

고분자의 전자현미경 관찰(TEM, SEM, STEM)

인 교 진 · 辻 正 樹

1. 서 론

1.1 전자현미경과 해상력

매우 작은 부분을 확대하여 보여주는 현미경은 오래전 부터 상당히 유용하게 이용되어 왔다. 광학현미경의 경우,¹ 관찰 가능한 해상력의 한계를 나타내는 해상력(resolution)이 사용하는 빛의 파장정도에 머무른다. 대개 광학현미경은 파장이 400~700 nm인 가시광선영역의 빛을 사용하므로 미크론 미만의 분해능을 기대하기가 어렵다. 그런데 가시광선보다 파장이 훨씬 짧은 전자파를 사용하는 전자현미경은 분해능이 훨씬 높을 것으로 기대할 수 있다. 예를 들어, 100 kV의 전압으로 가속한 전자파의 파장은 0.0037 nm이다. 그런데 전자렌즈의 성능의 한계 등 여러 가지 원인에 의해 실제 얻어지는 해상력은 사용하는 파장의 영역보다 훨씬 낮다. 100~200 kV의 가속전압을 사용하는 보급형 TEM (transmission electron microscope)의 경우에 시료상의 근접한 2개의 점을 구분하는 점분해능은 0.2~0.3 nm, 그리고 격자상의 최소 간격을 구분하는 격자분해능은 0.14 nm로 보증되어 있는 경우가 많다. 더욱이 고분자 시료의 경우에는 전자선 조사에 의한 방사선손상(radiation damage)을 받아 교퇴되거나 주쇄의 절단 등이 일어나서, 저분자 화합물이 되거나 불포화 화합물이 생성되기도 한다. 이때 생성되는 저분자 화합물은 전자현미경 내부의 오염원이 되기도 한다.

1.2 전자현미경의 종류

전자현미경은 크게 투과형(TEM)과 주사형(SEM)으로 구분할 수 있다. 그리고 두가지를 복합한 주사투과형(STEM)도 있다. 그리고 이들 기기에서 관찰시 시료로

부터 발생하는 X-선을 검출하는 장치를 설치한 분석형도 있다. 본 총설에서는 이들을 구분하여 원리 등을 간단히 설명하고자 한다.²⁻⁶

2. TEM

TEM을 사용할 때 얻어지는 것은 화상(image)과 전자선회절(electron diffraction)로 크게 나눌 수가 있다.



인교진

1980 한양대학교 공업화학부(학사)
 1982 한양대학교 공업화학부(석사)
 1990 일본 Kyoto Univ.(공학박사)
 1982~1986 KIST 고분자부(연구원)
 1990~1993 미국 Univ. of California (Post-Doc.)
 1993~1995 단국대학교 고분자공학과 (전임강사)
 1995~현재 강원대학교 화학공학과 (조교수)



辻正樹

1975 Kyoto Univ.(BS)
 1977 Kyoto Univ.(MS)
 1980 Kyoto Univ.(Dr. Eng.)
 1981~1983 McGill Univ.(Post-Doc.)
 1983~1984 Kyoto Univ.(Res. Assistant)
 1984~1994 Kyoto Univ.(Instructor)
 1994~현재 Kyoto Univ. Asso. Prof. (조교수)

Electron Microscopy for Polymers(TEM, SEM, STEM)

강원대학교 화학공학과(Kyo Jin Ihn, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

京都大學 化學研究所(Masaki Tsuji, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto-fu 611, Japan)

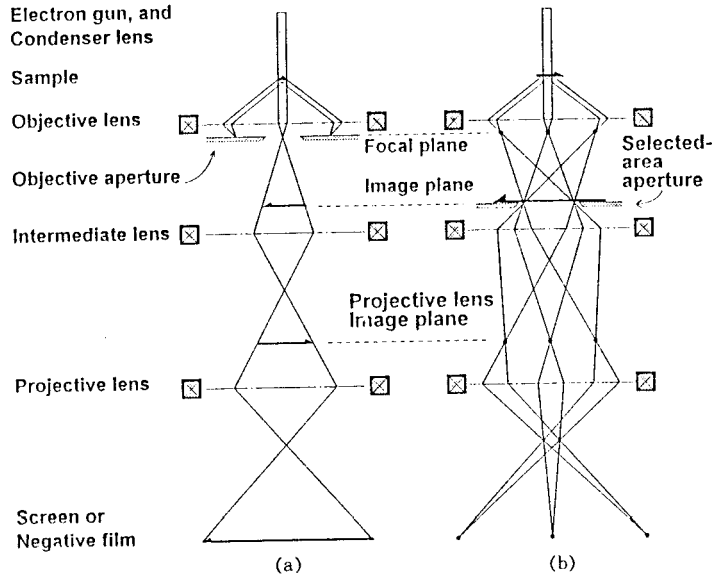


그림 1. TEM 상형성의 원리 및 광로도. (a) 상형성 모드: 중간·투사렌즈로 된 복합렌즈의 초점은 대물렌즈의 상면 (image plane)에 맞추어져 있다. (b) 제한-시아-전자선 회절 모드: 중간·투사렌즈의 초점은 대물렌즈의 초점 (focal plane)에 맞추어져 있다. 대물렌즈의 상면에 제한-시아 조리개 (aperture)가 위치하여, 조리개의 구멍 크기로 한정된 영역으로부터 회절도를 얻을 수가 있다.

그리고 상을 관찰하는 경우에는 명시야상 또는 암시야상으로 구분할 수가 있다. 그림 1에 TEM의 광로를 나타내는 개략도를 나타내었는데, (a)는 상을 얻을 때, (b)는 전자선회절을 얻을 때의 광로를 나타낸다. 특히 그림 1(a)의 광로는 TEM에 중간렌즈가 1개 더 존재하는 것 이외에는 광학현미경과 매우 흡사하다. 광학현미경은 유리렌즈를 TEM은 자력을 이용한 전자렌즈를 사용하는 것이 다를 뿐이다.

TEM에서는 필라멘트에서 발생된 전자선을 고전압으로 가속시키고, condenser 렌즈를 이용하여 잘 집중된 평행광을 만들어 시료에 입사시킨다. 시료를 통과한 후에는 회절이 일어나고, 회절패턴은 대물렌즈의 초점면에 형성이 된다. 이때 생성된 회절 패턴 (diffraction pattern)을 중간·투사 렌즈로 확대하여 관찰하면 그림 1(b)와 같은 회절도를 얻을 수가 있다. 한편 대물렌즈의 상면 (image plane)에 형성된 시료의 상을 중간·투사 렌즈로 확대하여 관찰하면 그림 1(a)의 원리와 같이 확대된 상 (image)을 얻을 수가 있다. 위에서 논한 바와 같이 TEM에 있어서 대물렌즈의 역할이 매우 중요함을 알 수가 있다. 그리고 TEM에서는 간단히 스위치의 조작으로 전자선회절과 상을 번갈아 관찰할 수 있으며, 같은 장소에서 회절도와 상을 얻을 수 있는 장점이 있다. TEM에 관하여는 매우 훌륭한 참고서가 많이 있으며, 그 중 몇 가지를 참고문헌에 소개한다.⁷⁻⁹

2.1 TEM의 콘트라스트

TEM상의 콘트라스트는 위상 (phase) 콘트라스트와 진폭 (amplitude) 콘트라스트로 크게 구분된다.⁷ 보통의

상을 관찰하는 경우에는 진폭 콘트라스트에 의해 작용된다. 시료에 의해 산란된 전자의 일부가 대물 조리개 (그림 1 참고)에 의해 일부 저지되어 외관상 흡수를 일으키므로 진폭 콘트라스트가 얻어진다. 그림 1(a)에 만약 산란된 파가 전부 상을 형성하는데 합성된다면 콘트라스트를 기대하기 어렵다. 실제로 TEM에서 상을 관찰하는 경우에 대물 조리개를 사용하지 않으면 거의 물체가 구별되지 않으나, 조리개가 그림 1(a)과 같이 중심에 위치하면 훌륭하게 상을 관찰할 수 있는 경우가 많다. 진폭 콘트라스트에 있어서 시료가 결정성 시료이면 회절 (diffraction) 콘트라스트, 비결정성이면 mass-thickness 콘트라스트라고 한다. 이때 조리개의 역할은 구멍 이외의 부분으로 즉 넓은 각도로 산란된 파를 단절시키고 중심부근만 파를 통과시켜 상을 맺게 한다. 위상 콘트라스트는 고해상도의 상을 얻을 때 사용하는 방법으로 나중에 기술하겠다.

2.2 진폭 콘트라스트 증대방법

2.2.1 금속 Shadowing

Keller가 폴리에틸렌 단결정을 TEM으로 관찰하여, 두께가 10 nm 정도의 라멜라형 결정을 확인하고 전자선회절을 분석하여 분자축이 라멜라의 평면에 수직으로 배향하고 있다는 것을 최초로 발견하였다.¹⁰ 폴리에틸렌 단결정처럼 매우 얇거나, 두께차이가 별로 없는 균질한 시료를 관찰할 때, 콘트라스트가 매우 낮아서 관찰되지 않는 경우가 종종 있다. 이때는 시료에 얇은 금속을 입히거나, 시료를 중금속으로 염색하여 관찰하는 방법을 택한다. 이때는 Pt, Cr, Au 등과 같은 금속을 비스듬한 방향으로부터 증착시킨 후 TEM으로 관찰하면, 용이하게 그 형태를

구분할 수가 있다. 나아가, 증착각도와 그림자의 길이로 부터 라멜라형 시료의 두께도 계산할 수가 있다.

그림 2에 금속 shadowing 효과를 나타내는 실험 예를 나타내었다. 시료는 소금결정위에 에피탁시(epitaxy) 성장한 시클로파라핀 (CH_2)₆₀ 결정이다.^{11,12} 라멜라형의 결정이 평면에 대하여 비스듬하게 서 있는 edge-on 상태이다. **그림 2(a)**에서 화살표 방향이 NaCl의 [110]축 방향이며 이 방향으로 $\tan^{-1}(1/3)$ 의 각도로부터 Pt를 진공상태에서 증착시켰다. 그 결과 사진에서처럼 증착방향의 반대쪽으로 흰색의 그림자가 길게 나타났다. 확대한 사진을 **그림 2(b)**에 나타내었다. 라멜라의 상단에 우연히 부서진 부분이 보이는데, 그림자가 반대편으로 나타난 것으로 보아, (c)에서처럼 라멜라가 기울어져 있음을 알 수가 있다. 라멜라 및 그림자의 길이와 Pt 증착각도를 비교함으로써 라멜라가 β 각도만큼 비스듬히 기울어져 있음을 알 수가 있다. **그림 2(c)**는 금속 증착에 있어 콘트라스트 증대 효과를 나타내고 있는데, 금속이 많이 증착된 부분은 매우 검게, Pt가 없는 그림자는 회색 나타났음을 알 수가 있다. 그리고 라멜라의 두께가 15 nm임을 (정확히는 $15(\sin \beta)\text{nm}$) 사진으로부터 측정하였다.

이외에도 금속 shadowing법으로 시료의 형태, 높이 기울기 등을 측정하는 예는 다수 발견할 수 있다.

2.2.2 정 또는 부의 염색

이성분계 벌크시료를 ultra-microtome으로 절단한 후 TEM으로 관찰할 때, 상분리구조가 존재하여도 아무런 화상도 보이지 않는 경우가 종종 있다. 이는 두 성분의 전자선 흡수도 또는 산란강도가 비슷하여, 콘트라스트를 나타내지 않기 때문이다. 이때는 시료의 한편을 염색하여 관찰하면 용이하게 두 성분을 구분하여 미세 상분리구조를 확인할 수가 있다.^{13,14} 고분자의 염색기술에 대하여는 본 강좌의 7권 2호지 227쪽을 참고하기 바란다.¹⁵ 여기서는 정 (positive) 또는 부 (negative)의 염색 (staining)의 의미에 대하여 간단히 논한다. **그림 3**에 정 그리고 부의 염색의 원리에 대하여 모식도로 나타내었다. 시료에 두가지 물질이 존재하여 상분리가 되었다고 하여도 그냥 관찰하면 구분이 되지 않는 경우가 있다. 이때 염색을 하면 효과적인데, **그림 3(a)**처럼 시료 주변이 염색이 되면 부의 염색, (b)처럼 시료 자신이 염색이 되면 정의 염색이라고 한다.

고분자를 염색하는 경우에 RuO_4 또는 OsO_4 를 가장 많이 사용한다. OsO_4 의 경우에는 주로 2중결합과 반응을 한다. 따라서 고무시료를 염색하는데 탁월하다. 이 경우에 있어서, 2중결합을 가진 고무의 부분이 염색이 되므로 정의 염색이라고 한다. RuO_4 는 OsO_4 보다 강력한 산화제이며, 따라서 올레핀계 고분자의 비결정 영역을 염색시키기로 한다. 이 경우에는 결정영역의 주변을 염색시키므로 부의 염색이라고 한다. 생물학적인 시료인 경우에

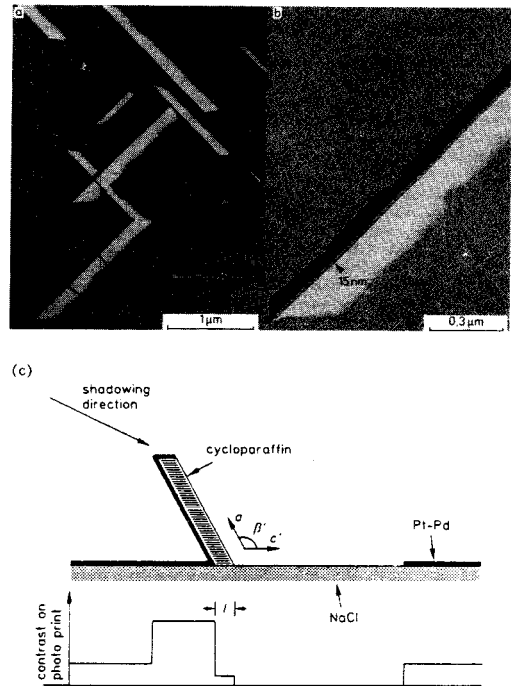


그림 2. (a) 에피탁시 성장한 시클로파라핀 (CH_2)₆₀의 edge-on 결정.¹¹ (CH_2)₆₀ 결정은 40 °C의 0.01 wt% 데칸 용액에서 10분 동안 NaCl 결정 위에서 성장하였다. 화살표는 NaCl의 [100] 방향이다. 콘트라스트를 증대시키기 위하여, Pt-Pd가 이 방향으로 $\tan^{-1}(1/3)$ 의 각도로 증착되었다. (b) (a)의 원주위를 확대한 사진. (c) (CH_2)₆₀ edge-on 결정의 단면을 나타내는 모식도. Edge-on 결정의 긴 축방향에서 바라본 단면이다. 진한 선으로 표시한 부분이 금속이 증착된 그림자를 나타낸다. Edge-on 결정이 기판에 대하여 기울어져 있기 때문에 각각 다른 4개의 콘트라스트를 나타내는 영역을 구분할 수 있다.

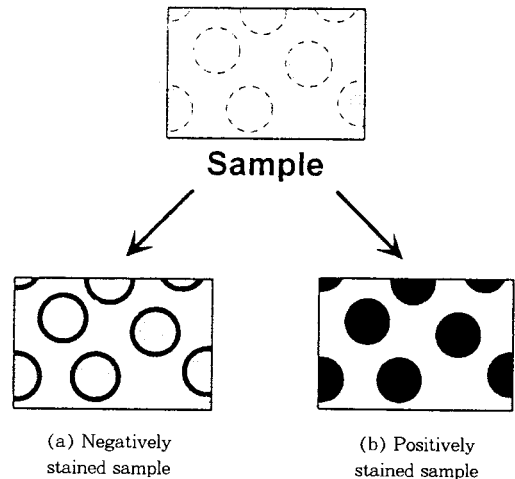


그림 3. 명시야상과 암시야상의 원리를 나타내는 모식도. 상분리가 되어 있는 시료를 염색을 한 결과, 주목하고 있는 부분의 주위가 염색이 되면 부의 염색 (negative staining) (a) 주목하고 있는 자체가 염색이 되면 정의 염색 (positive staining) (b) 이라고 한다.

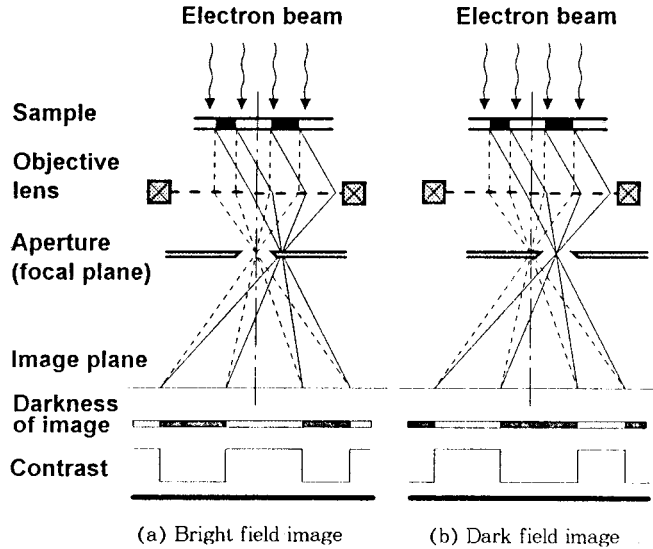


그림 4. 명시야상(a)과 암시야상(b)을 나타내는 모식도. 시료에서 검은 부분은 결정성 영역을 회색부분이 무정형 영역을 나타낸다. 결정성 영역을 통과한 전자선은 실선으로 나타내었으며, 전자선을 2θ 의 각도로 회절시킨다. 점선은 무정형 영역을 그대로 통과한 전자선을 나타낸다. 대물렌즈의 초점 면에 회절점들이 나타나며, 대물 조리개가 이 면에 위치하며, 회절된 전자선의 일부를 차단한다. 명시야상(a)은 중심부근을 통과한 전자선으로 상을 만들며, 암시야상(b)은 주목하는 회절점을 통과하는 전자선만으로 상을 만든다. 따라서 결정성 영역과 비결정성 영역의 콘트라스트는 반대로 나타난다.

도 uranyl acetate 등의 염색약품을 사용하는데, 염색제가 시료의 경계선 부분을 염색하여 구조가 구분이 되므로 이는 부의 염색이라고 할 수 있다.

2.3 명시야상과 암시야상

그림 1(a)에서 대물 조리개는 대물렌즈의 초점면의 중심에 위치한다. 이와 같이 대물 조리개가 중심에 위치하여, 중심주위를 통과하는 전자파를 합성하여 상을 형성하는 방법을 명시야상(bright-field image) 관찰이라고 한다. 그리고, 조리개의 열린 공간을 원하는 특정한 회절점에 이동하여 놓고 상을 관찰하는 것을 암시야상(dark-field image) 관찰이라고 한다.

명시야상(a)과 암시야상(b)의 원리를 설명하기 위하여 **그림 4**에 모식적으로 나타내었다. 시료에서 밝은 부분은 무정형 영역이고, 검은 부분이 결정성 영역이라고 하자. 그림에서와 같이 전자파는 무정형 영역은 그대로 통과하여, 결정성 영역은 특정한 방향으로 회절패턴을 나타낸다. 그리고 대물렌즈에서 이들 파들은 합성되어 대물렌즈의 상면(image plane)에 상을 맺게 된다. 회절한 파를 모두 합성하면, 상에서는 콘트라스트가 두드러지게 나타나지 않는다. 그런데, **그림 4(a)**처럼 대물 조리개가 중심빔(center beam) 부근에 위치하면, 넓은 각도로 회절(또는 산란)된 파의 일부가 제거되므로, 얻어지는 상은 그림과 같은 콘트라스트를 나타내게 된다. 이때는 산란이 많이 된 결정성 영역이 어둡고 무정형 영역이 밝게 나타나며, 이를 명시야상이라고 한다. 또는 TEM상의 관

찰은 대부분은 명시야 상태로 실시하며, **그림 4(a)**는 위에서 언급한 진폭 콘트라스트 중에서 회절 콘트라스트의 원리를 나타내는 설명이기도 하다.

그런데 **그림 4(b)**처럼 대물 조리개를 옮겨 어떤 회절점에 위치하게 되면, 조리개가 열린 구멍을 통과하는 회절된 전자파만으로 상이 맺어지어 콘트라스트를 나타내게 된다. 이때는 결정을 통과한 빛만으로 상이 맺어짐으로 결정부분만이 밝게 나타나며, 이를 암시야상이라고 한다. 따라서 암시야상과 명시야상의 콘트라스트는 반전되어 나타나게 된다.

위에 나타낸 바와 같이 실제로 대물 조리개의 크기가 작을수록 콘트라스트는 증대된다. 그러나 광각으로 회절된 파가 많이 차단이 되므로 해상도는 저하되게 된다. 이외에도 TEM의 콘트라스트에 미치는 요인은 많이 있다.

2.4 제한시야 전자선회절

TEM에서 상과 회절도를 동시에 관찰할 수 있는 것은 TEM의 큰 장점중의 하나이다. 이를 통하여, 시료의 형태와 분자의 배향을 관련지을 수가 있다.

그림 1(b)에서 제한시야 조리개는 대물렌즈의 상면에 위치한다. 따라서 회절도는 제한시야 조리개의 구멍의 크기에 따라 영역이 제한된다. TEM에서는 상을 관찰할 때 제한시야 조리개를 넣으면, 조리개를 관찰할 수가 있다. 제한시야 조리개의 크기는 대개 수나지 수십 마이크로이다. 따라서 이 정도 크기의 영역으로부터 전자선 회절도를 얻게 된다.

그런데 Chanzy 등은 TEM을 이용하여, 마이크론 이하의 영역으로부터도 미세 전자선회절을 얻는 기술을 고분자에도 적용하였다. 그는 **그림 5**와 같은 폭 15 nm의 P30T whisker로부터 전자선회절도를 얻기도 하였다.¹⁶

전자선회절과 상을 비교하여 분자의 배향을 확인한 예를 **그림 6**에 나타내었다.¹⁷ **그림 6(a)**는 질개한 NaCl 결정의 (001) 면위에서 80 °C의 p-크실렌 용액으로부터 성장한 폴리에틸렌의 막대기 형태의 결정의 명시야상이다. 콘트라스트를 증대시키기 위하여 화살표 방향으로 Pt를 shadowing하였다. 화살표는 NaCl의 [100] 방향이고 [110]과 $[1\bar{1}0]$ 방향(각각 세로, 가로 방향)이 동등하기 때문에 폴리에틸렌의 막대기 형태의 결정은 두 방향으로 성장하였다. 전자선회절도는 **그림 6(b)**에 나타내었는데, 두개의 동등한 회절도가 수직하게 교차하고 있는 것을 알 수가 있다. 즉 최외각에 보이는 002 반사가 상하 또는 좌우에 나타남으로 폴리에틸렌의 분자축(c-축)이 각각 두 방향으로 수직하게 배향하고 있음을 알 수가 있다. 그 중에서 c_1 -축 방향의 002 반사를 이용한 암시야상을 **그림 6(c)**에 나타내었는데, 가로축 방향의 막대형 결정만이 밝게 보이고 있다. 이것은 폴리에틸렌의 분자가 막대형 결정의 긴 축 방향에 대해 수직하게 배향하고 있음을 보여주는 결과이다. 이것으로 폴리에틸렌의 라멜라형 결정의 측면이 NaCl의 표면에 접하여 성장한 edge-on 상태의 결정임을 알 수가 있다.

이러한 시료를 RuO₄를 이용하여 염색한 TEM 사진을 **그림 6(d)**에 나타내었는데, 위의 edge-on 결정은 몇 개의 라멜라로 이루어져 있음을 알 수가 있다. 막대기 형태의 결정의 양 표면은 라멜라 사이보다 약간 강하게 염색이 되어 있다. 이러한 **그림 6(d)**의 라멜라층은 (a)에서 볼 수 없었던 것으로, RuO₄ 염색에 의한 부의 염색(negative staining)의 전형적인 예라고 할 수 있다. RuO₄는 라멜라 사이와 라멜라 표면에 침투하여 염색효과를 나타내었다. 실측한 라멜라의 두께는 13 nm인데, 이것은 용액상태에서 자유롭게 성장한 폴리에틸렌 단결정의 두께를 X-선 소각산란법으로 측정된 값과 같다.¹⁸

2.5 위상 콘트라스트

전자선이 시료를 통과할 때, 진폭과 위상의 변화를 받는다. 진폭의 변화가 작은 경우, 그리고 대물 조리개가 충분히 큰 경우에 초점점(gaussian focus)에서는 적당한 콘트라스트가 얻어지지 않는다. 초점을 약간 어긋나게 하여, 산란파와 투과파와의 사이에 최적의 위상차를 나타내게 하여 간섭을 시키면 콘트라스트가 얻어진다. 폴리에틸렌 박막에서 적층 라멜라 구조를 가시화하는 defocus contrast 법이 그 예이다.¹⁹

원자상 또는 분자상을 얻는 고분해능 TEM 관찰, defocus법 등이 위상 콘트라스트에 의한 것이다.

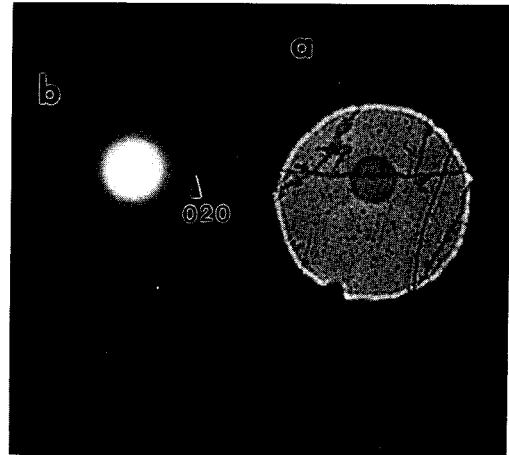


그림 5. (a) Poly(3-octylthiophene) whisker의 TEM 사진.¹⁶ (b) Whisker 1개로부터의 micro-전자선 회절도. (a)에서 실같은 것이 Whisker이며 폭은 15 nm에 해당한다. 전자선 회절은 (a)의 밝은 부분의 작은 회색 원의 안쪽 부분으로부터 얻어졌다. H.D. Chanzy.

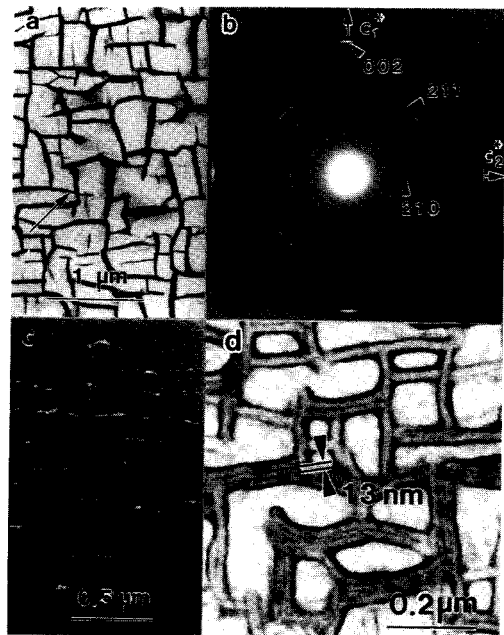


그림 6. 에피탁시 성장한 폴리에틸렌 edge-on 결정. 폴리에틸렌 결정은 80 °C의 0.01 wt% 크실렌 용액에서 1분 동안 NaCl 결정 위에 성장하였다.¹⁷ (a) 물포리지를 나타내는 명시야상. (b) 대응하는 제한시야 전자회절도. (c) (b)의 c_1^* -축방향의 002 반사를 이용한 암시야상. (d) RuO₄로 염색한 폴리에틸렌 edge-on 결정. (d)의 염색한 사진에서, 폴리에틸렌 edge-on 결정은 수 층의 라멜라로 되어 있음을 명확히 알 수 있다. 그리고 라멜라의 두께 13 nm는 폴리에틸렌의 80 °C의 크실렌 용액으로부터 자유롭게 성장한 라멜라의 두께와 동등하다.

2.6 고분해능 TEM 관찰

1969년에 폴리파라크실렌(PPX) β 형 단결정에서 1.8 nm의 격자상을 얻어 보고된 이래,²⁰ 폴리테레프탈아미드(Kevlar)를²¹ 비롯한 강직한 사슬로 된 고분자와 셀룰로오스, 폴리에틸렌²² 등의 많은 결정성고분자로부터 격자상이 얻어졌다. 격자상은 그림 1(a)에서 대물 조리개를 크게 열어, 회절된 전자파를 상을 맺는데 사용하면 얻을 수 있다. 즉, 회절을 일으킨 격자의 면간격(lattice spacing)에 해당하는 명암을 줄무늬라고 할 수 있다. 미결정들의 크기, 배향, 결정의 결합 등의 직접 관찰이 가능하다.

여러 방향의 회절파를 동시에 투과파와 간섭시키면, 2차원적인 격자상(다파 격자상)이 얻어진다. 최적상태로 초점을 맞추면, 구조상도 얻어진다. 결정단위격자 내에서의 분자배치, 격자결합 주위에서의 분자 배치 등이 직접 관찰된다.

그림 7(a)는 벤젠/메탄을 혼합용매로부터 성장한 poly(tetra-methyl p-silylphenylene siloxane) (poly-TMPS)를 분자축방향으로부터 관찰한 분자구조상(molecular image)이다.²³ 검은 타원형은 분자사슬 1개에 해당한다. 그림 7(b)는 X-선을 이용한 구조해석의 결과 얻어진 분자의 위치를 그린 것이며, (c)는 이를 토대로 하여 계산하여 얻은 simulation 상이다. 그림 7(c)와 (a)가 대응하고 있다.

고분자결정의 구조해석에 TEM 고분해능 상이 직접 이용된 것은 현재까지 저자(Tsujii) 등이 행한 PPX의 β 형 결정 뿐이다.²⁴ 이것은 고분자 결정의 전자선 손상 때문에 구조해석에 이용된 정도의 고분해능 상이 얻어지지 않는 것에 기인한다.

최근에는 전자선 손상 저지장치(minimum dose system: MDS)의 사용에²⁵ 의해 매우 손상을 입기 쉬운 시료인 경우에도, 그림 7(a)와 같은 상을 얻을 수 있게 되었다. 이 장치는 초점을 맞추거나 시료를 조사할 때에 편향코일에 의해 전자빔을 구부려서, 상을 얻으려고 하는 부분에 빔을 조사하지 않게 하는 장치이다.

보다 적극적으로 전자선 손상을 입지 않게 하는 방법으로는 시료를 극저온으로 냉각하는 것이 유효하다(cryoprotection).²⁶ 4.2 K에서는 실온의 10배 이상 수명이 연장되어, 전자선에 매우 약한 폴리에틸렌의 단결정과 같은 시료도 고분해능 관찰이 용이하다. 전자선손상에 의한 해상도의 한계에 대하여는 참고문헌 27을 참고하기 바란다. 고분해능 TEM의 참고서로서 참고문헌 28을 참고하기 바라며, 이에 관하여는 다음 본 강좌란에서 다룰 예정이다.

3. SEM

가늘게 집속한 전자빔의 probe로 시료표면을 주사하

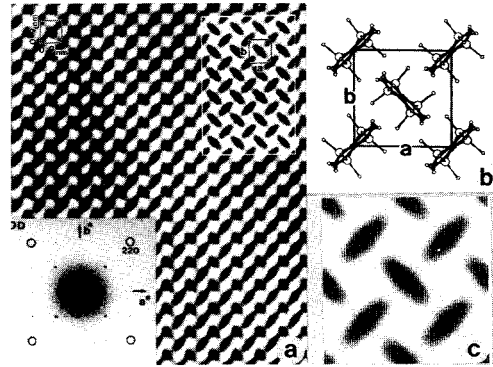


그림 7. PolyTMPS의 단결정.²³ (a) TEM 고분해능 사진. 좌하에는 광학회절도를 나타내었다. 상의 분해능은 0.32 nm이다. (b) X-선 결정구조분석 결과로 얻은 결정격자의 c-축(분자축) 투영도. Tetragonal, $a=b=0.902$ nm, c (chain axis) = 1.543 nm. (c) (b)를 기초한 컴퓨터 simulation 상이다. (a)의 우상귀 부분의 그림과 같은 것이다.

면, 그림 8과 같이 시료로부터 2차전자가 발생된다.²⁹ SEM은 이를 검출기로 받아 브라운관(CRT)에 상을 나타내는 것으로, 주로 표면관찰에 이용된다. 이는 반사-광학현미경의 원리와의 매우 흡사하다. 시료를 주사하는 전자선 probe와 CRT의 raster와는 대응하므로, CRT상의 각 점의 휘도(밝기)는 시료에서 대응하는 영역이 방출하는 2차전자의 양에 비례한다. 분해능의 가장 중요한 요인인 probe의 폭(전자빔의 직경)은 빔을 집속시키는 전자렌즈 뿐만 아니라, 전자총에도 의존한다. 고휘도이며, 단색성(일정한 파장)이 뛰어나고 전자 발생원도 작은 전계방사형(field emission gun; FEG)이 바람직하지만, 그것도 분해능은 수 nm 정도이다. 시료는 Al의 시료대에 전도성 접착제로 고정하고, 대전방지를 위해 금속(Au, Au-Pd 등)을 증착시키는 방법으로 제조하므로, 매우 간단하다. 금속의 증착에 의해 전자선에 의한 시료의 손상이 경감되고, 2차전자의 방출량의 증가도 기대된다.

SEM에서 콘트라스트가 얻어지는 대표적인 원인 3개의 예를 들었다.

i) 경사각 효과: 빔의 입사방향에 수직인 시료표면이 가장 어둡고, 기울기가 작아질수록 밝아진다.

ii) edge 효과: 시료표면의 돌출한 부분이 밝게 나타난다.

iii) 2차전자 방출비: 방출량이 많을수록 밝다.

SEM에 관하여는 본 학회지 7권 1호 75쪽의 본 강좌란을 참고하기 바라며,³⁰ 본 란에서는 원리만 간단하게 설명하였다. SEM의 원리와 시료제작법, 고분자의 관찰에 관하여는 여러 참고문헌이 있다.^{5,6,31-33}

4. STEM

근본적인 STEM의 구조는 TEM의 역순으로 되어 있다.²⁹ TEM의 경우 대물렌즈는 시료의 후방에 존재하는 반면, STEM의 경우에는 대물렌즈는 시료에 전자빔을 집중시키는 역할을 한다. 시료를 통과한 전자빔은 검출기(detector)에서 검출되어 상을 얻기 위한 기호로 바뀐다. 2차원적인 상을 CRT에 나타내기 위치하여는 deflector coil이 대물렌즈 부근에 위치하여 전자빔이 시료위를 일정하게 주사(scan)하게 한다.

STEM의 상의 콘트라스트와 분해능이 얻어지는 과정은 본질적으로 TEM과 같다. 위상 콘트라스트, 진폭 콘트라스트, 전자선회절, 격자상을 얻을 수 있는 것도 같다. 그러나 상이 얻어지는 근본 원리는 다르다고 할 수 있다. 그리고 상을 검출하거나, 기록하는 방법도 매우 다르다. TEM은 2차원적인 검출기에, 즉 사진원판에 한번에 상이 얻어진다. STEM은 SEM처럼 주사하는 전자빔 probe와 CRT의 raster가 동시에 나타난다. 그런데, STEM의 경우에는 좋은 S/N비(signal to noise ratio)와 고해상도를 얻기 위하여는 매우 강한 전자빔을 매우 작은 probe에 집중시켜야 한다. 이와 같은 목적으로는 field-emission gun이 사용된다.

STEM의 분해능은 SEM보다 높다. 그러나 TEM에는 미치지 못한다. STEM의 장점 또는 특징은 다음과 같다고 할 수 있다.

i) 시료의 후면에 렌즈가 없으므로 두꺼운 시료의 경우 비탄성 산란에 의한 전자렌즈의 색수차의 영향이 없다. 따라서 매우 두꺼운 시료도 관찰이 가능하다.

ii) 매우 가느다란 전자선 probe가 시료의 매우 작은 영역을 주사하므로, 전자선 손상을 줄일 수가 있다.

iii) 매우 작은 영역으로부터의 전자선회절(micro-electron diffraction)을 쉽게 얻을 수가 있다. 예를 들면, 구정의 반경방향으로 차례로 전자선회절을 얻어 분자의 배향을 조사한 예가 있다.³⁴

iv) STEM의 상에 대한 정보는 디지털화되어 있으므로, 상을 관찰하면서 잡신호(noise)를 제거하거나 콘트라스트를 증대시키는 등 화상처리(image processing)가 가능하다.

v) 다중 검출기를 사용하므로 상에 대한 여러 가지 정보를 동시에 얻을 수가 있다. 이러한 상들은 서로 더하거나, 빼거나, 곱하거나, 나누거나, 또는 이들을 복합하여 특정한 부분을 강조한 상을 얻을 수가 있다. 고분자에 함유된 미량의 무거운 원자들을 감지하는데도 매우 유용하게 쓰일 수가 있다.

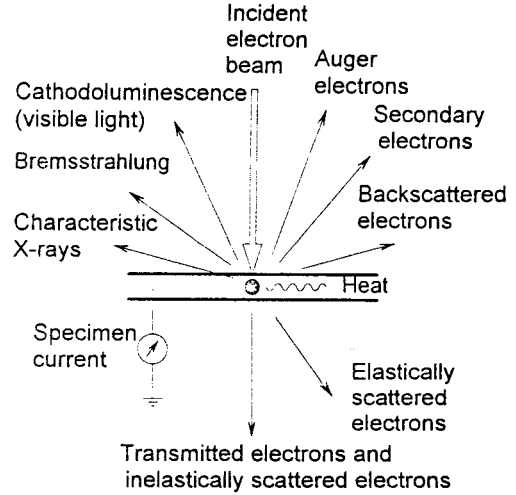


그림 8. 시료에 고속전자의 입사에 따라 일어나는 탄성·비탄성 산란에 의한 전자파 또는 전자기파의 발생.

5. 분석용 전자현미경

시료에 고속전자가 입사하면 그림 8처럼 전자파 또는 전자기파가 발생한다.²⁹ 적당한 수단으로 이들을 검출하면, 중요한 정보를 얻는 것이 가능하다. 여기서는 특성 X-선에 대하여 주로 소개한다. 최근의 상용 전자현미경은 분석용 장치를 겸비할 수가 있다. 분석용 장치로는 ELS(energy-loss spectroscopy) 또는 EDS(energy-dispersive spectroscopy)가 있다.^{5,8} Micro-diffraction 또는 micro-analysis를 하기 위하여는 매우 집중된 가느다란 전자빔을 시료에 비추는 것이 매우 중요하므로, 이러한 목적으로 TEM보다는 STEM이 더 적합하다고 할 수가 있다.

특성 X-선은 원소에 따라 고유한 파장을 나타내며, 그 발생 세기는 원소의 농도에 비례한다. 따라서 정성분석은 물론 정량분석도 가능하다. 특성 X-선의 에너지를 분광하는 EDS는 장단점이 있지만, 분석 감도가 높으며 사용하기 쉽다. EDS는 60년대 말에 개발되었다.

EDS 검출기의 입구에는 대개 Be이 사용되고 있어서, Na보다 가벼운 원소의 분석은 불가능하다. Be 창이 없는 것 또는 유기박막을 사용한 것도 개발되어 있어서, B까지 분석 가능한 것도 있다. EDS에서 박막시료를 사용하면, 공간분해능이 높아지므로 SEM과 EDS의 복합형인 경우에도 박막 또는 초박막절편을 사용하는 편이 낫다.

6. 결 론

이상으로 TEM, SEM, STEM, 및 이들에 옵션으로 각

중 검출기를 갖춘 분석전자현미경에 대하여 간단히 소개하였다. 시료의 형태, 크기, 배향 등을 파악하기 위하여 전자현미경은 필수 불가결한 분석기기이다. FEG를 갖춘 TEM도 시판되고 있으며, 전자선 바이프리즘과의 병용으로 전자선 홀로그래피도 실용 단계에 있다. 이러한 방법으로 자성박막시료에서의 자력선을 관찰하는 등의 보고도 있다. 전자현미경은 시료의 작은 부분을 확대하여 보여주는 것에 그치지 않고, 각종 분석기기와 조합되어 있어서 현재에는 종합분석기기로 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. "Applied Polymer Light Microscopy", ed. by D. A. Hemsley, Elsevier, London, 1989.
2. M. Tsuji, "Comprehensive Polymer Science", vol. 1, chap. 34, "Electron Microscopy", ed. by C. Booth and C. Price, Pergamon, 1984.
3. M. Tsuji, *Kobunshi*, **40**, 478 (1991).
4. A. E. Woodward, "Atlas of Polymer Morphology", Hanser, Munich, 1989.
5. J. J. Bozzola, and L. D. Russell, "Electron Microscopy", Jones and Bartlett, Boston, 1992.
6. L. C. Sawyer, and D. T. Grubb, "Polymer Microscopy", Chapman and Hall, London 1987.
7. P. Hirsh, A. Howie, R. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, "Electron Microscopy of Thin Crystals, 2nd Ed.", Robert E. Krieger Pub., 1977.
8. L. Reimer, "Transmission Electron Microscopy", Springer-Verlag, Berlin, 1984.
9. G. Thomas, and M. J. Goringe, "Transmission Electron Microscopy of Materials", Wiley-Interscience, New York, 1979.
10. A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957).
11. K. J. Ihn, M. Tsuji, S. Isoda, A. Kawaguchi, K. Katayama, Y. Tanaka, H. Sato, *Makromol. Chem.*, **190**, 837 (1989).
12. K. J. Ihn, Ph. D. Thesis, Kyoto Univ., 1990.
13. G. Kanig, *Kolloid-Z.*, **251**, 782 (1973).
14. D. T. Grub, "Development in Crystalline Polymers- I", chap. 1, "Electron Microscopy of Crystalline Polymers", ed. by D. C. Bassett, Applied Science, 1982.
15. K. J. Ihn, *Polym. Sci. Tec.*, **7** (2), 227 (1996).
16. K. J. Ihn, J. Moulton, and P. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **31**, 735 (1993).
17. K. J. Ihn, M. Tsuji, A. Kawaguchi, and K. Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **68**, 30 (1990).
18. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", vol. 1, Academic, 1973.
19. J. Petermann, H. Gleiter, *Phil. Mag.*, **31**, 929 (1975).
20. A. Keller, *Kolloid-Z.*, **231**, 386 (1969).
21. M. G. Dobb, D. J. Johnson, and B. P. Saville, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **58**, 237 (1977).
22. H. Chanzy, P. Smith, J.-F. Revol, and R. St. J. Manley, *Polymer*, **28**, 133 (1987).
23. M. Tsuji, M. Ohara, S. Isoda, A. Kawaguchi, and K. Katayama, *Phil. Mag. B*, **59**, 393 (1989).
24. M. Tsuji, Ph. D. Thesis, Kyoto Univ., 1980.
25. Y. Fujiyoshi, T. Kobayashi, K. Ishizuka, N. Uyeda Y. Ishida, and Y. Harada, *Ultramicrosc.*, **5**, 459 (1980).
26. K. Katayama, *Kinzoku*, **59**, 73 (1989); M. Tsuji, and K. Katayama, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 388 (1990).
27. M. Tsuji, *Kobunshikakou*, **35**, 522 (1986); **35**, 574 (1986).
28. 屈内繁雄, "高分解能電子顯微鏡", 共立出版, 東京, 1988.
29. "Principles of Analytical Electron Microscopy", ed. by D. C. Joy, A. D. Romig, Jr., and J. I. Goldstein, Plenum, New York, 1896.
30. C. R. Park, *Polym. Sci. Tech.*, **7**(1), 75 (1996).
31. T. Tagawa, and K. Ogura, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 971 (1980).
32. For Example: *Kagaku*, **45** (20) (1990); *Ultramicrosc.*, **33** (2) (1990); D. H. Reneker, J. Schneir, B. Howell, and H. Harary, *Polym. Commun.*, **31**, 167 (1990).
33. "走査電子顯微鏡の基礎と并用", 日本電子顯微鏡學會關東支部編, 共立出版, 東京, 1983.
34. E. J. Roche, R. S. Stein, and E. L. Thomas, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1145 (1980).