

# 국가적 대형장비인 HVEM의 세라믹분야 활용

글 \_ 김윤중 || 한국기초과학지원연구원  
y.jkim@kbsi.re.kr

## 1. 서 론

2003년 말 대덕연구단지의 한국기초과학지원연구원 (기초연, KBSI)에 설치되어 2004년 4월부터 국가적 공동 이용시설로 운영을 시작한 초고전압 투과전자현미경 (Ultra-High Voltage Transmission Electron Microscope; 약칭으로 HVEM)은 2년간의 1단계 운영을 마치고 현재 3년간의 2단계 운영을 수행하고 있다(Fig. 1). 초기 운영은 장비의 안정화와 이용자의 확산에 중점을 두었다. 즉, 전문 인력의 체계적인 유지보수를 통해 최상의 조건에서 장비가 운행될 수 있도록 하였으며 분기별 운영을 통해 보다 많은 연구자가 장비를 이용할 수 있도록 노력하였다. 2단계 운영은 국가 핵심과학기술분야의 지원을 활성화하는데 초점을 맞추고 있으며 특히 나노·바이오 융합 분야의 연구지원을 강화하고 있다.

KBSI-HVEM은 1,250 kV의 가속전압을 사용하며 0.12 nm의 영상분해능을 가진다. 또 시편을  $\pm 60^\circ$ 까지 기울일 수 있으며 경통 후단부에는 에너지 여과장치(HV-GIF)가 부착되어 있다. 그 밖의 특징으로는 전자현미경 경통 내에서 온도를 변화시키거나 시료를 인장시키면서 물질의 구조 변화를 역동적으로 관찰할 수 있는 다양한 시료지지대를 보유하고 있다. 그 동안 의생물 분야는 고투과력을 이용한 작업이나 고투과력과 고경사각 기능을 동시에 이용한 전자 토모그래피(Electron Tomography) 작업이 주류를 이룬 반면, 재료 분야는 고분해능과 고투과력이 동시에 필요한 작업이나 HVEM에 부착된 에너지 여과장치를 이용하여 화학분석을 함께 수행하는 작업이 주류를 이루었다. 기타 고에너지 전자빔 조사작업, 변형 시료지지대를 이용한 고온 및 저온에서의 물질의 상변화 연구 및 인장 시료지지대를 이용한 파괴 인성 연구도 수행되었다. 아래에 세라믹분야의 대표적 활용 예를 소개한다.

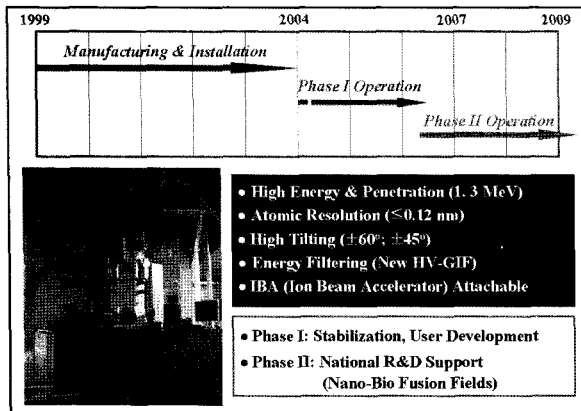


Fig. 1. Current status of the KBSI-HVEM operation.

## 2. HVEM의 세라믹분야 활용 예

21세기 들어 나노 과학기술이 급부상함에 따라 나노 세계를 직접 볼 수 있는 전자현미경의 중요성이 크게 높아졌다. 특히 전자빔을 1 nm 이하로 줄일 수 있고 영상분해능을 0.2 nm 수준으로 유지할 수 있는 전계방출형 TEM(Field Emission TEM: FE-TEM)은 고가이지만 활용성이 높기 때문에 국내 설치가 급격히 늘어나고 있다. 최근 들어 해외에서는 나노 과학기술의 연구개발을 위해

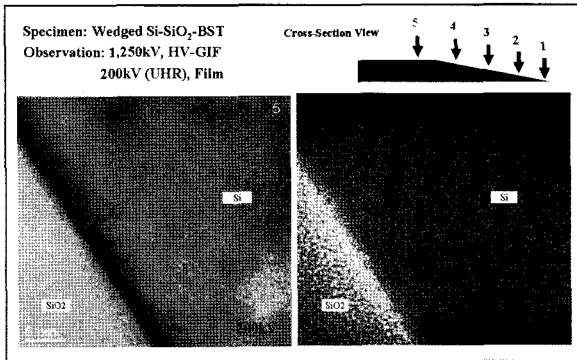


Fig. 2. Comparison of TEM images obtained by 200 kV HRTEM and 1,250 kV HVEM for the wedge-shaped specimen.

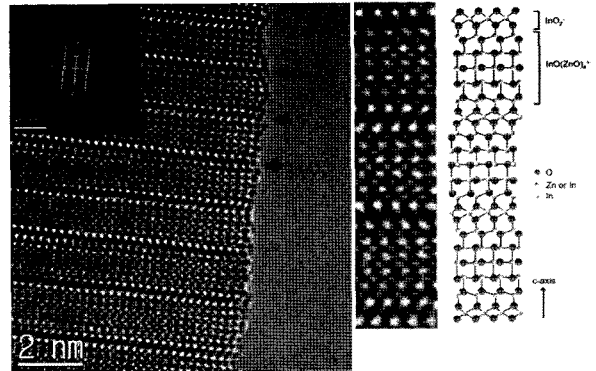


Fig. 3. HVEM image of  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$  nanowire (left) and a structure model derived from the image.

대물렌즈의 구면수차를 보정한 TEM(Cs-corrected TEM)이나 집속렌즈의 구면수차를 보정한 STEM(Cs-corrected STEM)이 크게 주목을 받고 있는데 200-300 kV의 가속 전압에서도 원자분해능(0.1 nm 수준)을 얻을 수 있다. 한편, 산소나 탄소 화합물이 주류를 이루고 있는 세라믹 소재의 원자분해능 관찰, 특히 원자들의 배열이 복잡한 계면구조의 관찰을 실현하기 위해서 미국, EU 및 일본에서는 초고분해능(0.05 nm 수준)의 TEM 개발도 활발히 이루어지고 있다.

그러나 일반 TEM으로 원자분해능을 얻기 위해서는 매우 얇은 시편두께(통상 10 nm 이하)가 요구되며 시편을 경사할 수 있는 범위도 제한되기 때문에 고분해능으로 3차원적인 정보를 추출하기는 어렵다. 고투과력과 고분해능을 동시에 가진 HVEM은 이런 점에서 큰 강점이 있는데 Fig. 2는 이러한 특성을 잘 보여주고 있다. 관찰 대상 시료는 FIB(Focused Ion Beam)를 이용하여 썰기 형태로 준비한 Si-SiO<sub>2</sub>-BST로 200 kV의 고분해능 TEM과 1,250 kV의 KBSI-HVEM을 이용하여 같은 영역을 촬영하였다(시편 단면도 참조). 시편의 두께가 얇은 지역에서는 고분해능 영상의 정밀분석을 수행하기 전에는 그 차이가 뚜렷하지 않으나 두께가 증가함에 따라 매우 뚜렷한 영상 차이를 쉽게 알 수 있다. Fig. 2에서 소개된 영역(≥70 nm 예측)은 200 kV에서는 고분해능 작업이 불가능하나 1,250 kV에서는 아직도 lattice fringe를 관찰할 수 있다.

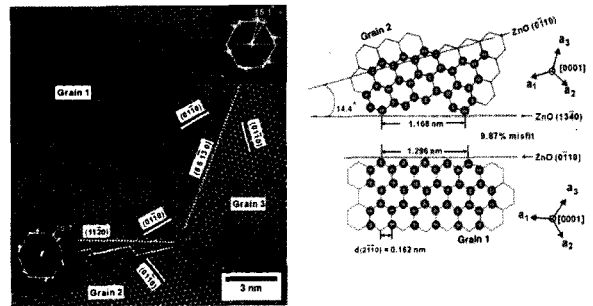


Fig. 4. HVEM image of annealed ZnO film around a triple junction (left) and a structure model derived from the image.

이러한 기능을 활용한 실제적인 연구 예로써 고려대학교 신소재화학과의 박정희 교수팀의 Sn이 도핑된  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$  나노 와이어의 HVEM 작업을 들 수 있다. 얇은 두께의 나노 와이어는 200-300 kV의 고분해능 TEM으로도 원자구조 해석이 어느 정도 가능하나 시료의 두께가 두꺼워지면 점점 어려워진다. 그러나, HVEM의 원자분해능과 고투과력 기능을 이용하면 수십 nm 두께의 시료에서도 원자구조의 해석이 가능한 영상을 얻을 수 있다. Fig. 3의 나노 와이어는 일정한 주기(약 1.65 nm)의 초격자구조(superlattice structure)를 보여주는데 화학분석(EELS) 및 화상분석 작업 결과 그림에서 띠를 이루는 부분은  $\text{InO}_2$ 로 이루어져 있고 그 사이는  $\text{InO}(\text{ZnO})_4$ 로 이루어졌음이 밝혀졌다. 이러한 초격자구조의 주기는 나노 와이어의 생성 온도에 따라 변화하였다.

KASIT 신소재공학과와 이정용 교수팀은 light-emitting diode, laser diode 및 solar cell 등과 같은 광전자소자에 응용되고 있는 ZnO를 연구하고 있는데 ZnO film의 광학적 특성은 입계 면에서의 미세구조의 특성에 큰 영향을 받기 때문에 소자의 광전자 효율을 높이기 위해서는 원자수준에서 미세구조 변화의 관찰 및 연구가 필수적이라 할 수 있겠다. 본 연구팀은 KBSI-HVEM의 고투과력 및 고분해능을 이용하여 ZnO film의 입계면(삼중점) 원자배열의 변화를 관찰하여 열처리에 의한 미세구조의 특성을 규명하였다(Fig. 4). 입계면은 원자들의 배열이 불규칙하고 열, 압력 등 외부 환경변화에 따른 구조변화가 크기 때문에 일반 TEM으로 접근이 어려운 영역 중 하나이다. 고분해능을 유지하면서도  $\pm 60^\circ$ 까지 시편을 기울일 수 있는 KBSI-HVEM은 이러한 계면구조의 연구에 적합하다.

연세대학교 화학과의 천진우 교수팀은 열역학적 및 동역학적 조건을 조절함으로써 나노 입자의 크기, 형태, 결정구조를 임의로 조절하고 이들을 3차원적으로 배열하여 기능성 소재를 개발하는 연구를 수행하고 있는데 최근에는 약 100조 개의 자성 나노 입자를  $1\text{mm}^3$ 에 집적한 3차원 네트워크 나노-초격자구조(nano-superlattice structure)를 개발하였다. 3차원 네트워크 형성에 사용된 나노 입자는 코발트(8 nm)와 산화철(18 nm)이며, 이들 나노

입자 간의 화학 반응을 유도하여, 새로운 핵-껍질(core-shell) 형태의 구조를 형성시킨 결과 전보다 약 25배 정도로 증폭된 자기적 성질을 나타내었다<sup>3,5)</sup>. 본 연구팀은 HVEM의 부속 장비인 에너지 여과장치를 활용하여 nm 수준의 원소 분석을 수행함으로써 이들 나노 구조체의 반응현상을 규명하였다. Fig. 5의 왼쪽 상단의 자료는 이러한 입자( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ )의 명시아상을, 왼쪽 하단의 자료는 전자에너지손실분광도(EELS)를 보여주고 있다. 오른쪽 자료는 Fe와 Co 피크를 이용한 화학분포도(chemical mapping)로 나노 입자가 핵-껍질 구조를 가지고 있음이 판명되었는데, 이러한 작업은 일반 TEM으로는 투과력과 에너지 분해능의 제한으로 수행이 거의 불가능하다.

### 3. HVEM을 이용한 핵심 분석기법 개발

HVEM 설치 초기부터 기초연에서는 나노와 바이오 연구에 필요하다고 예측되는 핵심 분석기법을 꾸준히 개발하여 왔다. 그 중에서도 두꺼운 시료의 삼차원 구조를 밝히는 전자 토모그래피(Electron Tomography), X-선 결정학으로는 구조분석이 어려운 나노-크기 소재의 원자 구조를 정량 분석하는 전자결정학(Electron Crystallography) 및 HVEM의 고투과력과 에너지 분해능을 이용하여 나노 영역의 화학적 특성을 분석하는 전자

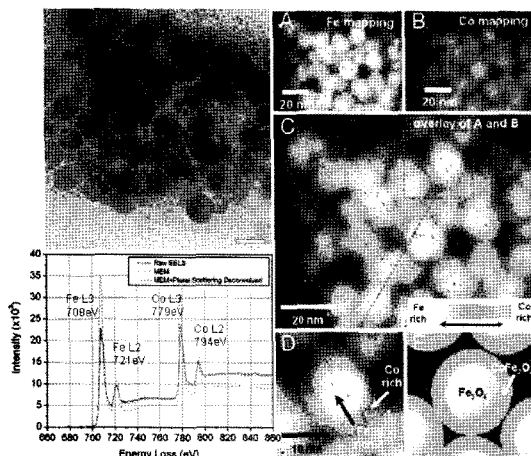


Fig. 5. Chemical mapping of core-shell type  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles using HVEM and HV-GIF.

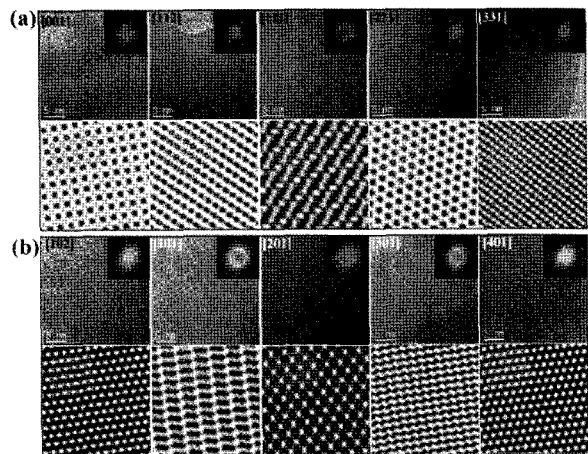


Fig. 6. Tilt series of HRTEM/HVEM images along the zone axes of  $\text{CaMoO}_4$ : (a)  $[001] \rightarrow [100]$ , (b)  $[110] \rightarrow [100]$ .

분광학(Electron Spectroscopy) 기법의 개발에 역점을 두었으며, 2006년에는 바이오 물질의 연구에 필수적인 저온 EM법(Cryo-EM)을 집중적으로 개발하였다.

Fig. 6은 구조가 밝혀지지 않은 CaMoO4를 전자결정학을 이용하여 분석한 예를 보여주는데 초기 단계에서 전자회절도형을 이용하여 얻은 구조 자료는 나중에 얻은 X-선 결정학 자료와 비교하였을 때 Ca와 Mo의 원자 위치는 높은 신뢰도를 보인 반면 산소 위치는 낮은 신뢰도를 보였다. 이것은 사전에 예측된 현상으로 X-선 회절에 비해 전자 회절은 시료와의 상호작용이 매우 강해 단순 회절보다 복합 회절이 쉽게 일어나기 때문에 회절 강도의 정량화 작업이 어려우며 경원소일 경우에는 그 영향이 더욱 크다. 반면 작업의 특성상 시편의 얇은 부분에서 얻게 되는 고분해능 영상은 복합 회절에 의한 영향이 전자회절 자료에 비해 적을 뿐만 아니라 회절 자료에는 없는 위상 정보까지 포함하고 있기 때문에 경원소의 위치를 결정하는데 유리하리라 예측되었다. 약 20개의 방향에서 얻은 고분해능 영상 자료와 결정학적 자료를 이용하여 CaMoO4의 원자 좌표를 다시 구한 결과 산소 위치의 신뢰도가 크게 향상됨을 알 수 있었다<sup>6)</sup>.

2006년 중반부터 시작한 KBSI-HVEM의 2단계 운영 목표인 국가 핵심과학기술분야의 지원강화를 위하여 지금까지 개별적으로 추진해 왔던 분석법 개발을 Cryo-EM을 중심으로 융합하는 방향으로 나아가고 있다(Fig. 7). 특히, Cryo-EM과 Electron Tomography 기법을 융합한 Cryo Electron Tomography 기법의 개발에 중점을 두고 있다. 이를 위해 High Pressure Freezer, Quick Freezer, Freeze Fracture와 같이 Cryo-EM을 수행하는데 필수적인 시편 준비장비의 도입을 지속적으로 추진하였다(Fig. 8).

2007년에는 별개의 과제를 통해 “나노·바이오 융합 소재의 EM 분석법 개발”을 수행하기 시작하였다. 즉, 다양한 형태의 나노콘테이너에 들어있는 바이오 물질을 고분해능으로 관찰하는 기법을 개발하는 것인데 새로운 분석기법의 개발과 함께 시편준비법과 장비개발을 병행함으로써 국내의 해당 분야 연구자에게 세계 최고의 EM 분석 환경을 제공하는 것을 목표로 하고 있다. 이를 위한 방안의 하나로 2006년부터 국제공동연구를 통해 수행해

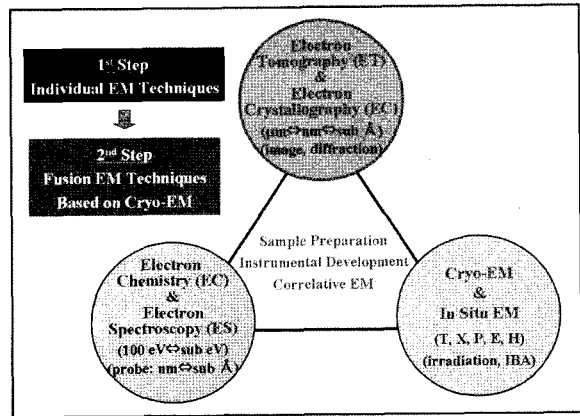


Fig. 7. Core EM techniques developed in KBSI mainly by using HVEM.

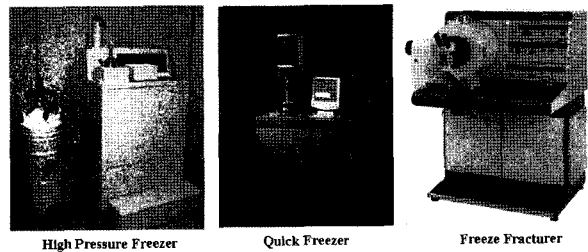


Fig. 8. Sample preparation facilities for Cryo-EM installed in KBSI.

왔던 Phase Plate<sup>7)</sup>의 성능을 발전시켜 명암대비는 물론 분해능의 향상까지 달성할 수 있는 새로운 제품의 개발을 추진하고 있다. 한편 바이오 시료의 원형 보존을 위하여 포매 물질로 사용되는 비정질 얼음에 대한 근본적인 연구도 수행하고 있는데 다양한 얼음상의 구조, 물성 및 상전이 현상을 파악하여 궁극적으로는 Cryo-EM에 가장 적합한 얼음을 제조하는데 그 목적이 있다.

#### 4. 결론

2003년말 대덕의 한국기초과학지원연구원에 설치되어 2004년 4월부터 정상운동을 시작한 초고전압 투과전자현미경(HVEM)은 만 2년간의 1단계 운영을 성공적으로 마치고 현재 2단계 운영을 진행하고 있다. 국내에 처음 설치된 장비이기 때문에 1단계 운영에서는 이용자 확보 및 육성에 중점을 두었는데 그 결과 다양한 분야에서 총

150개의 과제를 수행하였고 2005년부터는 우수한 연구 결과도 산출되기 시작하였다. 2단계 운영에서는 장비가 가진 성능을 극대화하고 개발된 분석기법을 효과적으로 활용함으로써 선진 연구자들에게 능동적인 연구지원을 하는 한편, 나노-바이오 융합 분야 등 새로운 분야의 연구개발에 요구되는 선도적인 분석기법을 개발하고 있다. 또한 국내외의 전문가들과의 공동연구를 더욱 활성화하고 있으며 KBSI-HVEM의 특성을 이용하여 물-얼음의 구조와 상전이 현상처럼 원천적인 연구 분야의 자체연구도 수행하고 있다. 세라믹 분야는 고분해능과 고투과력이 동시에 요구되는 전자현미경 작업이 많기 때문에 KBSI-HVEM의 특성을 잘 살릴 수 있는 연구 분야라고 사료된다. 관련 연구자들의 활발한 장비이용과 공동연구를 기대한다.

### 참고문헌

1. C. W. Na, S. Y. Bae and J. H. Park, "Short-period Superlattice Structure of Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$  and  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$  Nanowires," *J. Phys. Chem., B* 109, 12785-12790 (2005).
2. J. W. Shin, J. Y. Lee, Y. S. No, T. W. Kim and W. .K Choi, "Atomic Arrangement Variations of [0001]-tilt Grain Boundaries in ZnO Thin Films Grown on p-Si Substrates due to Thermal Treatment," *Appl. Phys. Lett.*, 90, 181907 (2007).
3. Y. W. Jun, J. H. Lee, J. S. Choi and J. W. Cheon, "Symmetry-controlled Colloidal Nanocrystal: Nonhydrolytic Chemical Synthesis and Shape Determining Parameters," *J. Phys. Chem., B* 109, 14795-14806 (2005).
4. Y. W. Jun, J. S. Choi and J. W. Cheon, "Shape Control of Semiconductor and Metal Oxide Nanocrystals through Nonhydrolytic Colloidal Routes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 3414-3439 (2006).
5. J. W. Cheon, J. I. Park, J. S. Choi, Y. W. Jun, S. H. Kim, M. G. Kim, Y. M. Kim and Y. J. Kim, "Magnetic Superlattices and Their Nanoscale Phase Transition Effects," *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 103, 3023-3027 (2006).
6. J. K. Kim, J. H. Choi, J. M. Jeong, Y. M. Kim, J. P.. Kim, I. H. Suh and Y. J. Kim (2007) Electron Crystallography of  $\text{CaMoO}_4$  Using High Voltage Electron Microscopy," *B. Kor. Chem. Soc.*, 28, 391-396 (2007).
7. K. Nagayama, "Phase Contrast Enhancement with Phase Plates in Electron Microscopy," *Adv. Img. Elect. Phys.* 138, 69-146 (2005).

### ●● 김운중



- 1991년 미국 일리노이대학 재료공학과 박사
- 1993년 한국기초과학지원연구원 선임연구원
- 1999년 HVEM 설치운영사업 총괄책임자
- 2007년 한국기초과학지원연구원 전자현미경 연구부장