

동결 파쇄 투과전자현미경 분석을 이용한 연성소재의 분석

Investigation of Soft Materials Using Freeze Fracture Transmission Electron Microscopy

유 라 · 윤동기 | Ra You · Dong Ki Yoon

Graduate School of Nanoscience and Technology, KAIST,
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea
E-mail: nandk@kaist.ac.kr

1. 서론

최근, 고분자, 유기 단분자, 바이오 소재 등과 같은 연성소재는 무기소재에 비해 공정이 용이하고 가볍고 친 환경적인 장점을 바탕으로 신소재분야, 에너지분야, 전기 및 광학 분야, 의학 분야에서 다양한 연구가 진행되고 있다.¹ 특히, 유기 연성소재는 물질의 종류와 그 물질을 이루는 구성 성분 비, 온도, 습도, 전기장 또는 자기장 등의 외부 조건에 따라, 다양한 자기 조립(self-assembly) 나노구조체를 형성되고 이에 따라 물리, 화학적 특성이 변화하는 현상을 볼 수 있다.^{2,4} 따라서, 다양한 자기 조립 나노구조체를 명확하게 이해하는 일은 나노기술, 전자 소자개발 등의 산업적 응용을 위해서 필수적인 일이다.

다양한 소재가 형성하는 나노구조체를 분석하기 위해서 분자수준의 분해능(resolution)을 갖는 분석법이 필수적이며 이를 위하여 원자간력현미경(atomic force microscopy), 주사전자현미경(scanning electron microscopy), 투과전자현미경(transmission electron microscopy) 등이 많이 이용되고 있다. 특히, 0.3~0.1 nm의 분해능을 갖고 내부구조를 분석할 수 있는 장점이 있는 투과전자현미경이 나노구조체를 직접적으로 규명하는 데 효과적으로 이용될 수 있다. 하지만, 금속 및 세라믹 물질과 같은 무기소재와 달리 유기 연성소재의 경우, 투과전자현미경 분석에 여러가지 제약이 있다. 투과전자현미경 분석을 위해서는 기본적으로 현미경 내부가 진공상태를 유지해야하고 100 kV~400 kV의 전자 가속 전압을 사용해야하기 때문에 외부적 요인에 민감하게 영향을 많이 받는 연성 유기소재는 특정 나노구조체를 유지하기가 쉽지 않고 높은 가속 전압의 전자 빔을 사용하기 때문에 시편이 변형되거나 손상되는 경우가 많다. 이러한 이유때문에 유기 연성소재의 투과전자현미경 분석을 위해서는 특별한 시편 제작 방법이나 분석 기법이 필요하다. 일반적인 고체상의 나노구조체는 용액 캐스팅 박막(solution casting film)을 만드는 방법, 스핀 코팅(spin coating), 드롭 캐스팅(drop casting), 초미세 박막 절편법(ultramicrotoming) 등을 이용하여 전자빔이 투과할 수 있는 100 nm 이하의 박막을 제조하여 관찰한다.^{5,6} 이와 달리 온도, 습도와 같은 외부 환경에 더욱 민감한 액정상 또는 액체상의 나노구조체는 분석하려는 본래 구조를

Author



유 라

2014

충남대학교 정밀응용화학학과
(공학사)
KAIST 나노과학기술대학원
(석박사 통합과정)

2014-현재



윤동기

2007

KAIST 생명화학공학과
(공학박사)

2009

삼성전자 반도체사업부
책임연구원

2011

Univ. of Colorado, Boulder,
(Post-Doc.)

2011-현재

KAIST 나노과학기술대학원
조교수, 부교수

유지하고, 전자 빔의 손상을 막기 위하여 급속히 동결하는 방법을 이용하여 시편을 제작한다.^{5,7,8} 얇은 필름의 형태로 급속히 동결 후, 직접적으로 시편을 분석하는 극저온을 이용한 TEM (cryogenic TEM) 방법^{5,7,8}은 2017년 노벨상을 수상할 정도로 관련 분야에서 중요시 되고 있다. 또한, 동결 후 극저온에서 시편의 입체적인, 울퉁불퉁한 지형적 요인(topography)에 따라 급속을 코팅(deposition) 하게 되면 그 특이한 지형에 따라 눈이 산의 특정한 사면을 만나면 많이 혹은 적게 쌓이듯이 그림자 형성(shadowing)이 진행되고 결과적으로 특정한 복제품(이하 replica)이 만들어지게 되고 이 시편으로 투과전자현미경 분석을 진행하는 동결 파쇄 투과전자현미경(freeze fracture TEM, 이하 FF-TEM) 방법^{5,7,8}이 있다. FF-TEM 방법은 cryogenic TEM 방법이 비교적 점도가 낮고 두께가 100 nm 수준으로 얇은 시료에 대해서만 가능하다는 점과는 달리, 점도가 높고 두께가 수십 마이크로미터라도 분석이 가능하고 한번 시편을 제작하면 계속 그 시편을 사용할 수 있다는 장점이 있다. 자세한 연성나노소재의 투과전자현미경 분석법에 대한 설명은 고분자과학과 기술지의 제 24권 1호의 고분자 특성 분석 지상 강좌 편⁹을 참고하기 바란다.

본 고에서는 연성소재의 FF-TEM 분석법에 대한 원리와 방법과 함께 위 분석법을 이용한 여러 가지 연성소재 나노구조 분석에 대해 예시를 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 동결 파쇄 투과전자현미경법(Freeze Fracture TEM, FFTEM)

상온에서 혹은 고온에서 액체 상 혹은 마치 풀과 같이 점탄성이 낮은 상태의 연성소재의 나노구조체를 분석할 때 사용하는 방법 중의 하나인 FF-TEM 분석법은 기본적으로 -150 °C 이하의 저온으로 급속히 동결(freeze)하여 분석을 하려는 구조를 고정하고 그 구조를 파쇄(fracture)하여 내부 구조를 드러낸 후, shadowing을 해줄 전자 밀도가 높은 금속과 형성된 shadow를 지지해줄 탄소를 코팅하여 replica를 제작하는 시편 제조 방법을 말한다. 이렇게 제작된 replica는 적당한 용매를 사용하여 연성소재를 완전히 제거 후, TEM 그리드(grid) 위에 고정화 작업을 한 후에 투과전자현미경을 사용해 나노구조체를 분석하게 된다. FF-TEM 분석법은 Cryogenic TEM 방법에 비하여 추가적인 시편 준비 장치가 필요하고 여러 단계의 준비 과정과 구조의 지형학적 이미지만을 얻을 수 있다는 한계가 있지만 점도가 높은 용액의 분석이 용이하고 영구적인 replica로 인한 높은 재현성, 매우 높은 깊이 해상도(depth resolution)의 장점을 이용하여 바이오 소재, 액정 등과 같은 연성소재의 분석에 사용되고 있다.⁵

위 FF-TEM 분석법은 급속 동결(rapid freezing), 파쇄(fracturing), 에칭(etching), 복제(replication), 시편 세척(replica

cleaning)의 과정 후, 투과전자현미경 분석의 순서로 이루어지며 자세한 과정은 아래와 같다.

2.1.1 급속 동결(Rapid Freezing)

급속 동결은 온도, 농도, 습도 등에 영향을 받는 시편의 원하는 구조를 분석하고자 할 때, 분석하려는 적절한 상태에서 구조 변형이나 결정화 없이 그 구조를 고정시키는 과정이다. 예를 들어 물이 얼음으로 변하는 상전이가 일어나게 되면, 부피가 증가하여 구조 변형과 함께 관찰하려는 내부 구조에 왜곡이 발생한다. 따라서, 결정화 없이 성공적인 저온 유리화된(vitrification) 시편을 얻기 위해서는 크게 시편의 상태, 냉각 속도, 압력 등 세 가지 조건을 고려해야 한다. 먼저, 동결하려는 시편의 양과 성분(주로 열 용량: heat capacity)을 고려하여 급속 냉동이 될 수 있도록 하는 것이 중요하다. 시편의 양이 매우 많은 상황에서는 시편이 전체적으로 균일하게 동결이 되지 않을 수 있어 되도록 초박형으로 시편을 준비해야 한다. 이 때, 수분의 함량이 비교적 많은 바이오 소재의 경우에는 글리세롤(glycerol)이나 글루타르알데하이드(glutaraldehyde)와 같은 물과 바이오 소재의 수소 결합을 대체하고 과냉각이 쉽게 일어날 수 있는 동결 보호제(cryoprotectant)를 이용하여 물의 얼음화를 방지하는 과정이 필요하다.¹⁰ 또한, 적절한 시편준비와 함께 동결 시, 결정화가 되는 속도보다 빠르게 $10^4 \sim 10^6$ K/sec 이상의 속도로 -196 °C 이하로 냉각하여 결정화를 막는 것이 중요하다. 일반적으로 액체 질소는 극저온(< -196 °C) 상태를 유지할 수 있는 매질이지만 열 용량이 매우 낮아 라이덴프로스트 효과(Leidenfrost effect)와 함께 얼리고자 하는 시편과 접촉능력이 떨어지기 때문에 냉각 속도가 느리다. 때문에 열 용량이 매우 높고 빠른 냉각이 가능하게 할 수 있는 매질인 액화 에탄(ethane)이나 프로판(propane)을 이용하게 된다(그림 1). 이러한 빠른 냉각 속도 기반 하에 plunge freezing,¹¹ jet freezing,¹² spray freezing,¹³ cold metal block freezing의 동결 기술¹⁴을 이용한다. 추가적으로, 빠른 냉각 속도와 함께 고압을 이용하여 결정화되는 얼음 결정의 크기를 줄이는 방법으로 점도가 비교적 높은 시편의 급속 동

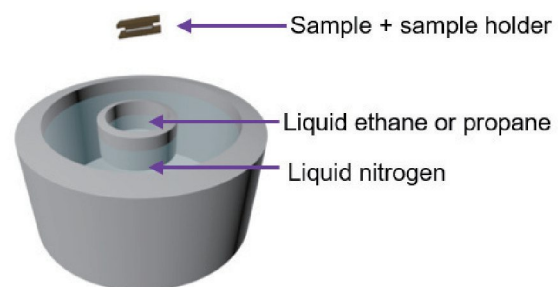


그림 1. Scheme of rapid freezing(샘플은 보통 구리로 만든 샘플 홀더 사이에 끼워져 있음).

결이 가능하게 한 high pressure freezing 기술¹⁵도 시편을 준비할 때 많이 이용된다.

2.1.2 파쇄(Fracturing)

급속 동결로 구조를 고정시킨 시편을 극저온, 고진공을 유지하는 장치로 이동시킨 후, 차갑게 냉각된 칼을 이용하여 내부 구조를 드러내는 파쇄과정을 진행한다. 이 때, 파쇄를 하는 방법은 시편을 준비시 선택하는 시편 지지대에 따라 결정된다. 먼저, 한 개의 지지대를 이용하여 분석하려는 물질을 지지대 위에 올려 그대로 냉각시키는 경우에 차갑게 냉각된 칼을 이용하여 직접 분석 물질을 파쇄하는 knife fracture 방법을 이용한다. 그리고 두 개의 지지대 사이에 물질을 넣고 샌드위치 형태로 시편을 준비하는 경우에 인장력을 이용하여 두 개의 지지대 사이를 벌려 파쇄하는 tensile fracture 방법을 이용한다. 추가적으로, 세포 단일 막과 같은 매우 얇은 막의 파쇄를 할 경우에는 시편과 함께 커버글라스를 그대로 지지대에 올린 후, 아래에서 위로 커버글라스를 떼어내는 방법을 사용한다(그림 2).^{10,16}

파쇄과정이 마무리되면 분석하려는 물질의 내부 구조가 무작위로 드러나게 된다(그림 3a). 이 표면 굴곡에 따라 복제 막을 만들게 되고 이를 최종적으로 투과전자현미경으로 분석하게 된다.

2.1.3 에칭(Etching)

파쇄 후, 표면 구조의 복제 막을 코팅하기 전에 선택적으로 에칭 과정을 수행한다. 에칭을 하는 기본 목적은 동결 전

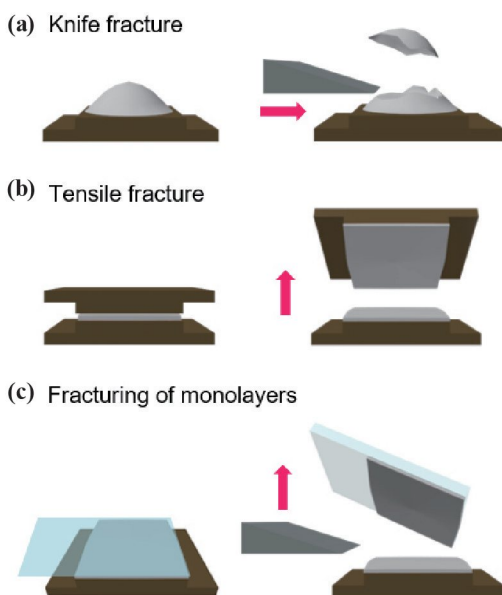


그림 2. Types of fracturing according to the sample holder.

조(freeze drying)를 통하여 파편 표면에 결정화된 얼음을 제거하는 것이다. 10^{-6} mbar 이하의 고진공과 -150°C 이하의 극저온을 유지하는 장비 내부는 동결 건조가 일어나는 환경과 거의 같고 이 때에 얼음분자는 2 nm/sec 의 속도로 승화가 가능하다. 에칭은 파쇄 후에 시편 온도를 -100°C 로 약간 올려 일정 시간 장비 내부에서 노출시키는 것으로 진행한다. 때문에 시편을 준비할 때나 파쇄를 진행할 때에 형성된 얼음 조각을 제거할 수 있고 수분 함량이 높은 시편의 얼음 막을 제거하여 표면의 굴곡을 증가시키는 역할을 한다(그림 3b). 하지만, 수분 함량이 적거나 승화되지 않는 물질을 이용할 때에는 에칭 과정 후에도 큰 차이가 없어 경우에 따라 선택적으로 에칭을 수행한다.^{10,16,17}

2.1.4 복제(Replication)

파쇄와 선택적 에칭 과정 후에 표면구조를 복제하는 코팅

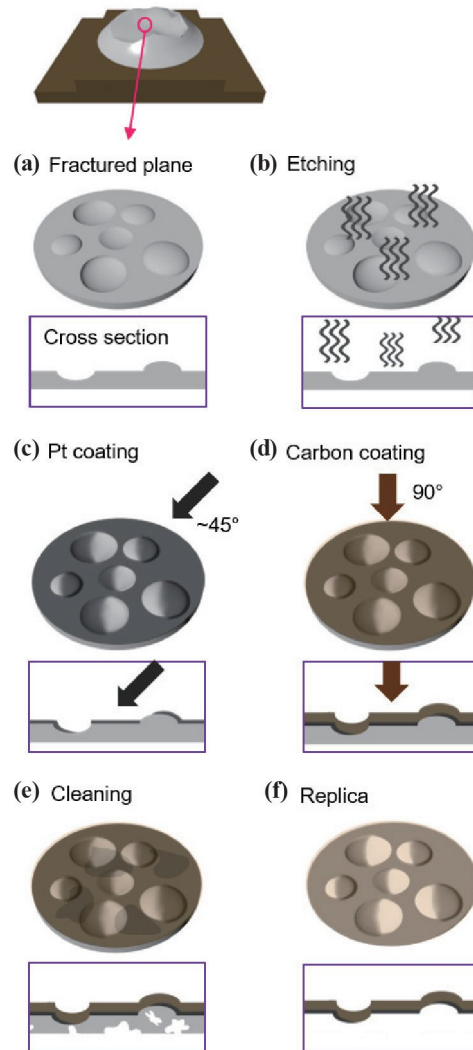


그림 3. Schematic images of procedures of etching, replication and cleaning.

과정을 진행한다. 불안정한 시편의 내부 구조에 금속과 탄소를 이용한 복제 과정을 수행함으로써 상온에서도 구조 정보를 유지하는 replica를 제작하고 최종적으로 투과전자현미경으로 분석을 가능하게 하는 중요한 과정이다. 표면 복제 과정은 크게 그림자 효과를 주는 shadowing과 강도를 높이는 backing의 두 단계로 진행된다.^{10,16,17}

먼저, 표면 구조 정보를 포함하는 shadowing 과정은 약 45°의 각도로 백금(platinum)을 코팅(deposition)하는 과정이다(그림 3c). 백금과 같이 전자 밀도가 높은 금속의 경우 투과전자현미경에서 전자가 샘플을 통과하여 스크린이나 CCD에 상을 만들 때, 그 전자가 투과하는 정도를 쉽게 조절할 수 있다. 즉, 백금 층의 두께 차이가 존재할 경우 상대적으로 두꺼운 부분에서 전자가 많이 통과하지 못하고 얇은 부분이나 코팅이 되지 않은 부분은 전자가 많이 통과하여 투과전자현미경 결과 이미지에 음영(contrast)이 다르게 나타나게 된다. 이러한 기본 원리를 이용하여 표면 굴곡이 있는 상태에서 일정 방향에서 45°의 각도로 백금 코팅을 진행하면 굴곡으로 인해 상대적으로 백금이 증착되는 부분과 증착되지 못하는 부분이 나타나고 증착이 되는 정도에 따라 백금 층의 두께 차이가 형성되고 최종적으로 음영 차이를 가지게 된다. 이 때, 일반적으로 백금은 표면에서 증착될 때 운동 에너지를 잃으며 약간의 짧은 거리를 가로로 이동하며 인접한 원자들과 1 nm 이상의 도메인을 형성하고 도메인의 크기가 커질수록 분석하는 해상도가 낮아진다. 따라서 5% 정도의 탄소(carbon)를 함유한 증착 원료를 이용하여 입자 크기를 최대 1.5 nm로 제한하고 1.5~2 nm 정도로 얇게 코팅하는 것이 표면 굴곡을 높은 해상도로 나타내는 데 가장 효과적이다. 추가적으로, 더 높은 해상도를 원하는 경우에는 입자 크기가 더 작게 형성되는 80:20 탄탈럼-텅스텐(tantalum(Ta)-tungsten (W) alloy, 80:20) 합금을 증착 원료로 이용하여 shadowing 과정을 수행한다. 하지만, 음영 대비가 낮고 재현성이 낮아 고분해능을 요구로 하는 초미세 구조분석 시에만 제한적으로 사용한다.

Shadowing 과정을 마치면 replica의 기계적 강도를 높이기 위해 탄소를 이용하여 시료를 정면으로 내려다보는 수직 각도에서 20~30 nm의 두께로 backing을 한다(그림 3d). 여기서 코팅된 탄소는 투과전자현미경 실험 진행 시에 전자에 투명한(electron-lucent) 성질을 가지고 있다. 때문에 백금의 음영 대비에 큰 영향을 미치지 않고 얇은 코팅된 백금 필름에 90°로 증착하여 전체적으로 시료 막의 두께를 증가시켜 기계적 강도를 높여 나중에 TEM 그리드 위에 안정적으로 위치할 수 있도록 한다.

2.1.5 시편 세척(Replica Cleaning)

복제 과정이 완료된 후, 시편을 장치 외부로 꺼내어 상온에서 replica(그림 3f)만 남기는 과정을 진행한다. 고분자, 바

이오, 액정 소재 등과 같은 연성소재를 사용했을 때, 각 소재에 맞게 물질을 녹일 수 있는 적절한 용매를 선택하여 시편을 제거한다(그림 3e). 예를 들어, 바이오 소재의 경우 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite) 용액, 크롬산(chromic acid) 용액 등을 이용하여 제거하고 액정 소재의 경우 아세톤, 에탄올 등을 이용하여 세척한다. 그 후, 남아있는 replica를 증류수로 세척하여 투과전자현미경 분석을 위한 grid 위에 장착한다.

마지막으로, TEM grid 위에 장착한 replica를 이용하여 투과전자현미경 분석을 진행하면 상온에서 전자 빔의 영향을 받지 않고 원하는 조건의 내부 구조를 분석할 수 있다.

2.2 FF-TEM 시편 준비 장비

본론 2.1에서 설명한 FF-TEM 분석 과정에서 파쇄, 예칭, 복제 과정은 특별히 용도에 맞게 설계된 장비의 내부에서 이루어진다. 위에서 언급했듯이 고진공, 극저온의 환경에서 작업을 수행하기 때문에 위 환경을 유지하는 장비의 내부에서 파쇄, 복제의 과정까지 수행되어야 한다. 그림 4는 장비의 모습을 나타낸다. 액체 질소와 온도 조절 장치로 시편 지지대의

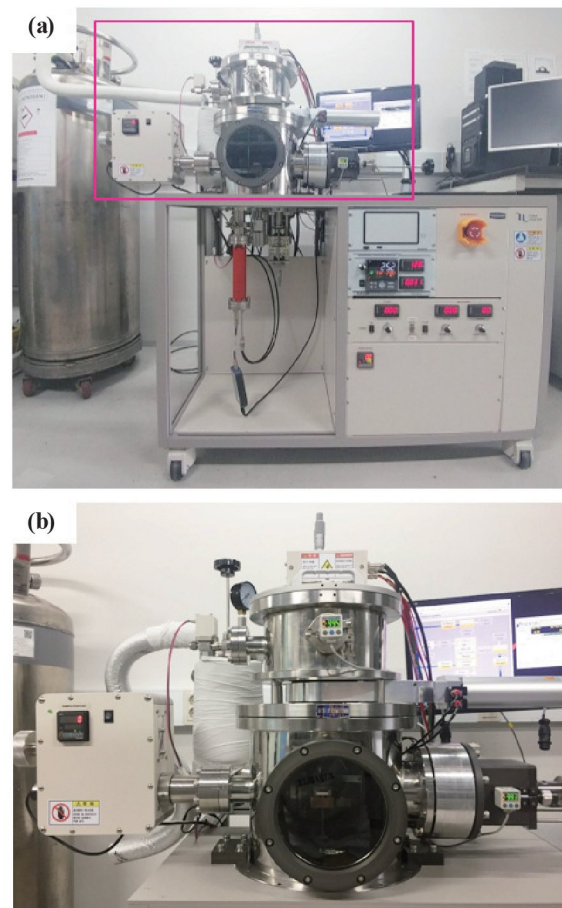


그림 4. FF-TEM 시편 준비 장비의 사진. (a) 장비의 전체 적 구성 모습, (b) 파쇄, 예칭, 복제가 수행되는 챔버의 모습.

온도를 원하는 대로 유지하고 챔버 하부에 위치한 나이프 조정 장치를 이용하여 파쇄를 진행한다. 챔버 상부에 위치한 전자 빔 증착 장치로 백금과 탄소로 이루어진 replica를 제작할 수 있다. 이때, 증착하는 재료의 종류에 따라 챔버 왼쪽의 각도 조절 장치로 각도를 달리하며 표면 정보를 가지는 replica를 제작한다.

2.3 FF-TEM 분석법을 이용한 연성소재 분석의 예시

FF-TEM 방법은 세포막, 리포솜, 베시클(vesicle) 등의 바이오 물질의 구조를 분석 시 가장 많이 사용되어 왔다.^{16,18,19} 세포 구조의 꾸준한 분석과 함께 1960년대부터 블록 공중합체, 계면활성제, 액정 등과 같은 연성소재의 물질의 종류, 구성 성분의 비율, 온도, 농도 등의 조건에 따라 자발적으로 형성하는 구조에 대해서도 많은 연구가 되고 있지만 국내에서는 거의 전무할 정도로 사용처를 찾아보기는 쉽지 않다.

2.3.1 농도, 비율에 의존하는 연성소재의 분석

물과 오일의 에멀전(emulsion) 상태, 계면활성제 시스템

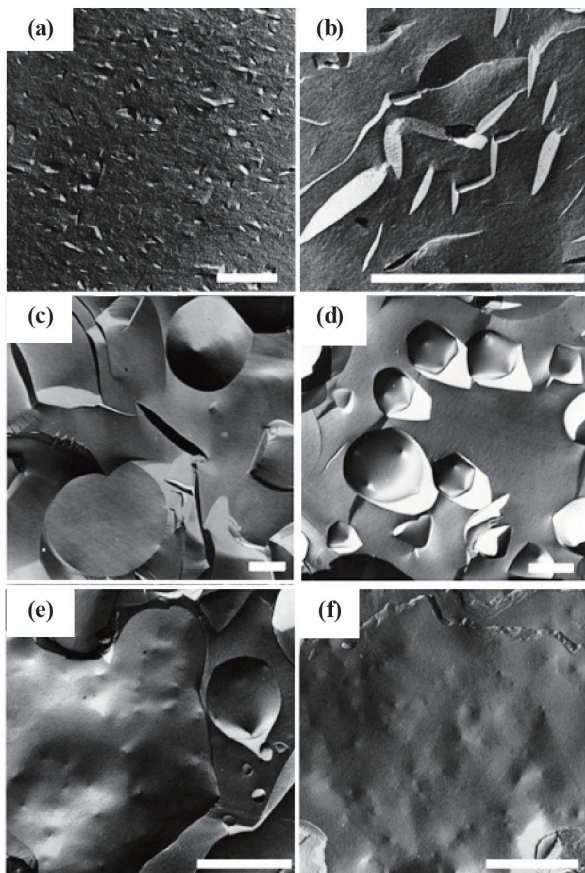


그림 5. FF-TEM images of the observed structures in anionic/cationic aqueous surfactant mixtures as a function of the molar ratio r of the anionic/cationic and of the total surfactant weight volume fraction ϕ . (a): $r=0.41$; $\phi=3\%$, (b): $r=0.43$; $\phi=3\%$, (c): $r=0.55$; $\phi=4\%$, (d): $r=0.569$; $\phi=0.9\%$, (e): $r=0.649$; $\phi=2\%$, (f): $r=0.75$; $\phi=2.65\%$.²⁵

은 농도나 비율에 따라 다양한 나노구조체를 갖는 상 전이가 존재한다. 일반적으로 각 물질의 탄성 특성에 따라 농도가 증가함에 따라 층상 구조(lamellar)부터 베시클(L4), 스폰지 상(L3), 까지 다양한 구조를 형성한다.²⁰⁻²² 양이온성(cationic)과 음이온성(anionic)의 혼합물(catanionic)을 관찰 시에는 계면활성제의 응집이 자발적으로 발생하면서 더 많은 상이 나타나는 것을 확인하였다.²³⁻²⁵ 그림 5를 보면 지방산(fatty acid)과 수산화물(hydroxide) 계열의 계면활성제를 이용하여 그 비율(r)과 물 속에서의 전체 농도(ϕ)에 따른 미세 구조의 변화를 나타낸다.²⁵ 음이온성 계면활성제의 몰 비가 0.41 부터 0.75까지 증가하면서 작은 디스크(disk) (그림 5a)를 시작으로 큰 디스크(그림 5b), 디스크와 이십면체(icosahedra)의 공존(그림 5c), 이십면체(그림 5d), 이십면체와 구멍난 평면(punctured plane)의 공존(그림 5e), 구멍난 평면(그림 5f) 구조까지 계면활성제의 응집 구조가 변화한다. 물 속에서 계면활성제 혼합물의 구조를 형성하고 FF-TEM 방법을 이용하여 내부 구조를 분석함으로써 기존에 발견하지 못한 다양한 구조를 직접적으로 분석할 수 있다.

2.3.2 온도 변화에 의존하는 연성소재의 분석

온도 변화에 따른 연성소재의 분석은 비교적 최근에 시작되었다. 과거에는 정확한 온도를 급속 냉각 전까지 유지하는 것이 다소 어려워 쉽게 분석을 하지 못했지만 1984년에 blue phase 액정 상에 대해 처음으로 내부 구조를 확인하며²⁶ 온도에 의존하는 액정 소재에서 많은 연구가 진행되었다. FF-TEM을 이용하여 특정한 온도 범위에서 액정 분자의 자기 조립 양상이 변화하며 층상 구조(smectic), 육각 구조(hexagonal) 등의 다양한 구조가 형성되는 것을 분석한 연구들이 수행되었고²⁷ 더 나아가 복잡한 구조를 형성하는 액정 상의 구조를 밝히는 결정적인 결과를 얻을 수 있었다. 그림 6은 기존에 smectic 상에서 층들이 파도 모양으로 주기적 구조를 형성하는 B7 액정 상의 나노구조를 나타낸다.²⁸ B7 액정

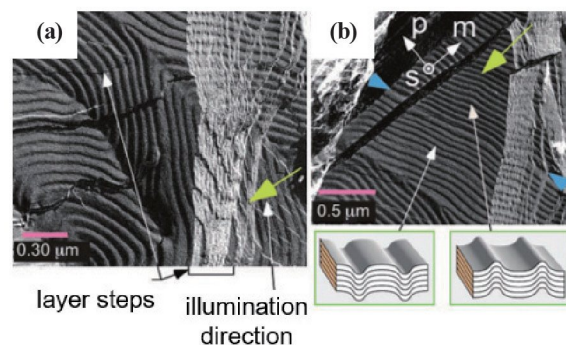


그림 6. FF-TEM images of a surface of a quenched from the B7 phase ($T=115\text{ }^{\circ}\text{C}$) and fractured. s, m, p gives the direction of, respectively, the layer normal, the modulation direction and the polarization direction.²⁸

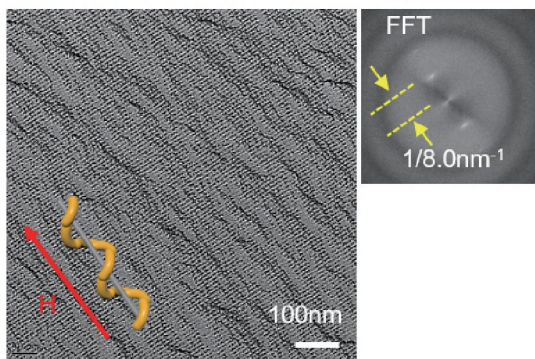


그림 7. FF-TEM textures and corresponding fast Fourier transform (FFT) of N_{TB} structure ($T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$).

상이 나타나는 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 동결을 하고 파쇄를 하여 내부 구조를 드러낸 후, 연두색 화살표 방향으로 shadowing 과정을 진행한 결과이다. 본문 2.1.4에 서술했듯이, 이미지의 음영에 따라 구조의 높낮이 차이가 주기적으로 나타나는 것을 관찰할 수 있고 층상 구조와 함께 약 50 nm 의 음영 주기를 측정함으로써 내부 구조의 주기를 알 수 있었다. 위 결과와 함께 음영의 밝고 어두운 부분이 나타나는 부분이 대칭적으로 나타나지 않는 것을 확인하였고 차이가 나타나는 부분을 자세하게 분석하여 그림 6 아래의 스케치와 같이 층상 구조의 굴곡 형태에 대해 분석하였다.²⁸ 이후에도, 층상구조들이 주기적으로 꼬여있는 helical nanofilament(HNF)상이나²⁹ 스펀지 상(DC)을 이루는 액정 상³⁰에 대해서도 그 내부 구조를 직접적으로 분석하며 복잡한 상들을 좀 더 구체적으로 이해할 수 있었다.

최근에는 분자들이 한 방향으로 배향을 하는 네마틱(nematic) 상에서 나노미터 크기로 꼬인 구조를 가지는 twist bend nematic(N_{TB}) 액정 상의 구조를 분석하였다.^{31,32} 정확히 구분할 수 없었던 액정 상의 내부구조 분석을 통해 기존의 네마틱 상과는 다른 주기적 구조를 발견하였고 그 주기가 10 nm 이하로 매우 짧은다는 이례적인 특성을 알아내며 이론적인 배경과 함께 새로운 액정의 중요한 구조적 특징을 이해할 수 있었다.^{31,32} 그림 7은 본 연구진이 찍은 N_{TB} 액정 상의 FF-TEM 이미지를 보여준다. N_{TB} 액정 상이 나타나는 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 구조를 고정시키고 분석을 진행하였다. 나노 규모의 주기적으로 꼬인 구조로 인해 축을 중심으로 수직하게 높낮이의 차이가 존재하고 이 때 나타난 음영 차이를 측정함으로써 약 8 nm 의 주기를 가지는 것을 알 수 있다. 이를 통해 일반적인 네마틱이 아닌 N_{TB} 상을 가진다는 것을 확인할 수 있다.

위 예시들과 같이 FF-TEM 결과를 통해 복잡한 나노구조체를 직접적으로 분석하고 이와 더불어 polarized optical microscopy(POM), fluorescence confocal microscopy(FCM), x-ray diffraction(XRD)과 같이 광학 분석법, 산란법 등의 결

과와 함께 연성소재의 내부 구조를 정확히 분석하고 특성을 이해함으로써 많은 연구가 진행될 수 있었고 연구 방향에 다양한 가능성을 제공할 수 있는 결과를 얻을 수 있었다.

3. 결론

본 고에서 동결 파쇄 투과전자현미경법에 대한 원리와 방법에 대해 설명하였고 그 예시에 대해 소개하였다. 과거부터 현재까지 내부 구조를 정밀하게 분석하는 기술의 중요성은 날로 높아지고 있다. 동결 파쇄 투과전자현미경법은 시편의 불안정성이 높아 전자현미경 분석이 어려운 연성소재의 내부 구조 관찰을 가능하게 함으로써 보다 신뢰성을 부여하는 결과를 제공한다. 농도나 온도 등에 영향을 크게 받는 세포, 미셀, 액정 등과 같은 연성소재를 원하는 조건에서 구조를 고정시켜 분석함으로써 환경 변화에 따른 미세 구조와 그 형성 메커니즘 또한 분석이 가능하다. 동결 파쇄 투과전자현미경 분석 결과와 함께 분광법, 산란법, x-ray 분석법 등과 결합하여 연성소재의 나노구조체를 분석한다면 연구 결과를 정확하게 이해하는 데에 큰 도움이 된다. 따라서, 시편 제조가 어려운 연성소재의 정확한 나노구조 분석과 이해가 증가하여 무기 소재와 함께 연구 경쟁력을 확보할 수 있을 것이고 더 나아가 실제 산업에 유용한 소재로 이용할 수 있는 가능성을 증가시키는 데에 큰 도움이 될 것이다.

참고문헌

1. K. Matyjaszewski and M. Möller, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, Oxford, 2012.
2. F. H. Schacher, P. A. Rutar, and I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7898 (2012).
3. M. Dubois, V. Lizunov, A. Meister, T. Gulik-Krzywicki, J. M. Verbavatz, E. Perez, J. Zimmerberg and T. Zemb, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **101**, 15082 (2004).
4. D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Korblova, and D. M. Walba, *Science*, **278**, 1924 (1997).
5. H.-T. Jung, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 503 (2002).
6. L. C. Sawyer and D. T. Grubb, *Polymer Microscopy*, 2nd Ed., Chapman & Hall, New York, 1996.
7. H. Friedrich, P. M. Frederik, G. de With, and N. A. J. M. Sommedijk, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 7850 (2010).
8. V. Mittal and N. B. Matsko, *Analytical Imaging Techniques for Soft Matter Characterization*, Springer, Heidelberg, 2012.
9. E. Lee, *Polym. Sci. Technol.*, **24**, 45 (2013).
10. N. J. Severs, and D. M. Shotton, *Rapid Freezing, Freeze Fracture and Deep Etching*, Wiley-Liss Inc., New York, 1995.
11. M. E. Galway, M. E. Heckman, G. J. Hyde, and L. C. Fowke,

- Methods Cell Biol.*, **49**, 3 (1995).
12. M. Muller, N. Meister, and H. Moor, *Mikroskopie (Wien)*, **36**, 129 (1980).
 13. G. Knoll, *Rapid Freezing, Freeze Fracture and Deep Etching*, N. J. Severs and D.M. Shotton, Editors, Wiley-Liss Inc., New York, p 105 (1995).
 14. J. E. Heuser, T. S. Reese, M. J. Dennis, Y. Jan, L. Jan, and L. Evans, *J. Cell Biol.* **81**, 275 (1979).
 15. J. Z. Kiss, L. A. Staehelin, *Rapid Freezing, Freeze Fracture and Deep Etching*, N. J. Severs, D. M. Shotton, Editors, Wiley-Liss Inc. New York, p 89 (1995).
 16. N. J. Severs, *Nat. Protoc.*, **2**, 547 (2007).
 17. D. E. Chandler and W. P. Sharp, *Electron Microscopy: Methods and Protocols*, Humana Press, New York, p 95 (2014).
 18. N. J. Severs, and R. C. Warren, *J. Ultrastruct. Res.*, **64**, 124 (1978).
 19. T. M. Newman, and N. J. Severs. *J. Mol. Cell. Cardiol.*, **22**, 771 (1990).
 20. R. Strey, W. Jahn, G. Porte, and P. Bassereau, *Langmuir*, **6**, 1635 (1990).
 21. W. Jahn and R. Strey, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2294 (1988).
 22. T. Gulik-Krzywicki, J. Dedieu, D. Roux, C. Degert, and R. Laversanne, *Langmuir*, **12**, 4668 (1996).
 23. M. Dubois, B. Deme, and T. Gulik-Krzywicki, *Science*, **283**, 816 (1999).
 24. M. Dubois, B. Demé, T. Gulik-Krzywicki, J. C. Dedieu, C. Vautrin, S. Désert, E. Perez, and T. Zemb, *Nature*, **411**, 672 (2001).
 25. M. Dubois, V. Lizunov, A. Meister, T. Gulik-Krzywicki, J. M. Verbavatz, E. Perez, J. Zimmerberg and T. Zemb, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, **101**, 15082 (2004).
 26. M. Costello, S. Meiboom, and M. Sammon, *Physical Review A*, **29**, 2957 (1984).
 27. K. J. Ihn, J. A. N. Zasadzinski, R. Pindak, A. J. Slaney, and J. Goodby, *Science*, **258**, 275 (1992).
 28. D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Korblova, D. R. Link, R.-F. Shao, W. G. Jang, J. E. MacLennan, O. Mondainn-Monval, C. Boyer, W. Weissflog, G. Pelzl, L.-C. Chien, J. Zasadzinski, J. Watanabe, D. M. Walba, H. Takezoe, and N. A. Clark, et al. *Science*, **301**, 1204 (2003).
 29. L. E. Hough, H. T. Jung, D. Krueerke, M. S. Heberling, M. Nakata, C. D. Jones, D. Chen, D. R. Link, J. Zasadzinski, G. Heppke, J. P. Rabe, W. Stocker, E. Korblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science*, **325**, 456 (2009).
 30. L. E. Hough, M. Spannuth, M. Nakata, D. A. Coleman, C. D. Jones, G. Dantlgraber, C. Tschierske, J. Watanabe, E. Korblova, D. M. Walba, J. E. MacLennan, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science*, **325**, 452 (2009).
 31. D. Chen, J. H. Porada, J. B. Hooper, A. Klittnick, Y. Shen, M. R. Tuchband, E. Korblova, D. Bedrov, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. MacLennan, and N. A. Clark, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **110**, 15931 (2013).
 32. V. Borshch, Y. K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jakli, V. P. Panov, J. K. Vij, C. T. Imrie, M. G. Tamba, G. H. Mehl, and O. D. Lavrentovich, *Nat. Commun.*, **4**, 2635 (2013).