

TEM에 의한 고분자의 직접관찰

인 교 진 · 辻 正 樹

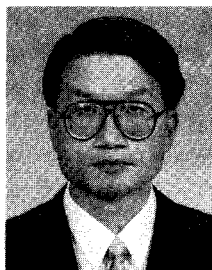
1. 서 론

어떤 재료의 구조나 물성을 연구할 때, 그 구조를 직접 관찰하여 상을 얻는 것은 매우 기본적으로 요구되며 또한 그것이 가능하다면 매우 이상적이다. 대개 작은 물질을 관찰하는 경우에는 현미경을 사용한다. 우리 눈으로 관찰할 수 없는 세포정도 크기의 작은 생물조직은 주로 광학현미경을 사용한다. 광학현미경이 갖고 있는 해상력의 한계인 분해능은 우리가 눈으로 볼 수 있는 가시광선의 파장($\lambda=400\sim700$ nm) 정도에 머무른다. 광학현미경으로는 원자나, 분자는 물론 비루스도 관찰이 불가능하다. 가시광선 대신에 전자선을 이용하고, 광학렌즈 대신에 전자렌즈를 이용하는 전자현미경을 사용하면, 분해능은 훨씬 높아져서 원자나 분자를 직접 관찰하는 것도 가능하다.

1957년에 Keller가¹ TEM을 이용하여 폴리에틸렌 단결정에 분자접힘 구조가 존재함을 최초로 지적인 뒤에 고분자 분야에도 TEM의 이용이 증대되었다. 고분자의 고분해능 관찰은 1968년에 폴리파라크실렌(PPX) β 형 단결정의 암시야상 관찰에서 1.8 nm의 격자상이 얻어진 것이 최초이다(그림 1 참고).² 그 후 poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA),³ poly(*p*-phenylene) (PPP),⁴ poly(*p*-phenylenebenzo bithiazole),⁵ poly(ether-ether-ketone) (PEEK),⁶ poly(*p*-phenylene sulfide) (PPS)⁷ 등과 같이 강직한 사슬(rigid chain)을 가진 고분자, i-PS,⁸ PE,⁹ 나일론-12¹⁰ poly(tetra-methyl *p*-silylphenylene siloxane),¹¹ 셀룰로오스¹² 등의 격자상(lattice image)과 PPX의 분자상(molecular image)¹³ 등이 보고되었다. 그러나, 현재에도 TEM의 주된 사용목

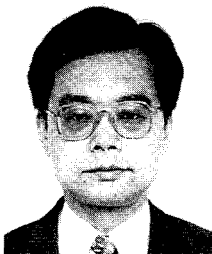
적은 저배율에서의 형태(morphology) 관찰이 주로 이루어지고 있으며, 원자나 분자상을 직접 얻은 예는 아직도 드물다고 할 수 있다.

가속전압이 100~200 kV 급의 보급형 투과전자현미경(TEM)도 0.2~0.3 nm 정도의 점분해능(시료에서 2개의 점으로 된 영역의 분간이 가능한 한계거리)을 갖고 있으며, 격자 분해능(결정성시료에서 투과파와 Bragg 회절파와의 간섭파가 이루는 평행한 줄무늬, 즉 격자상에



인교진

1980 한양대학교 공업화학과(학사)
1982 한양대학교 공업화학과(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)

Direct Observation of Polymer Molecules by High-Resolution TEM

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)

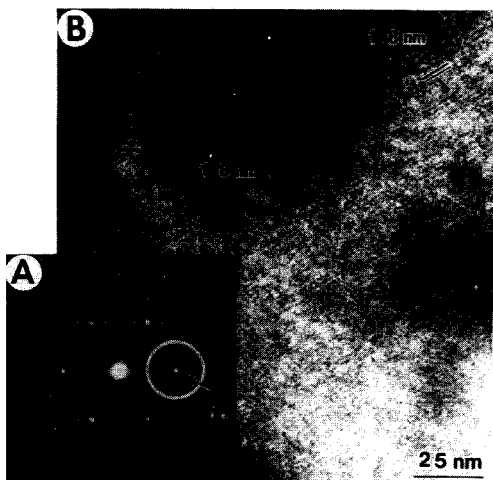


그림 1. PPX β -형 단결정의 400배 암시야상.² 그림의 왼쪽 밑 부분에 이 결정의 전자회절도를 나타내었다. 하얀색 원으로 암시야상을 얻는데 사용한 대물조리개의 위치를 표시하였다. 암시야상을 얻는데 기여한 강한 400 반사 주위에 4개의 약한 강한 반사가 있어서, 상에는 2 방향의 격자무늬가 나타났다.

서의 최소거리)은 0.14 nm가 가능하다고 한다. 가속전압이 1000 kV의 특수한 초고분해능 TEM에서는 점분해능이 0.12 nm이다.^{14,15} 이러한 TEM을 이용하여 얻은 고분해능 상을 기초로 하여 결정구조해석을 한 예가 다수 있다.¹⁶ 따라서 TEM 자신의 해상력에 대하여는 현재의 시판용으로도 충분하다고 할 수가 있다. 그러나, 고분자는 전자선 조사에 의한 방사선손상(radiation damage)을 받기가 쉬우며, 이것이 고분자에서의 고분해능 관찰을 불가능하게 하는 주된 원인이다. 최근에는 전자선손상 저감장치(minimum dose system; MDS)가¹⁷ 개발되어서 전자선 손상을 받기가 쉬운 시료인 경우에도 고분해능 화상의 관찰이 가능하게 되었다. 이 장치에서는 편향코일에 의해 전자빔을 구부려서 촬영하고 싶은 영역의 외측에서 초점을 맞춘 후 빔을 곧 원래의 경로로 옮겨서 촬영하는 방법을 이용한다. 즉, 중요한 시료 영역에는 촬영 이외의 경우에는 빔이 닿지 않게 하는 것이다.

여러 종류의 결정형(crystal system)이 혼재하는 시료의 경우, 통상의 X-선 회절법으로는 결정구조해석이 곤란하다. TEM을 사용하면 제한시야 전자회절과 상, 특히 고분해능 상을 병용하면 여러 결정형에 대하여도 각각 해석이 가능하다. 결정입자가 너무 작아서 X-선 회절법으로는 구조해석이 곤란한 경우에는, 전자선 투과가 가능할 정도로 시료가 얇으면 구조해석이 가능하다. 게다가 결정격자의 결합 등과 같은 국소적인 미세구조의 해석에는 TEM이 가장 우수하다고 할 수가 있다.¹⁸

본 기기분석 강좌에서는 고분해능 TEM에 의한 고분자 결정의 직접관찰에 있어서 고려해야 할 문제점들을 기

술하며, 저자(Tsuji)의 연구결과를 몇 가지 소개한다.

2. TEM의 상형성

TEM의 상형성 원리에 대하여는 전회의 본 강좌란에서 간단히 취급하였다.¹⁹ TEM의 콘트라스트는 진폭 콘트라스트와 위상 콘트라스트로 크게 나눌 수가 있다. 이 중에서 진폭 콘트라스트에는 mass-thickness 콘트라스트와 회절 콘트라스트가 있다. 회절 콘트라스트는 결정성 시료의 경우에 해당한다. 이 두 가지 콘트라스트는 모두 대물렌즈의 후방 초점면에 대물 조리개(objective aperture)를 삽입하여 시료에 의해 넓은 각도로 산란되는 전자선의 일부를 차단하여 얻어진다. 이 방법에는 원형의 대물 조리개를 광학축의 중심에 위치하게 하여 중심부근을 통과하는 전자선으로 상을 형성하는 명시야상(bright-field image)과, 어느 방향으로 산란 또는 회절하는 전자선만을 이용하여 상을 형성하는 암시야상(dark-field image)이 있다.

전자파는 시료의 정전 포텐셜의 공간주파수 분포에 따라서 산란이 되며, 산란각이 넓을수록 높은 주파수 성분, 즉 미세한 구조의 정보에 대응한다. 따라서 작은 조리개를 사용하면 작은 구멍을 통과한 전자만을 이용하여 상을 얻게 되므로 높은 분해능을 기대하기 어렵다. **그림 2**에 대물렌즈에 대한 크기의 효과를 광학변환(optical transformation)법을 이용하여 나타내었다. 그림에서 작은 조리개를 사용할수록 물체의 정보가 사라지는 것을 알 수가 있다.

초산우라닐, OsO_4 , RuO_4 로 염색하거나²⁰ 백금, 또는 크롬으로 증착그림자(shadowing)를 나타내는 방법은 진폭콘트라스트를 높이는 방법이다. 그런데, 증착된 금속 입자의 크기가 2~3 nm 정도이므로 그 이상 분해능을 높이는 것은 어렵다.

원자상 또는 분자상을 나타내는 고분해능 상은 위상 콘트라스트를 이용한 것이다. 시료를 투과한 전자파는 진폭(amplitude)과 위상(phase)의 두 가지 변조를 일으킨다. 진폭변조가 작은 경우와 충분히 큰 대물조리개를 사용하는 경우에는 정초점(Gaussian imaging에 해당함)에서 적당한 콘트라스트가 얻어지지 않는다. 따라서 초점을 약간 어긋나게 하여 시료에서 탄성산란한 파와 투과파 사이의 최적의 위상차를 갖게 하여 간섭 콘트라스트를 얻을 수가 있다. 예를 들면 PE박막에서의 적층 라멜라 구조와 i-폴리스티렌 박막에서의 다발(sheaf-like)구조 또는 구정구조는 defocus contrast법에 의해 가시화한 것이나,²¹ 이것도 위상 콘트라스트의 한 종류이다. 고분해능 TEM의 콘트라스트는 앞에서 논한 바와 같이 위상콘트라스트에 의한 것이다. 분해능 d 를 얻기 위한 시료의 두께

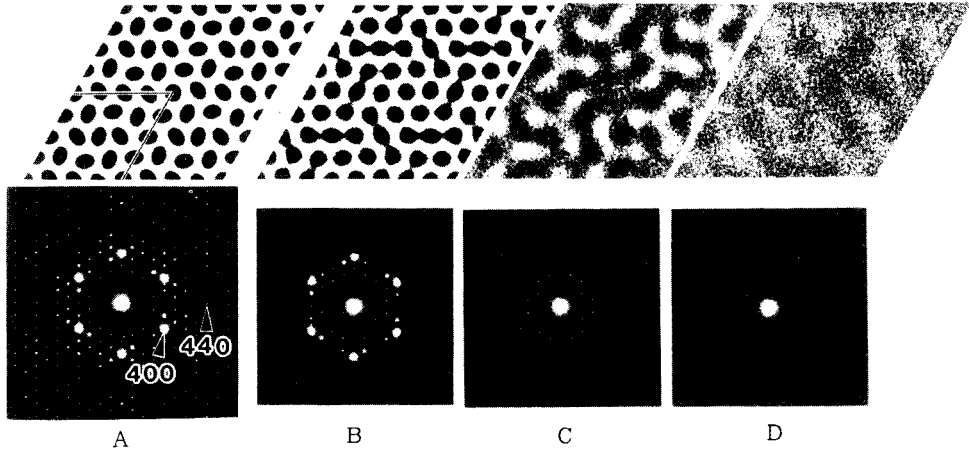


그림 2. 대물렌즈의 크기가 상에 미치는 효과를 나타내는 예.¹³ A의 위 좌측에는 PPX β -결정의 ab-투영도를 나타내었다. 이것의 광학회절도는 A의 아래 그림과 같다. 그림 7에 나타난 렌즈의 초점의 위치에 조리개를 삽입하여, 상의 변화를 관찰하였다. B, C, D의 순서로 점차 작은 조리개를 사용하였다. B는 400 반사까지만 상을 형성하도록 하였지만, 본래 타원형이던 분자가 둥글게 되고, 방위가 불분명하게 되었다.

R_{max} 은 Fresnel 회절을 고려하면 다음과 같다.²²

$$R_{max} \leq d^2/2\lambda (\lambda: \text{전자의 파장}) \quad (1)$$

예를 들어 200 kV의 가속전압의 전자선 ($\lambda = 0.00251 \text{ nm}$)을 사용하여 $d = 0.2 \text{ nm}$ 를 얻으려면, $R_{max} \leq 8 \text{ nm}$ 가 되어야 한다. 이와 같이 매우 얇은 시료는 위상물체로 생각할 수 있으며, 전자파가 시료를 통과할 때 위상변조만을 받게 된다. 즉 입사한 전자파를 진폭 1의 평면파라고 하면, 시료투과 직후의 파동함수 q 는 다음과 같다(시간의 항은 생략함).

$$q(xy) = \exp(-i\sigma\phi(xy)) \quad (2)$$

여기서 σ 는 상호작용계수이다.^{23,24}

$$\sigma = 2\pi/\lambda E(1 + (1 - \beta^2)^{1/2}) = 2\pi e/hc\beta \quad (3)$$

그리고 E 는 가속전압, β 는 전자의 속도 v_e 와 광속도 c 와의 비율 ($= v_e/c$), h 는 Planck 상수이다. $\phi(xy)$ 는 전자선 입사방향에 수직인 x-y 평면에 투영한 시료의 정전 포텐셜 함수이다. 산란능이 작은 가벼운 원소로 이루어진 시료는 약한 위상물체(weak phase object)로 볼 수 있으며, 그 투과 파동함수는 근사적으로

$$q(xy) = 1 - i\sigma\phi(xy) \quad (4)$$

로 된다. 역공간(Fourier 공간)에서의 좌표를 (u, v) 라고 하면, 대물렌즈의 초점면(focal plane)에서의 파동함수 $A(uv)$ 는 $\phi(x,y)$ 를 Fourier 변환한 함수인 $\Phi(u,v)$

를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$A(uv) = (\delta(uv) - i\sigma\Phi(uv)) \cdot D_f(uv) \cdot \exp(-i\chi(uv)) \quad (5)$$

여기서 δ 는 델타함수이다. $\chi(uv)$ 는 대물렌즈의 수차(aberration) 함수이다. 구면수차함수 C_s 와 초점이 어긋난 양 Δf 를 포함하며 다음 식으로 나타낼 수가 있다.²⁵

$$\chi(uv) = \pi\lambda \Delta f(u^2 + v^2) - 0.5\pi C_s \lambda^3 (u^2 + v^2)^2 \quad (6)$$

D_f 는 대물조리개의 함수(열린 부분은 1, 그외 부분은 0), 입사전자파의 넓어짐(beam divergence), 색수차의 향(defocus spread) 등을 포함한 감쇄인자이다.

상면(image plane)에서의 강도분포 $I(xy)$ 는 배율이 1인 경우에 다음과 같이 된다.

$$I(xy) \cong 1 - 2\sigma F^{-1}(\Phi(uv) D_f(uv) \cdot \sin \chi(uv)) \quad (7)$$

여기서 F^{-1} 은 역 Fourier 변환을 나타낸다. χ 및 D_f 는 원통대칭을 가정하였다. 그림 3에 지금까지 기술한 상형성 과정을 정리하여 나타내었다.

만일 위상 콘트라스트의 전달함수인 $D_f \cdot \sin \chi$ 가 u, v 에 상관없이 항상 1이면,

$$I(xy) = 1 - 2\sigma\phi(xy) \quad (8)$$

로 된다. 따라서 시료가 나타내는 투영 포텐셜을 직접 상으로 관찰 가능한 셈이 된다. $D_f \cdot \sin \chi$ 특히 $\sin \chi$ 는 식(6)에 나타난 바와 같이 Δf 에 의해 크게 변화하며, 그 결과 $I(xy)$ 도 Δf 에 크게 의존한다. $\sin \chi$ 가 1과 -1 사

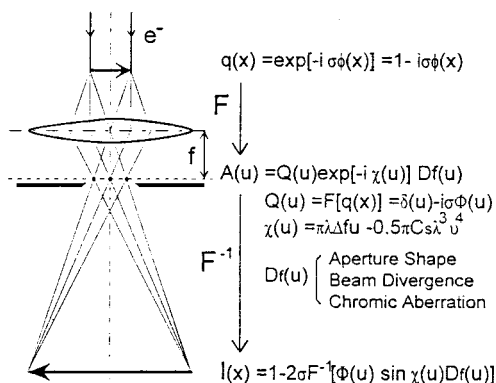


그림 3. 고분해능 TEM에 의한 상형성 과정의 모식도.

이에서 심하게 진동하는 경우에는 진폭뿐만 아니라 위상도 본래의 ϕ 와는 다르게 Fourier 합성이 되므로 상은 실제의 구조에 대응하지 않고 다르게 된다. 예를 들면 가속전압 500 kV의 고분해능 전자현미경 ($\lambda=0.00142$ nm, $C_s=1.06$ nm)의 경우 컴퓨터 시뮬레이션에 의하면 투영 포텐셜을 가장 잘 반영하는 것은 Δf 가 45 nm 부근이다.²⁶ 이 때 위상 콘트라스트의 전달함수 $\sin \chi$ 는 곡선의 평탄부분이 가장 넓다(그림 4). 이러한 초점의 어긋난 양을 Scherzer focus라고 부르며,

$$\Delta f_s = (1.333 C_s \lambda)^{1/2} \quad (9)$$

이다.²² 이 조건하에서 사용한 TEM의 최고 분해능이 얻어진다. 즉 반경방향의 변수 u 만으로 표시되는 원통대칭의 $\sin \chi(u)$ 에 있어서, Scherzer focus에서의 $\sin \chi$ 가 원점 ($u=0$) 이외에서 최초로 0이 되는 값(그림 4의 u_0 와 u_1)의 역수가 이론 점분해능 d_0 이다.²²

$$d_0 = 0.66 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (10)$$

3. TEM의 분해능을 제한하는 인자

그림 2에 나타난 바와 같이 분해능이 0.25 nm이면 타 원으로 보이는 분자가 0.4 nm 정도의 분해능에서는 둥글게 되어, 분자의 방향이 어느 쪽인지 알 수가 없게 된다(그림 2B). 따라서 고분자 결정에 있는 사슬을 투영하여 관찰하려는 경우에 점분해능은 0.25 nm 이상, 이상적으로는 0.2 nm이 필요하다. 사슬을 구성하는 개개의 원자까지 관찰하려면, 점분해능이 0.1 nm 정도가 필요하다. 고분해능을 달성하는데는 시료제조 및 TEM 사용법 등 여러 가지 문제점들이 존재한다. 분해능을 제한하는 인자들 중 중요한 것을 표 1에 나타내었다.¹⁵

3.1 TEM의 문제점

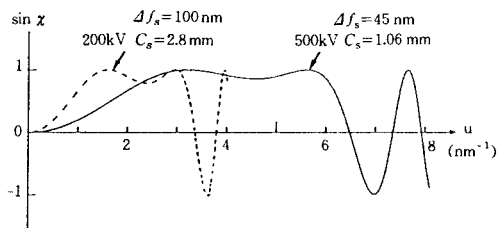


그림 4. Scherzer focus(Δf_s)에서의 위상 콘트라스트 전달함수 $\sin \chi(u)$. 실선 : JEM-500 (500 kV, $C_s=1.06$ mm, $\Delta f_s=45$ nm), 파선 : JEM-200CS (200 kV, $C_s=2.8$ mm, $\Delta f_s=100$ nm). 각각의 이론분해능은 $1/U_0=0.15$ nm (JEM-500), $1/U_1=0.30$ nm (JEM-200CS)이다.

표 1. TEM의 분해능을 제한하는 인자들¹³

TEM의 문제	1. 대물렌즈의 구면수차와 비점수차 2. 입사전자선의 평행성과 색수차 3. 상의 기록방법 4. 시료오염
시료의 문제	1. 시료의 두께와 방위 2. 전자선 손상 3. 관찰시 시료의 움직임

점분해능 d_0 는 C_s 와 λ 가 작을수록 향상되는 것을 식 (10)으로부터 알 수가 있다. 이것은 Scherzer focus에서 $\sin \chi$ 의 평탄부분이 C_s 와 λ 가 작을수록 넓어진다는 것에 해당한다. d_0 는 $C_s^{1/4}$ 와 $\lambda^{3/4}$ 에 비례하므로 λ 를 작게 할수록 (가속전압을 높이는 것에 해당함) 유효하다. 그림 4에서 가속전압이 500 kV 또는 200 kV인 두 TEM의 경우 C_s 가 다르기는 하지만 주로 λ 의 차이에 의존함을 알 수가 있다.

투과력을 높여 두꺼운 시료의 경우에도 관찰 가능하게 하기 위하여 가속전압을 높여 3000 kV 가속전압의 TEM도 제작되었다.²⁷ 최근에는 시료대와 대물렌즈의 폴 피스의 개량에 의해 C_s 를 작게 하여, 100~200 kV에서도 초고분해능이 가능한 TEM이 시판되고 있다. 얻어진 상의 해상력과 상의 시뮬레이션을 위하여 C_s 를 알아야 하는데, 측정법이 몇 가지 소개되어 있다.^{28,29}

감도 및 해상력을 종합적으로 평가해 보면 주로 사용되는 감광유화제가 코팅된 사진이 뛰어난 기록매체라고 할 수 있다. 사진 음화(negative)의 평균 흑화도는 0.5~1.0이 되도록 노광조건을 설정한다. 감광 속도가 높아질수록 감광유화제의 입자가 크다. 일반적으로 사진 필름의 해상한계는 10 μ m 정도이므로, 간격이 d_L [nm]의 격자상을 얻으려면, TEM의 촬영배율은 근사적으로 $10 \cdot (10^3/d_L)$ 배 이상이 되어야 한다.

입사 전자선의 평행성을 높이기 위하여 TEM에서의 spot size를 작게 할수록 유리하나, 상이 어둡게 된다. 따라서 필라멘트의 고휘도가 요구되며, point filament, LaB₆ filament, 전계방사형 건(field-emission gun :

FEG) 등이 이용된다. FEG는 휘도와 에너지 분포의 측면 모두 우수하다.³⁰ FEG를 갖춘 TEM에서는 전자선 홀로그래피가 얻어지고 있다.³¹ 그러나, 매우 비싸며 10^{-9} torr 이상의 초고진공이 요구되는 것이 문제이다. 에너지 분포, 수명, 전자선의 크기 등을 고려하면 LaB₆ filament가 우수하다고 할 수 있다.

최근에는 imaging plate (IP)가 X-선 회절의 기록뿐만 아니라, TEM에도 사용되게 되었다.³² IP는 고감도로 검출한계 선량이 사진유화제보다 2~3 단위가 작다. 형광체 입자층의 두께가 150 μm 정도이면, 가속전압 E 가 높아져도 감광속도는 저하하지 않는다.³³ 해상력을 높이기 위하여 감광층의 두께를 얇게 하면, E 의 상승에 따라 감광속도가 저하하는 것 같다. 현재까지는 상의 기록매체로서 해상력을 포함하여 종합적으로 평가하면 사진유화제가 가장 낫다고 할 수가 있다.³⁴

시료를 관찰할 때 에칭되거나 오염되는 것을 방지하려면 TEM 시료실 부근의 진공도를 저하시키지 않도록 해야 한다. 또한 시료의 오염을 방지하기 위하여 액체질소를 반드시 넣어야 한다.

3.2 시료의 문제점

고분자결정의 경우 전자선조사에 의해 가교 또는 주쇄의 절단이 일어난다. 불포화기가 생성되기도 하고, 현미경 내부의 오염이 되는 저분자화합물이 생성되기도 한다.

분해능 d 가 가능한 시료의 두께는 식 (1)로부터 구할 수 있다. 그러나, 식 (1)을 만족하는 두께라 할지라도 큰 산란능을 나타내는 무거운 원자로 이루어진 시료의 경우에는 동력학적인 효과 (다중회절)가 나타나서, Scherzer focus에서 촬영할지라도, 그 상은 투영 정전포텐살과는 직접적으로 대응하지 않다는 것에 유의하여야 한다.³⁵ 어느 격자무늬만 나타내는 상에 만족한다면 그것에 대응하는 회절파가 강하게 되는 정도까지의 두께를 가지는 시료가 더 유리하다. 격자상의 경우에는 시료의 두께와 더불어 미결정의 크기도 영향을 준다. 미결정의 크기가 100 nm 이상이면 해상한계는 거의 일정하나, 10 nm 이하인 경우에는 미결정의 크기에 상당히 영향을 받는다.³⁶

전자회절도에서 결정성반사가 완전히 소실하는데 필요한 전자선 조사량을 total end point dose (TEPD)라고 한다. 그림 5는 PPX β 형 단결정의 조사량에 따른 격자면간격의 변화를 나타내었다. β -PPX 결정의 경우 전자선 조사에 의해 면간격이 약간씩 증대하며, TEPD는 500 kV에서 약 0.5 C/cm^2 ($\cong 32500 \text{ e}^-/\text{nm}^2$)임을 알 수 있다.

결정성 시료의 TEPD를 N (시료의 단위면적 당 투과 전자수)이라고 하면, 이에 따라 결정되는 해상력의 한계, d_N 은 다음과 같다고 할 수 있다.³⁷

$$d_N = r / C \sqrt{f \cdot N} \quad (11)$$

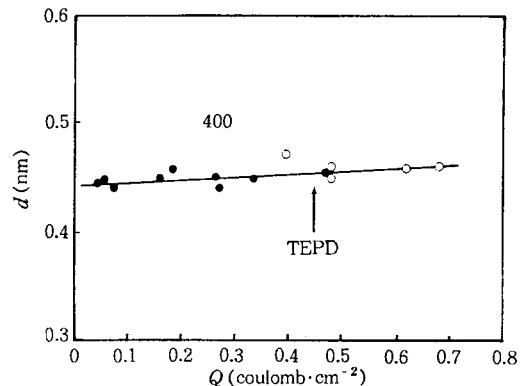


그림 5. 500 keV 전자선 조사에 의한 PPX β -형 단결정의 격자면간격의 변화.¹³ 결정성 400 반사(●), 무정형 halo (○). 전자선 조사에 의해 면간격은 조금씩 증대하며, 0.5 C/cm^2 에서 무정형 상태로 변한다.

여기서 r 은 SN 비율 (signal to noise ratio), C 는 상의 콘트라스트, f 는 사진필름과 같이 전자를 검출하는 TEM 영상매체의 양자수율이다. 각각의 값은 문헌 14를 참고하기 바란다. N 은 가속전압 의존성이 있으며, 식 (3)의 β 를 이용하여

$$N = N_0(T) \cdot \beta^2 \quad (12)$$

라고 할 수 있다.²² N_0 는 β 에 의존하지 않지만, 시료온도 T 의 함수이다. 고분해능 TEM의 상은 위상콘트라스트에 의해 얻어지는데, 이 경우 근사적으로 C 는 식 (3)의 상호작용계수 σ 에 비례한다(식 (8)). 이상의 고찰로부터 식 (11)은 다음과 같이 된다.^{15,24}

$$d_N \propto 1 / (f \cdot N_0(T))^{1/2} \quad (13)$$

일반적으로 전자선에 대한 사진유화제의 감광속도는 가속전압의 상승과 함께 급격히 감소한다. 따라서 f 가 감광속도에 직접 비례하고 하면, TEM 자신의 분해능이 같은 것이라고 하면 낮은 가속전압의 TEM이 종합적으로 유리한 셈이 된다.³⁸

표 2에는 고분자 결정에 관하여 N 과 그것으로부터 기대되는 분해능 및 실제로 얻어진 최고분해능 d_{obs} 를 나타내었다.

식 (12)와 식 (13)의 $N_0(T)$ 는 온도 T 의 저하와 함께 서서히 증가하는데, 극저온에서 급격히 증가한다.³⁹ 대물렌즈로서 극저온 자석을 탑재한 극저온 TEM (JEM-2000SCM : 200 kV)을 이용한 저자의 연구에 의하면, 시료에 의해 차이가 있지만, 4.2 K에서는 실온의 약 10 배 이상 전자선에 강한 것을 알았다. 시료를 저온으로 유지하여 내전자성을 향상시키는 것을 cryo-protection 이

표 2. TEPD와 해상력의 한계¹³

Polymer	TEPD, N	Electron energy (KeV)	Resolution limit (nm)		
	$\frac{\text{electrons}}{\text{nm}^2}$		d_s	d_{obs}	d_L
PE	6×10^2	200	4.1	0.37	1.2
i-PS	2×10^3	200	2.2	0.49	0.67
PPS	1×10^4	200	1.0	0.43	0.30
PPP	3×10^4	200	0.6	0.32	0.17
PPX	3×10^4	500	0.6	0.25	0.17
PPAT	5×10^4	200	0.4	0.43	0.13
(SN) _x	6×10^4	200	0.4	0.22	0.12

라고 한다. 실온에서는 내전자성이 작아서 고분해능 관찰이 어려운 시료라 할지라도 극저온에서 해상도의 향상이 기대된다.¹⁴

상을 기록하는 중에 시료가 움직이면 당연히 화질이 떨어진다. 시료대의 문제가 있다면 수리할 필요가 있으나, 일반적으로는 지지막을 포함한 시료의 제조방법에 문제가 있는 경우가 많다. 특히 고분해능 상을 관찰할 때 지지막의 노이즈를 무시할 수 없어서 간접증착법으로 제조한 5 nm 이하의 초박막을 사용하기도 한다.^{40,41} 이 경우에는 직경 수 μm 의 구멍이 뚫린 micro-grid를 사용한다.⁴² 시료가 얇은 막인 경우에는 대전현상을 방지하기 위하여 전도성 시료 이외에는 약 3 nm 정도의 얇은 카본을 증착시키기도 한다.⁴³ 이와 같이 샌드위치식으로 시료를 제조하면 전자선 손상이 경감된다는 보고도 있다.⁴⁴

4. 고분자결정의 고분해능 관찰의 예

4.1 PPX 결정구조의 해석

그림 6은 500 kV 가속전압의 TEM (모델 : JEM-500)을 이용하여 얻은 PPX β 형 단결정의 분자상이다.¹³ 사진에서 검게 보이는 타원 또는 둥근 원이 개개의 분자사에 해당하며, 사슬을 투영한 셈이다. 즉 사슬은 사진에서 수직인 상태이다. 분자사슬들은 일직선상에 위치하는 것이 아니라, 파도형태로 주기성을 보이는 것을 알 수가 있다. 이는 그림 6B를 보면 더욱 명확히 알 수가 있다. 이와 같은 정보를 출발점으로 하여 β 형 PPX 결정의 X-선 구조해석이 가능하게 되었다.⁴⁵ 그림 6은 고분자 결정에서 최초로 얻어진 분자상이다. 그런데, 원래의 화상은 사진필름의 입자성 때문에 SN의 비가 작아서, 그림 7에 나타난 바와 같이 광학적 화상처리 (optical filtering)를 실시하였다⁴⁶ (이후 그림 8, 10도 역시 광학적 화상 처리한 것임. 그 과정은 그림설명 참고하기 바람).

4.2 결정의 결함구조의 관찰

그림 8의 a와 b는 α -PPX와 β -PPX 단결정 중에 부분전위 (dislocation)를 촬영한 예이다.⁴⁷ 각각의 부분전위에 대한 모델그림을 a' 과 b' 에 나타내었다. α -형에서

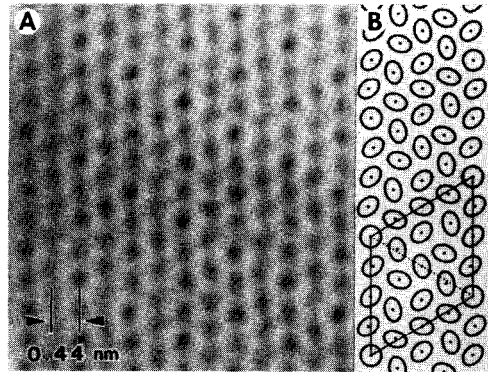


그림 6. PPX β -형 단결정으로부터 얻어진 분자상 (A).¹³ 분자축 (c-축)에 따라 ab-면에 투영한 모습이다. 사진에서 검은 원 또는 타원이 개개의 분자이다. B는 전자회절 강도를 기초로 하여 결정구조 해석을 한 결과를 모식적으로 나타낸 그림이다. 선으로 표시한 마름모는 단위격자이다.

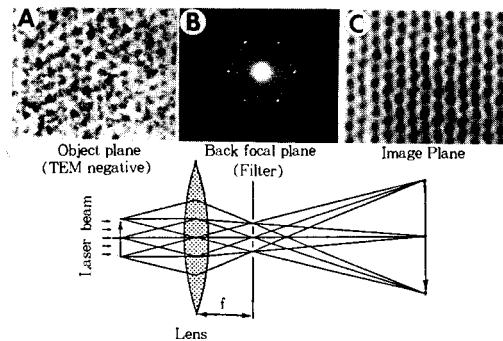


그림 7. 광학적 화상처리의 모식도. 레이저 광으로 조사한 고분해능 TEM상 (A)의 원판 (negative film)에 주기적 구조가 기록되어 있으면, 렌즈의 후방 초점면에 규칙적인 구조의 회절반사와, 노이즈로부터 생성된 산만한 산란이 나타난다 (B), 초점면에 회절반사만을 통과시키는 마스크 역할의 필터를 놓으면, SN 비가 증대되어 (C)와 같이 선명한 상이 얻어진다.

전위의 Burgers 벡터 $\vec{b}$ 는 $1/2[010]$, β 형은 $1/4[110]$ 이라고 생각된다. 그림 9는 고분자 결정 중에 존재가 예상되는 5종류의 전위를 표시하고 있다.⁴⁸ 그림에서 $\vec{b}$ 는 Burgers 벡터를 나타내고 $\vec{l}$ 는 전위선의 방향, $\vec{m}$ 은 사슬의 축방향을 나타내는 벡터이다. 그림 8의 a와 b는 모두 그림 9의 (3)에 해당한다. 현재까지는 moiré 무늬 등을 참고로 하여 고분자 결정에 있는 전위를 간접적으로 확인하였다. 그런데 그림 8은 고분자 결정중의 전위를 분자상으로 직접 최초로 관찰한 예이다. Poly[1,6-di(N-carbazolyl)-2, 4-hexadiyne] (poly DCHD)의 (010) 격자상(1.22 nm)에 있어서 chain-end dislocation dipole의 존재를 인정한 보고가 있다.⁴⁹ 이는 그림 9의 (5)에서 $\vec{l}$ 에 따라 전자를 입사시킨 상이라고 생각되어진다.

4.3 PEEK의 관찰

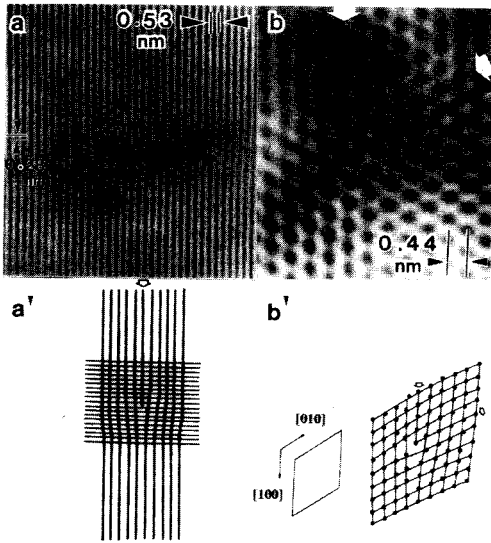


그림 8. PPX α -형(a) 및 β -형(b) 단결정에 존재하는 부분전위가 나타난 고분해능 사진.⁴⁷ a' 과 b' 은 각각의 모델이다. b는 화살표의 어느 쪽이 여분의 면인지 불분명하다. a, b 모두 그림 9의 (3)의 전위라고 판단된다.

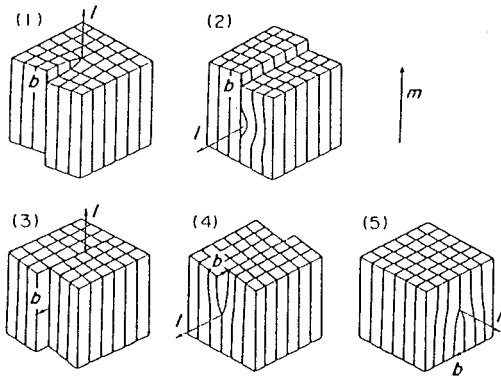


그림 9. 고분자 결정중에 존재 가능한 5종류의 전위.⁴⁸ $\vec{b}$ Burgers 벡터를 나타내고 $\vec{l}$ 은 전위선의 방향, $\vec{m}$ 은 분자축 방향을 나타내는 벡터이다. 그림에서 기둥들은 각각의 분자에 해당한다. (1), (4)는 나선전위(screw dislocation), (2), (3), (5)는 edge dislocation에 해당한다.

PEEK는 화학안정성이 뛰어나고 (T_m : 335 $^{\circ}\text{C}$, T_g : 144 $^{\circ}\text{C}$), 높은 탄성률을 나타내며, 또한 용융가공이 가능하므로 엔지니어링 플라스틱으로서 중요한 물질이다. 특히 고분자복합체 제조용 matrix 폴리머로 기대가 되고 있다.⁵⁰ α -chloro naphthalene 용액으로부터 성장한 PEEK 결정의 고분해능 TEM 상을 그림 10에 나타내었다.⁵¹ (110), (200) 격자무늬가 나타난 영역이 크게 보이므로 PEEK 결정이 b-축 방향으로 성장하였음을 알았다. 또한 굽은 격자무늬로부터 격자결함이 존재함을 알았다. 그림 10B에 모식적으로 나타낸 검은 점은 각각 분자축으

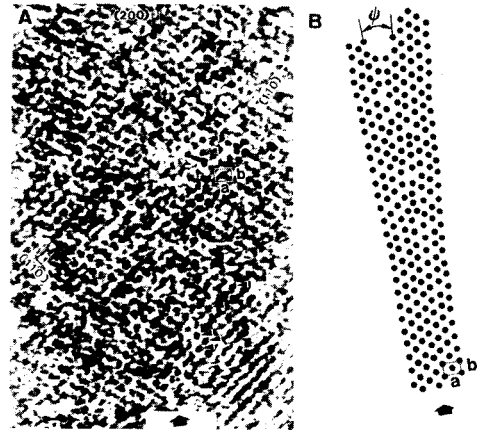


그림 10. 용액으로부터 성장한 PEEK 결정의 고분해능 사진.⁵¹ (a) 전자선은 분자축에 따라 입사하였다. 검은 점들은 (작은 화살표로 표시) 분자에 해당한다. 여분의 (200) 면에 의한 edge dislocation과 그것에 기인한 small-angle grain boundary가 인식된다. (b) (a)에 나타난 small-angle grain boundary 부근에서의 분자의 배치를 나타내는 모식도 (경사각, $\phi \approx 8^{\circ}$). 그림의 굽은 화살표 방향에서 바라보면, (200) 면이 굽어 있는 것을 알 수가 있다.

로부터 바라본 투영도를 나타낸 것이다. (200) 면에 의한 쌍정(twin crystal)이 존재하며, 이것들의 연속으로 인한 소경사각입계(small-angle grain boundary)가 존재함을 알 수가 있다. 소경사각입계는 고분자 결정에서 최초로 분자단위에서 가시화 되었다(경사각, $\phi \approx 8^{\circ}$). 그림 10A 또는 B에서 화살표 방향으로 옆에서 관찰하면 (200) 격자면이 굽은 것을 알 수가 있다. 이러한 격자의 결함이 섬유 등의 시료에도 존재하여, 기계적 물성에 영향을 줄 것으로 생각된다.

적층 라멜라 구조를 가진 1축 배향한 PEEK의 결정성 박막에서 라멜라를 옆으로부터 관찰한 격자상도 얻어졌다. 라멜라 결정의 적층방향으로 연결하는 'tie-crystallite'가 확인되었다. Tie-crystallite는 PE, poly(4-methyl-1-pentene)의 1축배향 박막에서도 확인되었다.⁵²

4.4 (SN)_x에서의 Skin-Core 구조의 확인

(SN)_x는 저온에서 초전도성을 나타내고, 할로젠을 도핑하면 전기전도성이 크게 향상하는 등의 물성이 있어서, 그 구조와 형태가 흥미가 있는 무기고분자의 일종이다. (SN)_x의 섬유상 시료의 전자회절도에서 모든 회절점들은 b-축 방향(섬유축 방향)에 수직선 방향으로 퍼지는 경향이 있다. 이러한 시료의 암시야상은 b-축 방향으로 좁고 긴 micro-fibril 형의 미결정이 존재함을 나타내고 있다. 그런데 고분해능 TEM 사진에서는 skin-core 구조가 존재함을 보여주고 있다(사진은 문헌을 참고하기 바람).⁵³ 고분해능 사진의 광학 회절도에서 skin 영역에서는 적도 방향으로 퍼지는 현상을 나타내어, skin-core 구조가 존재함을 확인할 수 있었다. 이러한 (SN)_x에 요

오드를 도핑하면 결정결함구조가 많은 skin 영역에 선택적으로 침투되어 구조를 이루는 것이 고분해능 사진과 전자회절도에 의해 관찰되었다.⁵⁴ (SN)_x 이외에도 PPP,⁴ poly(acetylene),⁵⁵ PPS⁷ 등의 전기전도성 고분자의 경우에도 고분해능상이 얻어졌다.

5. 결 론

고분해능 TEM에 있어서 상형성 과정, 고분자결정의 고분해능 관찰할 때 발생하는 문제점 등을 개략적으로 나타내고, 실제로 얻어진 결과를 몇 가지 소개하였다. 고분자 고체의 연구에 고분해능 TEM을 응용하는 예는 아직도 흔하지가 않고, 개개의 원자까지 상이 얻어진 예는 없다. 현존하는 최고 성능의 분해능 TEM인 경우에도 고분자의 개개의 원자까지 해상이 되지 않으며, 겨우 분자단위의 상이 보일 정도이다. 그러나, 시료계의 평균적인 구조를 나타내는 회절법(X-선 회절, 전자선 회절)과는 다르며, TEM 특히 고분해능 TEM에서는 국소적인 구조의 정보를 얻을 수가 있다. 따라서 격자결합 등 비 주기적인 구조의 가시화에는 위력을 발휘하게 된다. 고분자 결정의 moiré무늬로부터도 예상되듯이 고분자 결정의 결합은 예상외로 적고, 고분해능 사진에 나타나는 경우는 극히 드물며, 그림 9를 포함하여 몇 가지가 보고되어 있을 정도이다.

참 고 문 헌

1. A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957).
2. G. A. Basset, A. Keller; cited by A. Keller, *Kolloid-Z.*, **231**, 386 (1969).
3. M. G. Dobb et al., *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, **58**, 237 (1977).
4. A. Kawaguchi et al., *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **64**, 54 (1986).
5. K. Shimamura et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 54 (1983).
6. M. Tsuji et al., *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **67**, 77 (1989).
7. A. Uemura et al., *J. Mat. Sci.*, **23**, 1506 (1988).
8. M. Tsuji et al., *Sen-i Gakkaishi*, **42**, T-580 (1986).
9. J.-F. Revol and R. St. J. Manley, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 249 (1986); H. D. Chanzy et al., *Polym. Commun.*, **28**, 133 (1987).
10. M. Tsuji et al., 學年次大會講演旨, p. 53 (1987).
11. M. Tsuji et al., *Phil. Mag. B*, **59**, 393 (1989).
12. 杉山淳司 et al., 電子顯微鏡, **20**, 143 (1985).
13. M. Tsuji et al., *Polymer*, **23**, 1568 (1982).
14. D. L. Misell, "Image Analysis, Enhancement and Interpretation" in "Practical methods in Electron Microscopy" ed. by A.M. Glauret, vol. 7, North-Holland, 1978.
15. M. Tsuji, 高分子加工, **35**, 522/574 (1986).
16. 日本結晶學會紙, **25**, No 1 (1983).
17. Y. Fujiyoshi et al., *Ultramicrosc.*, **5**, 459 (1980).
18. K. Katayama, *Kaigakobunshikenkyu*, **31**, 192 (1985).
19. K. J. Ihn and M. Tsuji, *Polym. Sci. Tech.*, **7**, 437 (1996).
20. K. J. Ihn, *Polym. Sci. Tech.*, **7**, 227~234 (1996).
21. J. Petermann and H. Gleiter, *Phil. Mag.*, **31**, 929 (1975).
22. J. M. Cowley, "Diffraction Physics", North-Holland, Chapt. 13 (1975).
23. Chapt. 10, 202 in ref. 21.
24. M. Tsuji and K. Katayama, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 388 (1990).
25. O. Scherzer, *J. Appl. Phys.*, **20**, 20 (1949).
26. K. Ishizuka and N. Uyeda, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **53**, 200 (1975).
27. Fujita, 電子顯微鏡, **16**, 158 (1982).
28. Fujiyoshi, *ibid.*, **15**, 72 (1980).
29. O. L. Krivanek, *Optik*, **45**, 97 (1976).
30. C. J. Humphreys and J. C. H. Spence, *Optik*, **58**, 125 (1981).
31. 外村 彰, "電子顯微鏡で見る世界", 丸善, 1985.
32. 森信文 et al., 電子顯微鏡, **22**, 210 (1988).
33. N. Mori et al., *Proc. 3-rd Int. Conf. HVEM*, Oxford, 370 (1970).
34. S. Isoda, 電子顯微鏡, **26**, 82 (1991).
35. K. Ishizuka and N. Uyeda, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **55**, 260 (1977).
36. P. B. Hirsch et al., "Electron Microscopy of Thin Crystals", Butterworths, Chap. 15, 1967.
37. R. M. Glaeser, *Proc. 3-rd Int. Conf. HVEM*, Oxford, 370 (1974).
38. K. Katayama, 電子顯微鏡, **21**, 181 (1987).
39. E. Knappek, *Ultramicrosc.*, **10**, 71 (1982).
40. B. V. Johansen, *Micron*, **5**, 209 (1974).
41. 藤吉好則, "遺子觀察への旅", 山岩秀夫編, 東京大學出版會, 1981.
42. 深見 章 et al., "前者顯微鏡試料技術集", 日本電子顯微鏡學會 關東支部編, 誠文堂新光社, 17-27, 1970.
43. 杉山淳司 et al., 電子顯微鏡, **20**, 143 (1985).
44. E. Knappek et al., *Proc. 10-th Int. Cong EM*, Hamburg, vol. 1, p. 393 (1982).
45. S. Isoda et al., *Polymer*, **24**, 1155 (1983).
46. M. Tsuji et al., *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **55**, 237 (1977).
47. S. Isoda et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **4**, 141 (1983).
48. Seto, 材料工學, **4**, 178 (1967).
49. R. T. Read and R. J. Young, *J. Matter. Sci.*, **19**, 327 (1984).
50. H. X. Nguyen et al., *Polym. Comps.*, **8**, 57 (1987).
51. H. Kawamura et al., *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **68**, 41 (1990).
52. M. Tsuji, 織學豫告集, S-10 (1988).
53. K. Katayama et al., *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **62**, 198 (1984).
54. S. Isoda et al., *Japanes J. Appl. Phys.*, **24**, 341 (1985).
57. A. Kawaguchi et al., *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **64**, 54 (1986).
58. K. Shimamura et al., *Polymer*, **30**, 425 (1989).