

각종 현미경 분석기술의 진보와 응용

송 세 안

1. 서 론

미세확대기술의 중요성은 여러 가지의 미세구조확대기술의 발명자들이 최근에 반복적으로 노벨상을 수상함으로써 잘 인식되고 있다. 많은 부품과 소자의 크기가 작아지는 결과로 고해상도의 분석평가기술은 이들 분야에서 매우 중요하게 되었다. 데이터 프로세싱 기술의 최근 진보는 입자빔에 바탕을 둔 여러 가지의 화학적인 분석방법을 위한 미세영상화기술을 구현하게 되었다. 이러한 입자빔 확대기술은 현미경학(microscopy)의 형태로 자리매김하게 되었다.

새로운 재료의 체계적인 개발은 다양하고도 더 높은 수준의 해상력을 가지는 분석평가기술에 의존하고 있다. 구조, 미세구조, 결합형태, 화학조성 및 공간분포는 실제응용에서 재료의 행동을 결정하는 중요한 인자들이다.

현재 재료과학자들은 이러한 인자들을 결정하기 위한 많은 방법들을 마음대로 선택할 수 있다. 이러한 방법들의 응용은 어떤 형태의 탐침(probe, 자극)을 샘플에 가하고, 이 때 샘플에서 나오는 반응(신호)을 검출하고 기록하는 방식으로 수행된다. 많은 경우에 탐침은 중성자, 이온, 전자의 입자빔 혹은 빛, X-선, 마이크로파, 적외선, 초음파 등의 전자기파로 구성된다. 또한 탐침은 매우 미세한 점 혹은 실 형태로 샘플표면에 근접하여 기계적, 광학적, 전기적, 자기적 반응을 유발하는 방식도 있다. 이러한 탐침은 고정되기도 하고 움직여서 스캐닝하여 동작

할 수 있고, 또한 시료를 정밀하게 움직여서 영상을 얻을 수 있다(표 1 참조).

이러한 여러가지의 탐침기술들이 현미경의 범주에 들기 위해서는 샘플에 대해 확대된 실공간에서의 확대된 영상을 제공해 주어야 한다. 다음에 소개하는 다양한 방법들은 현재 확대된 영상을 제공할 수 있는 것들이며 이러한 현미경학 기술은 고분자의 연구와 분석에 현재 많이 사용되지는 않고 있다 할지라도 향후에 활용이 기대되는 것들이다.

2. 광학현미경학(Optical Microscopy)

대략 400년의 발전 역사를 가진 광학현미경학은 과학과 기술의 필수적인 도구가 되었다. 재료과학에서 미세구조를 조사하는 것은 물론이고 생산제품의 품질관리, 광물지질학의 자원탐사에 이르기까지 기



송세안

1979 서울대학교 화학과(학사)
1981 서울대학교 화학과(석사)
1982~ (주)럭키 중앙연구소
1986
1986~ 영국 University of Essex
1989 물리학과(박사)
1990~ 삼성종합기술원 분석연구실
현재 수석연구원

Progress and Applications of Microscopy Techniques

삼성종합기술원 분석연구실(Se Ahn Song, Analytical Engineering Lab., Samsung Advanced Institute of Technology, P.O.Box 111, Suwon 440-600, Korea)

표 1. 각종 현미경학의 분류

광원에 따른 분류	세부기술별 분류
Light Microscopy	Conventional Optical Microscopy Raman Microscopy Infrared Microscopy Confocal Reflection Microscopy Near Field Optical Microscopy Photoluminescence Microscopy
X-ray Microscopy	Transmission X-ray Microscopy Scanning Transmission X-ray Microscopy X-ray Microradiography X-ray Microtomography Holographic X-ray Microscopy
Acoustic Microscopy	Acoustic Microscopy
Nuclear Magnetic Resonance Microscopy	Nuclear Magnetic Resonance Microscopy
Electron Microscopy (Stationary Beam)	Transmission Electron Microscopy Reflection Electron Microscopy High Voltage Electron Microscopy Low Energy Electron Microscopy Lorents Microscopy Electron Holography Electron Energy-Loss Spectroscopic Imaging Point Projection Microscopy
Electron Microscopy (Scanning Beam)	Scanning Electron Microscopy Scanning Transmission Electron Microscopy Scanning Microanalysis Scanning Auger Microscopy Imaging X-ray Photoelectron Microscopy Spin-Polarized Scanning Electron Microscopy Ballistic Electron Emission Microscopy Coincidence Microscopy
Ion Microscopy	Ion Microscopy Field Ion Microscopy Imaging Secondary Ion Mass Spectrometry
Scanning Probe Microscopy	Scanning Tunneling Microscopy Atomic Force Microscopy Magnetic, Lateral Force Microscopy

본 수단이다.

렌즈를 이용한 빛의 굴절을 처음 연구한 것은 아랍 사람인 알하젠(Alhazen)의 글에 기록되어 있으며 그는 조그만 유리 대리석으로 실험을 하였다. 의

사 보렐(P. Borel)과 네델란드의 얀센형제(H. & Z. Jansen)가 17세기에 처음 현미경을 발명하였다. 그 후 레벤후크(Leeuwenhoek, 1632-1634)는 유리를 연마하여 초점거리 1mm의 렌즈를 만들어 270배 배율의 현미경을 만드는데 성공하였다. 이 간단한 현미경으로 그는 사람 눈동자의 섬유구조, 적혈구, 박테리아를 관찰하였다. 영국인 후크(R. Hooke)는 복합현미경을 디자인하는 데 성공하였고, 이를 이용하여 식물과 세포의 구조를 연구하여 Micrographia에 1665년 발표하였다. 뉴턴은 빛의 입자설을 1669년에 발표하였고, 호이겐스는 빛의 파동설을 1677년에 발표하였다.

수학자 오일러(L. Euler)는 1771년 비색수차 렌즈와 광학계에 대한 이론을 제공하였으며, 프라운호퍼는 광학유리의 특성과 유리의 성분변화를 심도있게 연구하여 렌즈의 계산적 기초를 마련하였다. 19세기말에는 아베가 현미경의 상형성 이론을 만들었고, 광학현미경상의 이론적한계를 정의하였다. 이후 새로운 광학유리의 개발(O. Schott)과 더 효과적인 광원조사법(A. Koehler, 1893), 그리고 새로운 콘트라스트를 얻는 방법들이 개발되었다. 시덴토프(H. Siedentopf)은 광학해상력한계를 훨씬 초월하는 초현미경학의 개념을 개발하여 노벨상을 받았고, 뒤이어 제르니케(F. Zernike)는 위상차영상법으로 1953년 노벨상을 받았다.

편광프리즘(Nicol, 1829)을 이용한 편광을 사용하여 결정성 물질에 대한 정성 및 정량분석이 가능하게 되었고, 광물에 대한 분석을 위하여 19세기에 먼저 사용되었다(H.C. Sorby, 1849). 이 방법은 금속의 특성평가에도 1878년부터 응용되었으며(A. Martens), 금속관찰에 적합한 상하반전 현미경이 르샤틀리에(Le Chatelier)에 의해 개발되었다.

광학현미경의 발전은 여러 가지의 다른 신호들과 새 원리를 이용함으로써 간섭현미경, 형광현미경 등의 새로운 분야가 개척되었다. 최근에는 레이저 주사 현미경이나 근접장 현미경 등의 주사기법은 광학현미경의 고전적 한계를 극복하였다.

광학현미경이 성숙된 기기로 인식되고 있지만, 빛의 특성을 충분히 이해해야만 최상의 결과를 얻을 수 있다. 또한 빛과 샘플과의 상호작용을 이해하지 못하고서는 최적의 콘트라스트를 얻거나 혹은 바른 해석을 하지 못할 수 있다. 또한 흔히 중요하게 생각하지 않지만, 적절한 시료제작도 효과적인 광학현미경분석을 위하여 매우 필요하다.¹

3. 라만 현미경학(Raman Microscopy)

라만 산란은 1928년 발견된 후 1975년까지 매크로 차원에서 물질의 분자적인 기본 성질을 연구하는 분광학으로 발전하였다. 라만분광학은 비탄성충돌에 의한 빛의 파장분포에 기본을 두고 있으며, 분자진동 스펙트럼을 지문처럼 이용하므로 물질의 어떠한 형태에서도 분자종에 선택성을 보이는 기법이다. 레이저 광원의 출현으로 라만분광학은 미세분석에서의 활용성이 크게 증대되었다. 라만산란법은 전자, 이온, 오제 미세탐침법이 할 수 없는 고유한 정보를 제공한다. 즉, 다른 미세탐침법들은 구성원소를 식별하고, 정량하며, 원소분포지도도를 보여주지만, 반면 샘플내 화합물 형태의 분자종을 식별하지 못한다. 레이저를 라만산란의 광원으로 사용하면 비파괴적인 화학적 미세분석과 분포도를 창출할 수 있으며, 오늘날 연구와 산업의 현장에서 실제적으로 일상적으로 활용되고 있다.²

라만분광법은 단파장 빛으로 물질을 여기시킨 후 자발적 라만효과를 검출한다. 이 라만효과란 비탄성 충돌 과정이며, 이는 샘플의 분자와 단파장 빛간의 상호작용이 다른 파장(주파수)에서 산란파를 발생 시키며, 근자외선부터 가시광을 포함한 근적외선까지의 파장범위에서 관찰된다. 이러한 파장천이는 샘플내에 포함된 다원자구조체의 원자진동 주파수와 연계된다. 분자의 구조에 따라서 고유한 라만 스펙트럼이 얻어지며, 특정 라만천이 피크를 선택하여 분포도를 얻는다(그림 1). 최근에는 공초점(confocal) 현미경을 이용하여 미세부위 분석능력과 확대 기능이 매우 향상되었다. 라만 영상법과 비교되는 것으로 적외선 영상법이 있다.³

4. 3차원 광학현미경학(Confocal Microscopy와 Near Field Microscopy)

실제의 물체들은 평평하지 않으며 두께와 표면요철을 가지고 있다. 일반 광학현미경도 물체의 서로 다른 층들을 조사하고 높이 차를 측정하는 데 이용할 수 있지만 약 10년전까지만 하여도 엄밀하게 고려되지 않았다. 컴퓨터, 카메라, 정밀전자기술의 발전으로 광학현미경은 빛과 물질간의 비파괴적인 특성을 이용한 성능을 최대한 이용할 수 있게 되었다.

지난 10년간 가장 중요한 발전은 공초점현미경

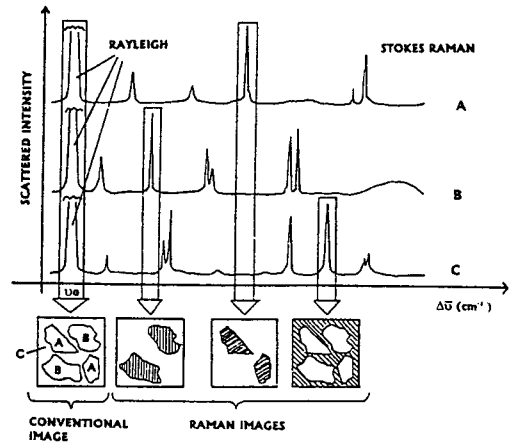


그림 1. Principle of Raman imaging.

(Confocal Microscope)의 등장이다. 공초점현미경은 광학현미경을 통한 3차원 현미경학을 새로이 확립하였다. 공초점현미경은 깊이 식별능력으로 두꺼운 샘플의 3차원구조를 볼 수 있으며, 이는 점조명과 편홀 광검출기의 결합으로 가능하다. 그러나, 이것만으로는 상을 만들지 못하며, 빔을 움직이거나 혹은 시료를 움직임으로써 신호를 빔 혹은 물체위치의 함수에 대해 신호를 만들어 3차원 공초점 영상을 얻는다(그림 2). 깊이분해능은 대략 1 마이크로미터이며, 평면해상력도 일반 광학현미경에 비해 약 40% 더 증가한다.⁴

1980년대 전반에 탄생한 근접장 현미경학은 또다른 큰 성과이다. 오랫동안 고전적 광학시스템에서의 회절한계를 극복하기 위한 노력을 경주하였지만 별반 진전이 없었다. 즉, 공간분해능 한계, $2NA/\lambda$ (NA : numerical aperture, λ : 조사광의 파장),는 매우 좋은 대물렌즈의 $NA=0.95$, 가시광 평균파장 = 550 nm에 대해 약 350 nm 이다. 근접장 현미경은 주사광학현미경 방식으로 구동하며, 기존의 공간분해능을 1.4배 향상시켰다. 이것의 기본원리는 물체표면에서 빛을 발산, 포획, 교란시키는 모세관형 작은 바늘섬유관이 대물렌즈의 역할을 하고, 이 바늘을 전기적으로 샘플위에 정교하게 주사함으로써 확대영상을 얻는다. 바늘섬유를 통해 들어오는 광량이 워낙 작기 때문에, 검출기는 광증폭기 혹은 초저잡음 광검출기를 사용한다. 얇은 물체 반대편에서 집중조사되어 시료표면에 형성된 수 마이크로 크기의 광장(optical field)에 근접하여 빛의 파장보다 더 작은 광섬유 모세관 팁이 나노소스와 나노센서로 작동하여 팁내로 투과하는 장(field)를 검출한다. 이

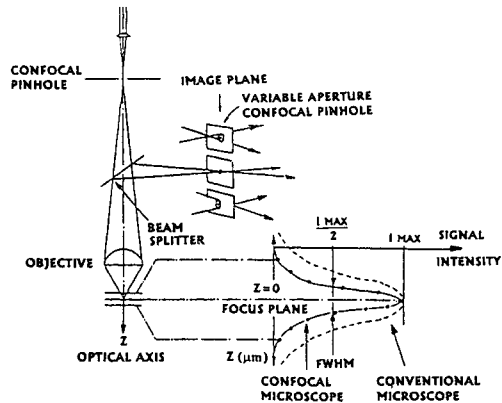


그림 2. Principle of confocal microscopy and depth discrimination.

근접장 현미경학은 공초점 현미경학에 비교하여 난해하여 아직도 본질적인 원리가 충분히 이해되지 않았지만 여러분야에 응용이 활발히 진행되고 있다. 특히 공간분해능이 우수한 분광학 기법의 개발에 이용되고 있으며, 물질의 국소부위에 관한 물성을 이해하는 데 응용될 수 있다.⁵

5. X-선 현미경학(X-ray Microscopy)

X-선은 강한 투과력이 있는 반면에 적절한 렌즈를 제작하기가 어려워 현미경 확대기술의 개발이 쉽지 않았다. 그러나, 방사광 가속기의 고휘도 X-선의 공급과 고분해능 존 플레이트(Zone Plate) X-선 렌즈의 개발로 X-선 현미경 기술은 수십 나노미터 수준의 해상력을 발휘할 수 있게 되었다(그림 3). 존 플레이트는 회절초점기구로 번갈아가며 투명과 흡수를 번갈아가는 위상이동 원형존이다. 사용되는 X-선의 파장은 0.3~5 nm의 부드러운 X-선이며, 이 X-선과 물질과의 상호작용은 탄성충돌과 광전흡수가 주가 되며, 이는 곧 입사파의 위상천이와 진폭의 감소로 표현된다. 따라서 Soft X-ray Microscopy에서는 위상 콘트라스트와 진폭 콘트라스트에서 실험을 할 수 있다. 진폭 콘트라스트에서는 X-선의 흡수계수를 고려하여 파장을 선택하면 콘트라스트를 향상시킬 수 있다. 마이크로미터 크기의 미세한 X-선 광원을 이용하고 시편을 X-Y로 움직이는 X-선 주사투과현미경 기술은 내부구조확대능력은 물론이고 적절한 형광검출기와 결합하여 2차원 원소지도를 만들 수 있다. 고분해능 X-선 영상확대기술은 뛰어난

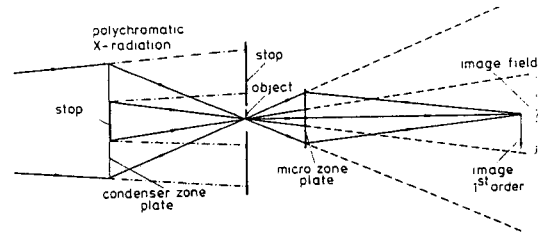


그림 3. X-ray optical schematic of an X-ray microscope with zone plate optics.

난 투과력과 비파괴적 특성으로 앞으로 많은 활용이 예상된다. X-선이 광원인 방법으로는 X-선 미세단층촬영기술(Microtomography), X-선 홀로그래피가 있다.⁶

6. 초음파 현미경학(Acoustic Microscopy)

초음파와 샘플 탄성특성과의 상호작용을 영상화하는 것이 초음파 현미경학이며, 1미크론보다 더 좋은 해상도를 구현할 수 있다. 초음파 현미경의 구성은 초음파 렌즈로 사파이어 단결정을 원통형으로 만들고 상부면에는 산화아연 트랜스듀서가 접착되고 샘플에 근접하는 하단은 구형의 캐비티 형태로 되어 있고, 캐비티와 샘플은 커플링 액으로 연결되고 이 액은 샘플표면에 초음파를 전달한다. 대부분의 초음파 현미경은 반사모드로 사용한다. 라디오 주파수의 펄스를 트랜스듀서에 가하면, 렌즈내에 초음파 펄스(MHz~GHz)가 생성된다. 초음파는 캐비티 표면에서 굴절되어 시료에 전달되고, 시료에서 반사된 것은 다시 렌즈내부를 통과하여 트랜스듀서에서 반사신호로 바뀐다. 초음파 현미경학은 샘플의 구조와 탄성특성에 관해 반사신호가 가지는 정보를 이해하는 것이다. 초음파는 렌즈축에 초점을 맺으므로, 시료의 영상을 얻기 위해서는 렌즈를 X-Y로 스캔하여야 한다. 의료진단과 마찬가지로 초음파현미경의 가장 중요한 응용분야는 물체의 내부를 비파괴적으로 들여다 보는 것이다. 초음파의 초점을 시료내부에 깊이에 따라서 조절을 하면 시료내부의 깊이별 단층 영상을 얻을 수 있으며, 같은 깊이에 있을지라도 물질의 종류가 다르거나 상태가 다르면 초음파 반사율도 달라지므로 내부의 형상과 상태를 볼 수 있다(그림 4). 예를 들어, 폴리머로 포장된 반도체 칩 내부의 리드프레임의 배열이나 내부의 균열 등을 볼 수

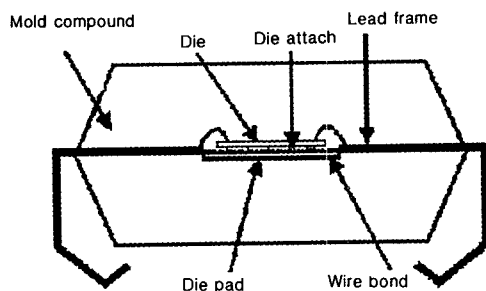
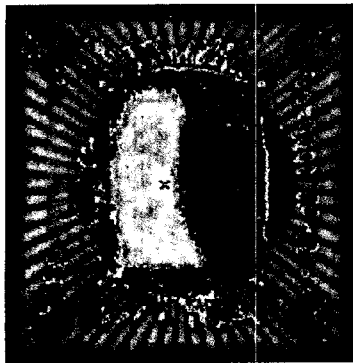


그림 4. Acoustic microscope image showing delamination in an IC plastic package.

있다. 트랜스듀서의 초음파 주파수에 따라서 수평 및 깊이 해상도를 달라지는 데, 주파수가 작을수록 침투깊이는 좋으나 해상도가 떨어지며 높은 경우는 그 반대이다. 내부를 보기에 적합한 100 MHz 주파수는 보통의 고체에 대해 50 um의 분해능을 가지며, 고배율 표면영상을 얻고자 한다면 파장이 0.75 um인 2 GHz를 사용하면 되지만, 대개의 초음파현미경에서 최대 주파수는 수백 MHz이다. 225 MHz 주파수는 시료내부를 10~20 um 깊이까지 분석할 수 있다.⁷

7. 고분해능 투과전자 현미경학 (High Resolution Transmission Electron Microscopy: HR-TEM)

재료의 구조정보를 얻는 기법들 중에서 고분해능 투과전자 현미경 기법은 원자간 간격 수준의 해상력으로 물질의 구조정보를 제공하는 장점을 가지고 있다(그림 5). 따라서 복잡하거나 인위적 구조, 결정 결함, 석출물 등등을 원자수준에서 연구할 수 있게 되었다. 가까운 장래에는 재료연구의 비중이 재료설

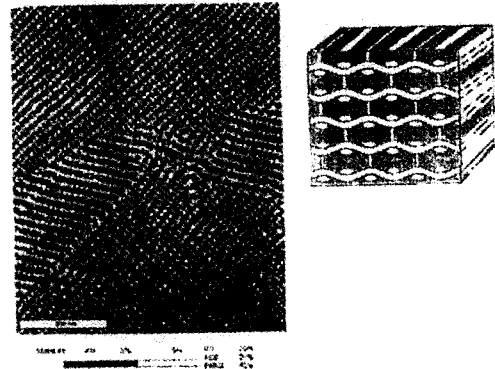


그림 5. Transmission electron microscope (TEM) image of a triblock copolymer polystyrene-polyethylbutene-polymethylmethacrylate.⁹

계로, 마이크로구조체가 나노구조체로 점차 진보하면 서브옹그스트롬 수준에서 정량적 구조정보를 제공할 수 있는 초고분해능 기술이 필수적인 것이다. 투과전자 현미경에서 여러 각도에서 투시되어 얻어진 정보를 조합하면 3차원 구조정보를 얻을 수 있다. 예를 들어, 실리콘은 0.1 nm의 해상력이면 7개의 정대축에서 결정을 원자단위에서 볼 수 있다.

최근 기술의 놀라운 발전으로 약 0.1 nm 해상력이 가능하게 되었으며, 어떤 원자배열도 직접 볼 수 있게 된 세상이 곧 열린다. 그러나, 아직도 원자확대상의 정량적 해석문제에 의해 이 기술의 역할이 제한을 받고 있다. 예를 들어, 전자모사상을 사용하기 위해서는 많은 선험적 지식이 필요하고, 이로 인해 고분해능 기술이 다른 기술에 의해 영향을 받는다. 이러한 상황은 X-선 회절이 매우 유용하다고 인정되었어도 초기에는 해석법이 부족하여 응용이 제한받은 것과 같다. 최근의 발전으로 고분해능 전자상으로 부터 물체의 구조를 복원할 수 있게 되었으며, 따라서 이 기술은 더욱 강력해지고 독립적이게 되었다.

기기적 관점에서 고분해능 전자현미경에 대해 생각해 보자. 전자현미경의 해상 능력은 대물렌즈의 폴피스 디자인에 아주 지배되는 데, 고분해능 목적의 폴피스는 구경이 작고 또한 폴피스 상하단의 간격이 매우 작다. 따라서 시편의 경사각이 상대적으로 작다. 그러나 일반적으로 재료분석을 위하여는 고니오미터 샘플 스테이지는 필수적인데, 최대 경사각과 해상력간에 절충이 필요하다. 낮은 경사각에서는 적절한 결정방향을 찾는 데 많은 노력이 요구될 수 있다. 대개 분석 투과전자 현미경은 최대 경사각

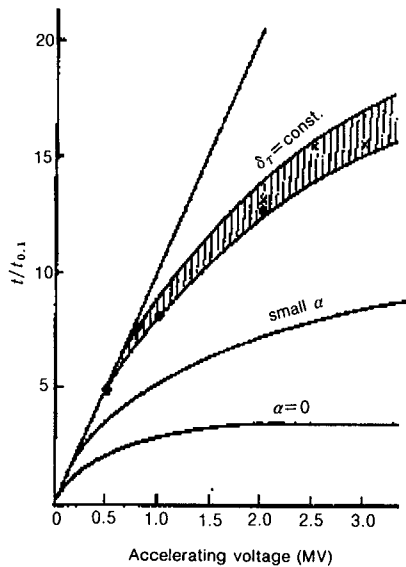


그림 6. Voltage dependence of the maximum observable thickness of specimens. The maximum observable thickness at each voltage (t) is normalized against 100 kV ($t_{0.1}$).

이 45~60도이며, 고분해능 현미경은 20~30도이다. 더 높은 가속전압의 현미경은 고해상도를 유지하면서 경사각을 크게 설계할 수 있다. 샘플을 인입하는 고니오미터 스테이지는 톱엔트리와 사이드엔트리 두가지 방식이 있는데, 최근의 사이드 엔트리 스테이지는 기계적 안정도와 해상도 측면에서 톱엔트리와 같은 수준을 달성하였으므로, 최근에는 톱엔트리는 사용되지 않고 있다. 사이드 엔트리 스테이지는 적절한 홀더를 구비하면 냉각실험, 가열실험, 인장실험, 고경사각 실험 등을 할 수 있는 장점이 있다.⁸

투과전자 현미경 본체 하단부에 CCD 혹은 TV 카메라를 부착하면 고분해능 영상을 관찰하기가 매우 편리하고, 장비의 광학축 정렬작업이 더 효율적이며, 컴퓨터 및 소프트웨어적으로 이미지를 디지털화 하여 저장하기도 하고 실시간 영상분석 및 해석을 할 수 있다. 최근의 Slow Scan 혹은 Multi Scan CCD 카메라는 사진필름보다 더 나은 감도, 전자량 직선성, 뛰어난 해상도를 제공할 뿐만 아니라 초당 10프레임 혹은 그 이상의 실시간 동영상을 디지털로 표출할 수 있다.

고분해능 관찰작업을 하기 위해서는 먼저 중요한 광학적 파라미터를 결정하여 나중에 전자모사(simu-

lation)와 영상 재구축(reconstruction) 작업에 사용하도록 한다. 0.2 nm 이상의 해상력을 구현하기 위해서는 표준적인 수치보정방법으로 충분하지 않다. 비정질 박막에 대해 푸리에 변환작업으로 렌즈의 비초점값, 구면수차계수를 측정하여야 한다. 이러한 작업을 예전에는 광학벤치에서 고분해능상 필름에 대해 광학회절실험으로 수행하였지만, 근년에는 고속 컴퓨터와 CCD 카메라 그리고 온라인 영상처리 프로그램으로 작업하는 추세이다. 극히 최근에 알려진 사실은, 이전에는 생각하지 않았던 3차 비점수차(third-order astigmatism)가 초고분해능 영역에서는 매우 크게 작용을 하며 이를 보정해주어야만 한다. 이 3차 비점수차는 광학회절에서는 검출되지 않는다. 실제적으로 고분해능 작업을 위해서는 장비의 기계적 안정성이 매우 요구되며, 통상 수 초 동안에 시료가 미끌어지지 않아야 한다. 즉, 0.2 nm 해상력을 얻기 위해서는 시료움직임이 0.2 nm/초보다 훨씬 작아야 한다. 고분해능 영상정보가 관찰자에게 전달되기 위해서는 현미경 본체는 물론이고, 관찰대상물체 및 영상기록매체가 충분히 만족스러워야 하는 데, 이 부분에 대해서는 언급하지 않겠다.

8. 고전압 투과전자 현미경학(High Voltage Transmission Electron Microscopy: HV-TEM)

가속전압이 500 kV~3 MV인 투과전자 현미경을 말하며, 1965년에 500 kV이 처음 만들어진 이후 전세계에 약 60대가 건설되었으나, 현재 사용중인 것은 20대 정도이다. 고전압 현미경은 금속재료의 결함을 더 정확히 이해하고 두께에 따른 영향을 최소화하여 박편이 아니라 bulk 상태에서의 결함과 결함의 거동을 이해하고자 하는 노력에서 출발하였다. 즉, 마이크론 단위의 두께에 대해 시료를 조사해야 하는 데 100 kV 가속전압으로는 불가능하며 최소한 500 kV는 필요하였다(그림 6). 가속전압을 올리면 현미경적으로는 다음의 이점들을 얻게 된다. a) 전자 파장이 짧아지며 구면수차 및 색수차가 작아진다. b) TEM 관찰중의 시료오염이 감소한다. c) 생체와 고분자 시료는 전자빔 손상이 감소한다. d) 관찰중의 시료온도가 감소한다. e) 다중빔을 더 강하게 여기시킨다. f) 결정의 구조인자를 더 쉽게 측정할 수 있다. g) 재료의 전자빔 손상을 더 정확히 조사할 수 있다. 이 HVTEM의 응용분야는 두꺼운 시료의 관찰, in

situ 변형 실험, in situ 반응 실험, 고에너지 전자 및 이온빔 조사 실험, 초고분해능 현미경 제작 실험 등이다.¹⁰ 시료실이 상당히 크기 때문에 작은 micro-laboratory로서의 기능을 가지는 데, 소위 environmental cell 구성을 하면 철의 수소취성, 금속의 산화 과정을 볼 수 있고, 또한 젖은 생체시료나 살아 있는 미생물도 관찰할 수 있다. 최근의 중요한 연구 분야는 고에너지 전자빔에 의한 비정질화 혹은 외부 원자주입의 방법으로 비평형상을 만들어 새로운 특성을 갖도록 하는 연구이다. 미세단층분석으로 고분해능 3차원구조 입체구조 영상화기술의 개발도 진행되고 있다.

9. 저에너지 전자현미경학 (Low Energy Electron Microscopy: LEEM)

LEEM은 표면영상법인데, 0~200 eV의 낮은 에너지를 가진 느린 전자들이 시편표면에 수직으로 입사하여 탄성적으로 반사된 전자들을 이용하여 표면 형상을 만든다. 이것은 모든 재료들은 낮은 에너지에서 높은 후방산란 지름넓이(cross-section)를 가진 것에 기초한다. LEEM은 특히 금속 및 반도체 단결정의 표면반응과 표면상태를 보는 데 유용하다(그림 7). 또한 이 기술은 거울 전자현미경학(Mirror Electron Microscopy)이나 광전자 현미경학(Photoemission Electron Microscopy)과 같은 표면영상기법들과 쉽게 결합할 수 있다. 표면공간분해능은 시편에 따라서 1-10 nm이며, 깊이분해능은 수옹그스트롬 혹은 그 이하이다. LEEM 기술은 표면의 정보를 제공하는 데 매우 효과가 있지만, 아직 연구나 보급은 매우 제한적이고 초보단계이다.¹

10. 전자에너지손실분광 영상법(Electron Energy Loss Spectroscopy Imaging: EELS)

전자에너지손실분광학(Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)은 단파장 입사 전자빔이 시편에 전달하는 분광분포를 측정한다. 여기에는 두가지 방법이 있다. 하나는 저에너지 전자빔이 고체표면에서 반사되는 구성이고, 다른 하나는 고에너지 전자빔이 통과하거나 표면을 따라 저각으로 입사하는 구성이다(그림 8). 전자는 모노크로메터를 이용

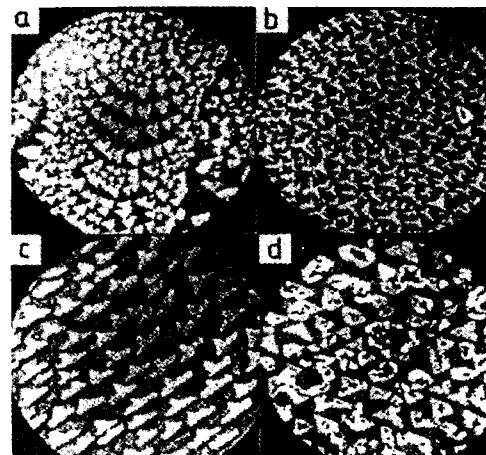


그림 7. LEEM image (at 3 eV) showing nucleation and growth of two-dimensional nitride with an (8x8) structure on Si(111) by reaction with ammonia at 1150 K.

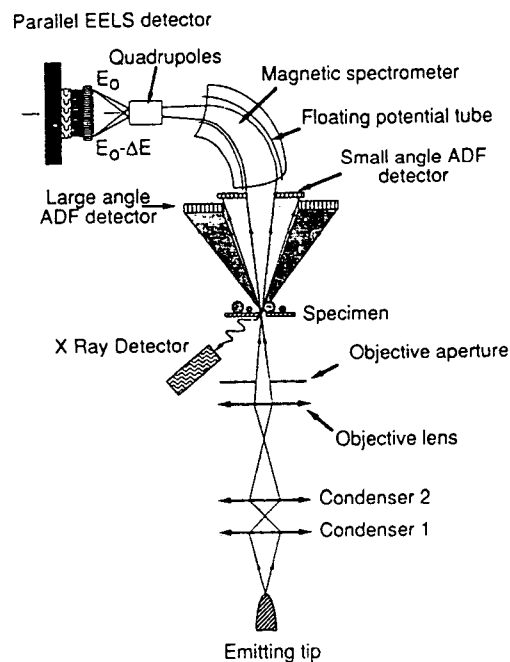


그림 8. Typical configuration of STEM+EELS for point and scanning analysis.

하여 meV~eV 범위의 진동스펙트럼(적외선에 해당)을 측정한다. 후자는 투과전자 현미경에 사용하는 것으로, eV~keV 범위의 비탄성 산란과정에 따른 전자의 여기현상을 측정하는 전자상태 분광학이

다. 낮은 에너지 영역(1~50 eV)은 valence 및 conduction 전자들의 천이에 관계가 있고, 큰 에너지 영역(50 eV~수 keV)은 원자내부의 전자천이에 의한 것이다.¹¹

EELS는 원소 및 전자구조 식별능력으로 인해 분석전자 현미경의 필수 구성이 되어가고 있으며, 나노미터이하 수준의 공간분해능을 제공할 수 있다. 전자에너지손실 분광기법으로 TEM의 영상과 회절은 정량성이 확보되고 있다.

11. 주사전자 현미경학 (Scanning Electron Microscopy: SEM)

SEM은 모든 전자빔 분석기기 중에서 가장 많이 이용되고 있다. 이처럼 많이 활용되는 이유는 탁월한 공간 해상력 뿐만 아니라, 다양한 관찰모드로 풍부한 정보를 제공하며, 쉽게 조작하여 데이터를 내고 결과를 직관적으로 쉽게 해석할 수 있으며, 시편 제작도 비교적 간단하기 때문이다. SEM은 일반 광학현미경만큼 쉽게 영상정보를 제공하며, 한편 주사터널링 현미경(Scanning Tunneling)이나 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope)과 상호보완적인 기능을 가진다. 공간분해능도 극단적인 경우에는 0.5 nm에 근접할 정도로 매우 우수하고, 한편으로는 8 inch 크기의 웨이퍼도 관찰할 수 있다.

Von Ardenne(1938)은 최초로 SEM 원리를 실험하였는데, 투과전자 현미경에 스캔 코일을 삽입하여, 주사된 투과전자빔을 사진원판에 동기화 방식으로 기록하는 방법이었다. 반면, Zworykin(1942)은 CRT와 2차전자검출기를 사용하여 오늘날의 SEM과 거의 같은 형태로 만들었고, 당시 5 nm의 해상력을 실현하였다. 최초의 상용 SEM은 1965년 Stereoscan이라는 모델명으로 출시되었으며, Oatley의 기여가 컸다.

SEM은 매핑(mapping)에 의해 영상을 구현한다. 즉, 전자빔이 시료위를 주사하여 탐침하고, 이때 입사전자빔의 자극에 의해 방출되는 전자를 검출하고 증폭하여, 입사전자빔의 주사에 1:1 위치로 대응하여 밝기의 강약으로 CRT 화면에 2차원 면으로 영상을 만든다. SEM의 배율은 시료위에서 주사되는 전자빔의 주사면적(AxA)과 CRT 모니터 크기(BxB)의 비(=B/A)이다. 즉, 주사면적을 바꾸면 배율을 조절할 수 있다. 그러나, 최대 해상력은 주사

비가 아니라 입사전자빔의 크기에 크게 영향을 받는다. 또한 얻고자 하는 정보에 따라서 공간분해능은 달라지게 되는 데, 2차전자 영상은 나노미터 수준이지만 반사전자, EBIC, CL 등의 영상은 마이크로미터 수준이다. 따라서 SEM의 해상력은 여러 요인에 좌우된다. 과거에는 SEM의 성능이 전자총의 밝기, 렌즈의 질, 기타 기기 파라미터에 의해 지배를 받았지만, 최근에는 전계방출형 전자총의 확산과 삼입렌즈(Immersion lens)의 채용으로 장비 자체보다는 본질적인 전자빔과 시료간의 상호효과가 제한 요인이다.

SEM은 다양한 영상정보를 제공할 수 있다. 반사 전자를 이용한 Z-contrast 영상으로 시료내 원자번호의 차이에 따른 성분지도를 얻을 수 있고, 자성물질에 대해서는 로렌츠 효과로 자기장 콘트라스트(magnetic contrast)로 magnetic domain을 관찰할 수 있다. 또한 전자 채널링 콘트라스트로 인해 결정물질의 electron channeling pattern을 얻어 결정의 방위를 알 수 있다. EBIC(Electron Beam Induced Current/Conductivity) 영상법은 반도체와 집적소자의 분석에 주로 이용되고 있는데, 이는 입사전자빔에 의해서 반도체 내부의 전자-홀 평형상태를 파괴하여 새로운 전자-홀 쌍의 생성에 따른 전기전도도의 증가를 검출하여 소자내부의 형상을 보는 방법이다. CL(Cathodoluminescence) 영상법은 전자빔을 시료에 쬐면 원자내 양자역학적 에너지 준위간에 전자천이의 결과로 빛이 생성되며, 이를 스펙트럼 및 영상화하는 것이다(그림 9). 이 CL법은 시료내부의 불순물의 분포, 결합의 위치 및 형태 파악에 특히 유용하며 점차 이용이 확대되고 있다.¹²

12. 주사투과전자 현미경학(Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)

STEM은 TEM과 SEM의 기기적 특성을 융합한 형태이다. 즉, 미세한 전자빔을 주사 형태로 시편을 투과시켜 확대영상을 얻는다. 전자탐침은 수렴적(convergent)이며 수렴각은 현미경 분해능을 결정하는 탐침의 최소크기에 반비례한다. 시편을 통과후에는 어느 면에서든지 수렴빔 전자회절 패턴이 형성된다(결정시료의 경우). 이 회절패턴의 일부분을 검출기로 포집하여 CRT 화면으로 2차원 영상을 만든다. 회절패턴의 중심빔만을 검출하면 평시야상이 얻어지고, 중심빔 이외의 다른 부분의 산란전자들을

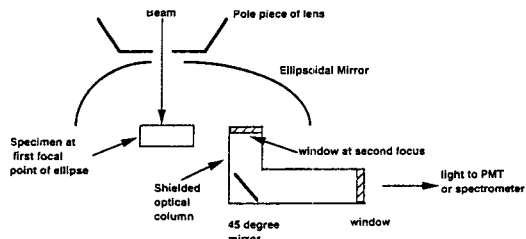


그림 9. Schematic of cathodoluminescence (CL) in scanning electron microscope (SEM).

검출하면 암시야상을 만든다.

고분해능 STEM의 구현을 위해서는 전계방출형 전자총이 필요한데, 이는 수 나노미터 크기의 매우 작은 전자탐침으로 충분한 신호를 얻어야 하기 때문이다. 이와 같이 작고 밝은 전자탐침을 사용하는 덕분에 초미세입자나 재료간의 지면의 분석에 매우 뛰어난 특성을 가진다. STEM 기술은 나노과학의 도래와 더불어 그 중요성이 매우 인식되고 있으며, 기술적 최근 진보는 원자분해능을 넘고 있다. 다만 전문적인 STEM 장비를 제작하는 회사(VG Microscope)가 더 이상 존재하지 않는 것이 매우 아쉽지만, 기존의 TEM 제조회사들은 최근 FE-TEM에 우수한 성능의 STEM 영상장치를 부가하여 제작하고 있다.

원자번호에 매우 민감한 HAADF(High Angle Annular Dark Field) Z-contrast 영상기법은, 고분해능 전자현미경 영상기법이 시료의 두께, 초점값 등에 의해 영상이 바뀌고 또한 해석이 난해하여 시물레이션을 병행하여야 하는 데 반해서, 비탄성충돌 전자를 포집하여 원자배열 구조모델과 일치하는 고분해능 영상을 제공하기 때문에 해석이 매우 용이하다.¹³ STEM에서의 나노회절패턴은 1 nm 정도로 작은 부위에 대해서 얻을 수 있다. 또한 전자총에 근접하여 정전기적 바이프리즈(biprism)을 설치하여 전자 홀로그래피 실험을 할 수 있다.¹⁴ 또한 EELS, EDS 등의 장치를 부착함으로써 국소부위에 대한 원소조성, 화학결합상태 등을 STEM 영상과 동시에 얻을 수 있고, 또한 시료에 대한 고분해능 화학적 지도를 만들 수 있다(그림 8).

13. 주사탐침 현미경학 (Scanning Probe Microscopy: SPM)

1981년 Binning와 Rohrer 등의 성공적인 실험

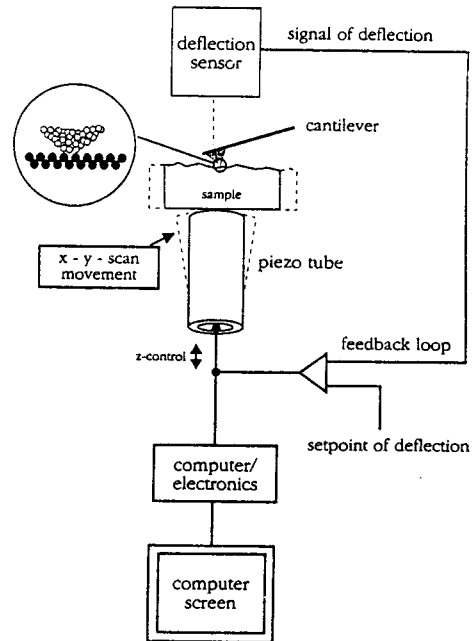


그림 10. Schematic of a typical scanning force microscope in the constant force imaging mode.

이후로 STM(Scanning Tunneling Microscopy)은 물질의 표면과 계면을 분석하는 매우 강력한 수단으로 자리잡았다. 또한 STM처럼 미세탐침을 사용하여 물질표면을 측정, 관찰, 분석하는 여러 방법(통칭하여, SPM)이 개발되었는데, AFM(Atomic Force Microscopy)은 1986년 Binning와 Gerber 등에 의해서 발명되었고 오늘날 고분자 분석에도 다양하게 응용되고 있다.¹⁵

STM은 시료와 탐침간의 거리가 매우 근접했을 때 시료와 탐침 사이의 전자 터널링(electron tunneling) 현상을 미세전류로 포착하고, probe 혹은 시료를 2차원적으로 주사하여 시료표면을 형상화한다. AFM은 잘 휘는 지렛대(cantilever) 끝에 달려 있는 탐침이 시료표면에 근접했을 때 생기는 원자간 힘 즉, 인력과 척력에 의해 지렛대가 휘는 정도를 레이저의 굴절로 포착하고 이를 표면정보로 변환한다(그림 10). 이러한 SPM 현미경 기술은 X,Y 분해능뿐만 아니라 특히 Z(높이) 분해능이 매우 좋다. STM은 시료가 전도성이 있어야 하나, AFM은 부도체에 대해서도 좋은 결과를 얻는다.

AFM 연구는 고분자물질 즉, engineering plastics, paints, coating, rubber, fibers, liquid crystals 등의 형태, 초미세조직, 분자배향 등을 시각화

하여 파악하는 것이 초기의 목표였다 . 최근에는 고분자재료에 대한 AFM 응용기술이 크게 확대되어, 표면형태와 나노구조를 고분해능으로 읽는 것뿐만 아니라 대상의 물질의 미세지역적 물성과 복합물질에서 표면성분의 지도작성(compositional mapping)이 가능하게 되었다.

14. 결 론

재료의 미세구조를 확대하는 현미경 기술은 매우 다양하며, 기술에 따라서는 2차원 및 3차원의 형태, 구조, 조성 그리고 특성에 관한 정보를 원자분해능 수준까지 얻을 수 있게 되었다. 얻고자 하는 정보에 따라서 필요한 현미경 방법을 선택하면 되지만 아직도 여러 현미경적 기술은 일반 사용자나 연구실의 영역 바깥에서 기초연구의 단계에 있거나 너무 고가이거나 사용에 있어서 전문적인 능력을 요구한다. 그러나 21세기의 나노시대의 도래와 더불어 현미경적인 나노분석기술의 확대 보급은 필연적인 것이다.

참 고 문 헌

1. S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, and G. van Tendeloo(Eds.), "Handbook of Microscopy", VCH, Weinheim, 1997.
2. G. J. Rosasco, "Raman Microprobe Spectroscopy", in "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", eds. by R. J. H. Clark and R. E. Hester, vol. 7, Heyden & Son, London, 1980.
3. R. G. Messerschmidt and M. A. Harthcock(Eds.), "Infrared Microspectroscopy: Theory and Applications", M. Dekker, NY, 1988.
4. T. Wilson, "Confocal Microscopy", Academic Press, London, 1990.
5. D. Pohl and D. Courjon(Eds.), "Near Field Optics", NATO Series E: Applied Sciences, vol. 242, Kluwer, Dordrecht, 1993.
6. G. Schmahl and D. Rudolph(Eds.), "X-ray Microscopy", Springer, Berlin, 1984.
7. G. A. D. Briggs, "Acoustic Microscopy", Clarendon Press, Oxford, 1992.
8. D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press, New York, 1996.
9. U. Krappe, R. Stadler, and I. G. Voigt-Martin, *Macromolecules*, **28**, 4558 (1995).
10. T. Imura and H. Fujita(Eds.), "High Voltage Electron Microscopy", 8th ICEM, Kyoto, 1986.
11. R. F. Egerton, "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope", Plenum Press, New York, 1986.
12. D. E. Newbury, D. C. Joy, P. Echlin, and C.E. Fiori, "Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", Plenum Press, New York, 1986.
13. S. J. Pennycook and P. D. Nellist, "Z-contrast Scanning Transmission Electron Microscopy", in "Impact of Electron and Scanning Probe Microscopy on Materials Research", eds. by D.G. Rickerby et al., p. 161, Kluwer Academic Pub., 1999.
14. A. Tonomura, "Electron Holography", Springer Series in Optical Sciences, vol. 70, Springer, Berlin, 1999.
15. D. A. Bonnell, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications", John Wiley and Sons, New York, 2000.