서 렌즈의 성능과 전자빔의 파장으로 영상분해능이 결정된다. 렌즈의 성능향상으로 0.2 nm 이하의 영상분해능을 가능하게 하였고 금속재료의 원자배열까지 관찰이 가능한 성능을 보유하게 되었다. 그 결과 결정입계나 계면구조에 관한 상세한 원자배열을 연구할 수 있게 되었고 격자결함인 적층결함이나 전위의 구조를 직접 관찰할 수 있는 기회를 제공하였다. 특히 세라믹재료의 소결에 사용되는 액상소결 첨가제에 의한 결정입계 비정질막의 두께나 조성을 직접 관찰하고 분석할 수 있어 세라믹 재료의 미세구조 제어에 큰 기여를 하고 있다. 그러나 시료의 매우 얇고 평탄한 부위가 필요하며 렌즈의 성능이 우수한 고분해능 전자현미경이 요구되며 영상의 정확한 해석을 위해 컴퓨터 전산모사가 필수적인 과정이 되므로 작업자의 숙련도, 장비의 성



Fig. 7. 회절콘트라스트를 이용하여 SiC(3C) 결정 내 존재하는 격자결함의 관찰 예.

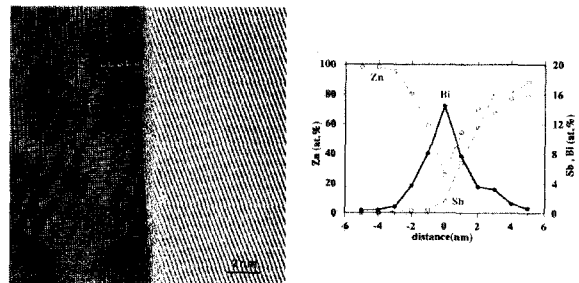


Fig. 8. 비정질층을 가지는 ZnO 결정입계의 고분해능 영상과 비정질 상의 성분분석 결과.

능 등에 분석결과가 크게 좌우된다. Fig. 8은 소결된 ZnO varistor의 결정입계에 존재하는 비정질층을 관찰하고 비정질상의 구성원소를 특성 X-선을 이용하여 분석한 결과를 보여준다. 영상의 분해능과 분석의 공간분해능 모두 나노미터 수준임을 알 수 있다.

3-3. 분광분석법

시료의 화학적 분석은 입사전자의 충돌로 발생하는 특성 X-선이나 투과된 전자의 에너지손실을 분석함으로써 이루어진다. 특성 X-선을 이용한 분석법은 장비가 간단하고 분석시간이 짧다는 이점으로 투과전자현미경에서 주로 사용되며 주사전자현미경의 주변기기로 사용되는 에너지분산 X-선 분광기와 구조나 작동원리가 동일하다. 시료에서 발생한 특성 X-선의 에너지는 실리콘 결정으로 이루어진 검출기에서 흡수되며 hole-electron pair를 발생시키게 되고 여기에 소모되는 에너지는 3.8 eV 이므로 X-선의 흡수로서 발생한 전자의 수 또는 총 전하량을 측정하여 입사된 특성 X-선의 에너지로 환산이 가능하게 된다. 분석이 신속한 장점이 있으나 X-선의 실리콘 내의 흡수과정 중 여러 가짜 신호가 발생하고 잡음이 커져 에너지분해능이 크며(약 140 eV) 이에 따라 정확한 분석이 어렵고 또한 에너지가 낮은 원소인 B, C, N, O의 X-선 신호가 선택적으로 흡수되어 경량원소의 성분분석에 큰 오차를 수반하게 된다. 투과전자현미경에서 사용되는 경우 공간분해능과 정량분석의 이점이 얻어지는 데 이는 시료의 형태가 박막이므로 X-선 신호가 발생하는 부위, 즉 분석부위의 크기가 입사 전자빔의 크기와 같아지고 또 형광이나 흡수와 같은 X-선의 이차발생 요인이 없기때문에 단순한 원자번호 보정만으로 정량분석 결과를 얻을 수 있기 때문이다. 이 정량분석법은 k-factor법으로 알려져 있으며 실리콘에 대한 각 원소의 값이 구해져 있어 분석하고자 하는 원소의 피크 면적비에 k-factor를 곱해줌으로서 원자번호 효과를 쉽게 보정하여 정량적 결과를 얻어낼 수 있다.

경량원소의 분석에 유리한 분석법으로 전자에너지 손실 분광법을 들 수 있으며 이 방법은 시료의 전자와 입사빔을 구성하는 전자 간의 비탄성 충돌의 결과로 발생하는 전자의 에너지손실을 측정함으로써 시료를 구성

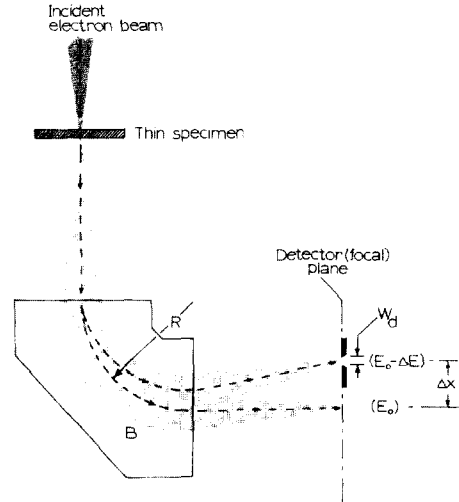


Fig. 9. 전자에너지 손실 분광기의 구조와 작동원리.

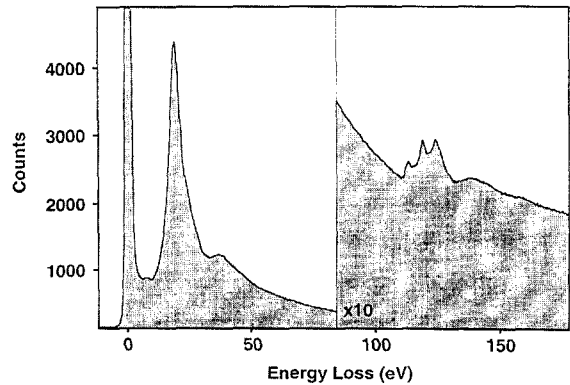


Fig. 10. 전자에너지 손실 스펙트럼.

하는 전자의 상태를 분석하는 과정을 거친다. Fig. 9는 자기프리즘을 이용한 전자에너지 분산방법으로 투과빔을 구성하는 전자를 에너지에 따라 굴절시키고 검출기에서 에너지 별로 전자의 분포를 구하는 분광기의 작동원리를 보여주며 Fig. 10은 투과빔의 전자 에너지분포(손실)를 측정하여 스펙트럼으로 나타낸 결과이다.

전자에너지 손실 스펙트럼은 크게 세 부분으로 구분되며 우선 에너지 손실이 거의 없는 부분은 near zero loss 영역이며 phonon에 의한 에너지손실(약 0.02 eV)과 필라멘트에 의한 전자빔의 에너지 분산도를 보이게 된다. 저 손실영역은 5 - 25 eV의 에너지 손실값을 가지며 band 내의 천이에 의해 발생하는 에너지손실과 plasmon 발생에 의한 손실값을 가진다. 고 손실영역은 30 -

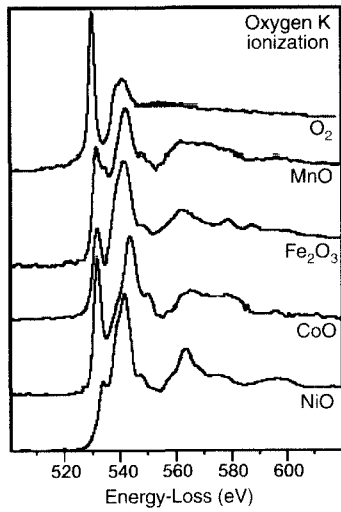


Fig. 11. 전자 에너지손실 분광법을 이용한 산소의 에너지손실 에지의 형상비교.

1000 eV 영역으로 구분되며 원자의 전자각 전자와의 산란으로 발생하는 손실값을 보이게 된다. 저 손실영역의 특징은 시편의 두께, 유전상수에 관한 정보의 분석에 이용되고 고 손실영역의 에너지손실 에지(edge)의 세기나 형상은 시료를 구성하는 원소의 종류, 양 그리고 원자간과 같은 결합정보를 함유하고 있다. 예를 들면 흑연과 다이아몬드에서 탄소와 연관된 에너지 손실 에지의 형상이 확연히 달라 sp^2 그리고 sp^3 결합의 양을 정량화하는 데 유용하게 이용된다. Fig. 11은 산소원자의 에너지손실 에지를 비교한 것으로 양이온의 종류에 따라 산소 에지의 형상이 크게 달라지는 것을 알 수 있다.

3-4. 기타 분석법

주변기기의 결합을 통해 투과전자현미경의 기능은 급격하게 확대되고 있다. 그 대표적 예를 살펴보면 우선 에너지여과(EF: Energy Filtering) 투과전자현미경이 있으며 이 장비는 위에서 보인 전자에너지손실 분광기(오메가필터)를 현미경의 내부에 삽입한 구조를 가진다(Fig. 12 참조). 전자에너지에 따라 분산시키는 방법으로 자기프리즘을 사용하는 것은 동일한 원리이나 현미경의 column에 부착되어 에너지손실 스펙트럼을 얻고 원하는 에너지 영역을 조리개로 선택하여 영상을 직접 관찰할 수 있는 장점을 가진다. 예를 들면 회절모드에서

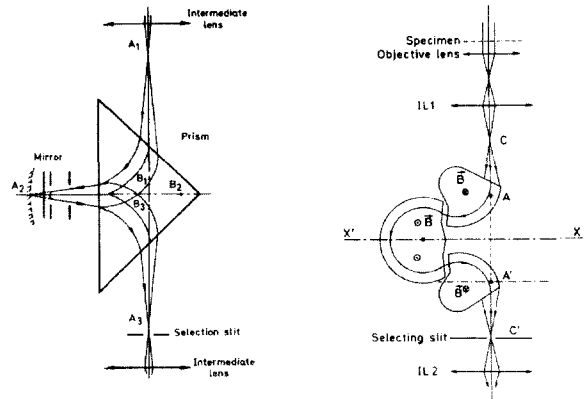


Fig. 12. 자기 프리즘의 형상과 에너지 여과 투과전자현미경의 구조.

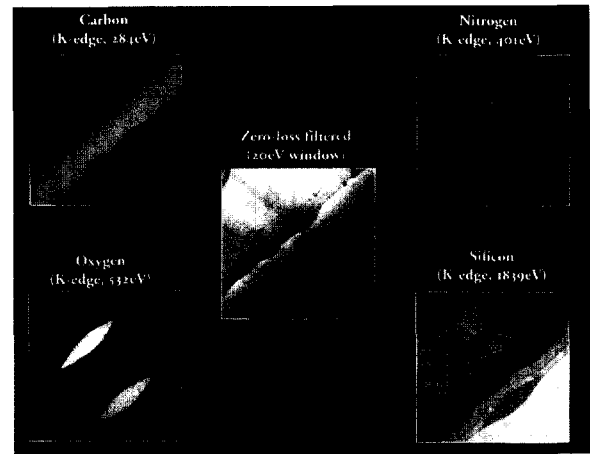


Fig. 13. 에너지 여과를 이용한 영상 및 원소영상의 예.

zero-loss 영역만을 선택하게 되면 비탄성 산란 전자를 제거한 또렷한 회절도형을 얻을 수 있다. 마찬가지로 고 손실영역에서 원하는 원소의 손실에너지 영역을 선택하면 선택된 원소의 영상(원소영상)을 직접 얻어낼 수 있다(Fig. 13 참조).

에너지 여과기능은 시료의 두꺼운 부위에서 발생하는 비탄성 산란전자를 효과적으로 제거할 수 있으므로 생체재료의 관찰이나 두꺼운 시료의 영상관찰에 매우 큰 도움을 줄 수 있다.

주사투과전자현미경(STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy)은 이름 그대로 주사전자현미경과 투과전자현미경이 조합되어 있으며 매우 작은 전자빔을 시편에 주사시켜 신호를 얻음으로서 마치 주사전자현미

경처럼 전자빔을 조작하나 전자검출기가 시편의 아래에 위치하여 투과 및 회절된 전자빔을 검출하여 신호를 표시한다. 대물렌즈를 사용하지 않고 영상을 형성하므로 렌즈의 결함에 의한 영상분해능의 저하를 피할 수 있고 오직 전자빔의 크기에 의해서 영상의 분해능이 결정된다. 작은 전자빔은 큰 수렴각을 가지고 시편을 분석할 수 있어 화학분석이나 수렴성 빔 전자회절법에 유리한 장점이 있으나 전계방사 전자총의 도입으로 성능이 향상된 기존의 투과전자현미경에 비해 분석의 장점이 크게 부각되지 않고 있다.

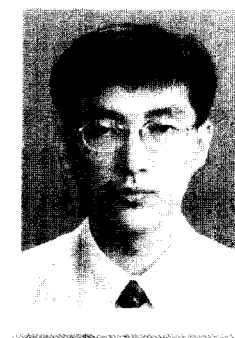
최근에 도입된 부가장치를 열거하면 후방산란전자로 형성되는 회절도형을 분석하는 후방산란전자회절분석기(EBSD : Electron Backscattered Diffraction)가 투과전자현미경에 부착되어 미소 결정립의 방위 및 미세조직의 정량화를 위한 도구로서 사용되고 있으며 이 기능을 방위전자현미경(OEM : Orientation Electron Microscopy)이라고 부른다. 또한 전자 holography가 활발히 응용되고 있으며 역시 렌즈의 결함으로 야기되는 영상분해능의 저하를 피하기 위한 방법으로 이용되며 나노영역의 전기, 자기장의 분포, 두께의 변화 등 기존의 분해능의 제약을 넘어 재료의 분석에 빠르게 응용되고 있다. 최근에는 투과전자현미경 내에서 주사탐침 현미경(SPM : Scanning Probe Microscopy), 나노압입기(Nano-indentation) 등의 기능이 부가된 시편홀더가 개발되어 나노영역에서의 물리적 현상을 관찰하는 주요한 장비로서의 기능을 추가하였다. 영상기록 및 분석분야에도 컴퓨터의 발전과 함께 많은 개선이 이루어지고 있으며 CCD (Charge Coupled Detector)와 Imaging Plate를 이용한 영상이나 회절도형의 관찰 범위의 확대, 컴퓨터 프로그램을 이용한 격자영상의 모사나 재구성 등의 방법이 고안되고 있으며 투과전자현미경이 가지는 영상분해능의 제약을 뛰어넘어 전자현미경의 이론적인 분해능에 접근하려는 노력이 계속되고 있다.

투과전자현미경의 장점인 복합적 분석능력은 세라믹

재료에도 적용되고 있으며 격자상수가 0.5 nm 이상인 대부분의 세라믹 재료는 영상분해능이 0.2 nm를 초과하는 기존의 분석투과 전자현미경에서도 쉽게 고분해능 영상을 얻을 수 있으며 이와 함께 회절도형의 분석 그리고 세라믹재료를 구성하는 경량원소의 분석에 전자에너지손실 분광법을 이용하면 세라믹 재료의 결정구조, 계면구조, 결정입계 비정질상의 존재 및 성분의 확인 그리고 이차상이나 첨가원소의 분포와 편석 등 다양한 분석 결과를 얻을 수 있을 것이다.

4. 결 론

투과전자현미경은 과거에서부터 미래까지 재료의 미세구조분석에 있어서 가장 기본적인 장비로서의 역할을 담당하게 될 것이다. 분석장비로서 미세구조 분석에 중추적 역할을 할 수 있는 중요한 이유는 회절, 영상관찰 그리고 분광분석이 모두 미소 영역에서 가능하여 시료의 복합적인 분석이 이루어질 수 있기 때문이다. 또한 주변기기와 장비의 발전으로 인해 투과전자현미경의 분석기능은 날로 증대되고 있음을 지적할 수 있다. 세라믹 재료의 분석에서도 투과전자현미경의 활용성은 크게 증대될 것으로 예측되며 특히 전자에너지손실 분광법과 함께 고분해능 영상법의 활용이나 회절분석법의 조합을 통해 나노영역에서의 결정학적, 화학적 그리고 물리적 특성의 측정과 관찰이 가능하기 때문이다.



김 경 호

- 1979년 연세대학교 공과대학 금속공학과(공학사)
- 1987년 워싱턴대 재료공학과(공학석사)
- 1993년 워싱턴대 재료공학과(공학박사)
- 1979년 국방과학연구소 연구원
- 1984년
- 1994년 한국과학기술연구원
- 현재 책임연구원