

# X-선 및 중성자 반사율 장치를 이용한 고분자 박막 구조 분석

신관우

## 1. 서론

일상 생활이나, 첨단 산업의 공정에 고분자를 포함하는 연성 박막은 표면 보호를 위한 코팅재로부터, 바이오 센싱이나 전기적 특성 등 특별한 기능을 갖는 박막의 영역까지 다양하게 이용되고 있다. 이러한 특성의 박막의 구조를 구현하기 위해서는 박막의 기본적인 구조적 특성, 두께 및 박막의 평활도의 정보와 다층 박막으로 이루어진 박막간의 계면 구조 등의 정확한 정보의 습득이 매우 중요하다.

물질의 표면 구조를 측정하는 방법으로는 기존의 광학 현미경을 위시하여 원자의 구조를 측정할 수 있는 AFM(atomic force microscopy)나 STM (scanning tunneling microscopy)와 전자를 이용하는 전자현미경 등의 개발로 비약적인 발전을 이루었으며, 최근 근접장을 이용한 NSOM이나 FIB 기술 등의 개발로 새로운 전기를 마련하고 있다. 그러나 이러한 장치들도 살아있는 생체재료나, 상온-상압에서의 유기재료의 구조 측정에는 아직 많은 제약이 있으며, 특히 내부에 존재하는 계면의 정보의 접근에는 어려움이 있다.

80년대 이후에 이론이 정립된 X-선과 중성자를 이용하는 반사율(reflectivity) 장치는 상기한 최근의 표면구조 측정 장치의 개발에도 불구하고, 연성 복합 물질(complex fluid)과 고분자 소재의 표면과 계면 구조 측정을 위한 매우 유용한 장치로 널리 사용되고 있다.<sup>1-4</sup> 특히, 최근 생체 소재의 구조 측정에

매우 중요한 핵심장치로 주목 받고 있다.<sup>5</sup> 광학의 반사, 굴절, 그리고 회절의 원리를 이용한 반사율 장치는 기존의 레이저를 이용하여 기초적인 이론이 정립되었으며, 최근의 극 미세구조(nanostructure)의 연구에 있어서 X-선과 중성자선은 분자단위의 구조 측정에 매우 효과적인 방법이다.<sup>6,7</sup> 일반적으로 고분자의 단분자(monomer unit), DNA의 한 염기쌍, 혹은 단백질의 기본 결합 단위와 같은 분자의 길이가 수 Å 단위이므로, 이러한 분자 단위의 구조적 미세한 변화는 입사한 파장의 길이가 1~4 Å 단위인 중성자와 X-선을 이용할 때 직접적인 구조 정보의 측정이 가능하다.

고분자 구조 분석에 있어서도 X-선 및 중성자 산란은 다양한 기법이 이용되고 있으며, **표 1**에 구분되어 있다.<sup>8</sup>

본 강좌에서는 X-선 및 중성자 반사율 장치를 이용하여 다양한 계면에서 형성된 고분자 및 바이오



신관우

1995 서강대학교 화학과 (학사)  
 1997 KAIST 신소재공학과 (석사)  
 2000 Dept. Materials Science and Engineering, State of Univ. Stony Brook (박사)  
 2000~ Center for Neutron Research  
 2002 NIST, Visiting Scientist  
 2002~ 광주과학기술원 신소재공학과  
 현재 조교수

### X-ray and Neutron Reflectivity Techniques for Characterization of Polymer Thin Films

광주과학기술원 신소재공학과 (Kwanwoo Shin, Department of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, Oryong-dong 1, Buk-gu, Gwangju 500-712, Korea)  
 e-mail: kwshin@gist.ac.kr

**표 1.** X-선 및 중성자 산란 기법을 이용한 고분자 구조 연구 대상

	측정 대상	측정 기법
고분자 비정질 구조 (Amorphous)	Backbone motion	Backscattering (BS)
	Side group motion	Time of flight (TOF)
	Supra-molecular structure	Small angle scattering (X-ray & neutron)
		Diffuse scattering
	Molecular Conformation	Small angle scattering (X-ray & neutron, SAS)
	Organization at Interfaces, (thin film)	X-ray & Neutron Reflection (REF)
고분자 결정 구조 (Crystalline)	Crystal atomic structure	Diffraction (DIF)
	Crystal morphology	Small angle scattering (X-ray & neutron, SAS)
	Crystal vibrations	Triple axis spectrometry (TAS)

관련 유기 소재의 구조 측정 기술을 중심으로 정리하였다. 특히, 유기 고분자 소재 고유의 구조적, 기능적 특성을 유지할 수 있는 환경에서 실시간 측정이 가능한 나노 구조 측정을 선택하여, 깊이 방향 분포도 (depth profiling) 측정이라는 측면에서의 중요성, 측정의 기본 개념, 그리고 대표적인 활용 방법 등을 소개하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 X-선 및 중성자 반사율 측정 기술 개요

중성자와 X-선의 반사율 측정은 기존의 depth profiling 장치가 진공이나 공기중에 노출된 고체 박막에 한정되어 있던 것에 비하여, 다양한 계면에 존재하는 박막의 profiling이 가능하다. 특히, 액체/고체, 혹은 기체/액체가 이루는 평면의 계면에서 고분자의 흡착이나 탈착과 같은 반응에 따른 구조의 변화를 측정하는데 사용 될 수 있다. **그림 2**와 같이 기존의 깊이 방향으로 구조의 분포도를 측정 (depth profiling) 할 수 있는 여타의 측정 장치에 비해 반사율 측정 장치가 갖는 장점은 매우 다양하다.

특히, 표면에 측정에 의하여 beam damage가 적다는 점과 측정에 있어 샘플의 진공이 필요로 없는 유일한 나노 스케일의 depth profiling의 기술이므로 반사율의 측정을 통한 유기 고분자와 생체분자의 구조적, 혹은 동력학적 실험들에 이용될 수 있는 매우 유용한 분석 기법으로 활용될 수 있다.

**표 2.** Depth Profiling 기술간의 비교

Depth profiling 장비명	Effective Resolution	고진공 필수	표면의 Radiation Damage	액체계면 측정
Infrared Microdensitometry	100 μm	YES	YES	NO
Scanning Electron Microscopy	1 μm	YES	YES	NO
Forward Recoil Spectrometry	80 nm	YES	YES	NO
Rutherford Backscattering Spectrometry	30 nm	YES	YES	NO
Secondary Ion Mass Spectrometry	13 nm	YES	YES	NO
Transmission Electron Microscopy	1 nm	YES	YES	NO
X-ray Photoelectron Spectroscopy	1 nm	YES	YES	NO
X-ray/Neutron Reflectivity	1 nm	NO	NO	YES

### 2.2 기본 원리

입사된 특정 파장은 다른 특성을 가진 두 매질이 만나는 계면을 지날 때, 투과와 반사의 운동량 전이 (momentum transfer)가 나타난다. 계면이나 표면이 이론적으로 완전한 평면이라고 가정하면, 반사되는 입사각과 동일각을 이루며 반사하게 된다. 예를 들면, 단색 파장이 입사각을 바꾸어 가면서 균일한 하나의 박막이 이루는 두개의 계면에 조사될 때, 각각의 계면에서 반사된 파의 위상은 입사각에 따라 변하는 광로거리 (beam path)에 의하여 보강 간섭 (constructive interference)와 상쇄 간섭 (destructive interference)이 반복적으로 나타나게 된다. 이때 입사파의 세기와 반사파의 세기의 비를 반사율 (reflectivity)로 정의할 때, X-선과 중성자의 1 보다 작은 성질을 갖는 대부분의 고분자 재료의 특정 각도 이하에서는 전반사에 해당하는 최대치인 1에서 각 계면에서 나타나는 간섭 파형을 유지하면서 감소하게 된다. 일반적으로 중성자나 X-선 반사율 측정장치의 경우  $1 \sim 10^{-8}$  범위의 반사율 측정이 가능하다.

**그림 1**에 정의된 것과 같이 Z를 계면에 수직 방향으로 놓고, X와 Y 좌표를 계면에 평행하게 놓을 때, 입사파동벡터  $k_i$ 와 반사파동벡터  $k_r$ 의 Z 방향 성분의 파동벡터 전이 (wavevector transfer)를  $Q_z = k_i - k_r$ 로 표현할 수 있으며, 이때 입사각을  $\alpha_i$ 로, 반사각을  $\alpha_r$ 로 정의할 때 그 Z 성분의 파동벡터를  $Q_z = k(\sin\alpha_i + \sin\alpha_r)$ 로 주어진다.

이때 대칭 등각의 거울형 반사율은  $\alpha_i$ 와  $\alpha_r$ 을 등각으로 유지시키면서 변화시킬 때 변화하는 여기서는  $Q_z = 2k(\sin\alpha)$  여기서  $k = 2\pi/\lambda$ 로 주어지며  $\lambda$ 는 입사된 빔의 파장이다. 이때 앞서 정의된 것과 같이 반사율은 입사된 파장의 세기 ( $I_0$ )와  $I(Q_z)$ 의 비율인,  $R(Q_z) = \frac{I(Q_z)}{I_0}$ 로 주어진다. 이와 같이 입

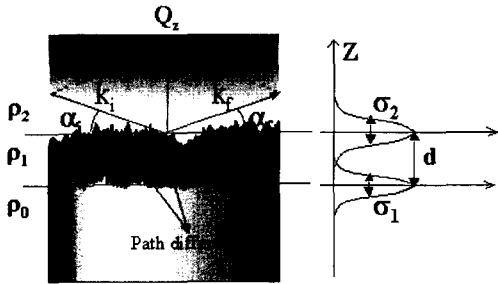


그림 1. 등각 반사율 측정 장치의 샘플 geometry.

사각과 반사각을 변화시키기에 따라 반사율을 측정함으로써 박막표면의 미세구조를 측정하는 것이 본 실험장치의 기본 이론이다. 이러한 파장의 운동량의 변화는 입사된 파의 굴절률 ( $n$ )이 변화하는 매질의 계면에서 일어난다. 이때 굴절률 ( $n$ )은 실수부분 ( $\delta$ )과 허수부분 ( $\beta$ )으로 나타낼 수 있는데 박막재료 (1)의 굴절률은 다음과 같다.<sup>1-3</sup>

$$n = 1 - \delta + i\beta = 1 - \frac{\rho}{2\pi} \lambda^2 b + i\beta$$

여기서 실수부분은 X-선의 경우 전자밀도에 해당하는  $\rho$ 와 전자의 반경에 해당하는  $b$ 가 결정하며, 중성자의 경우는 각각 중량 밀도와 평균 중성자 산란 길이(average neutron scattering length)를 나타낸다. absorption에 의한 상의 변화를 일으키는  $\beta$ 를 무시할 때, X-선과 중성자의 굴절률은 결국  $\rho b$ 의 값이 결정하며 이 값을 산란길이밀도(scattering length density,  $\rho^s$ )라 부른다. 이 값은 샘플의 종류에 따라서 주어지는 고유의 값으로 X-선의 경우 원자번호에 따른 전자 밀도에 의하여 변화하며, 중성자의 경우는 원자번호에 무관하게 각각의 핵이 갖는 고유의 산란 길이 상수의 합으로 주어지기 때문에 전자분포에 의하여 변화하는 계면(실리콘 기질 위의 고분자 박막의 구조)의 경우는 X-선이 유리하나, H, C, O와 N과 같은 낮은 원자번호의 원자로 이루어진 유기 재료사이에 생기는 계면(고분자/고분자 계면)에서는 중성자 반사율이 매우 유리하다.

### 2.3 박막의 밀도, 두께와 거칠기 절대값의 측정<sup>9-12</sup>

반사율 측정 장치를 박막의 측정에 이용할 때, Born 근사법(Born approximation)에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있는데,

$$R(Q_z) \propto \left| \frac{d\rho^s(z)}{dz} \exp(-iQ_z z) \right|^2$$

$d\rho^s(z)/dz$ 는 샘플의 두께 방향으로의 전자 밀도(X-선) 혹은 중성자 산란길이 밀도(중성자)의 변화에 의한 contrast를 나타내며, 간섭에 의해  $dQ_z = 2\pi/d$ 로 반복되는 사인파를 갖는 전형적인 반사율 결과를 얻을 수 있으며, 표면 거칠기(roughness)에 의하여 피크가 넓어지는데 이 정도를 가우스 함수로 계산하여 각각의 계면의 거칠기 또한 직접 얻어진다.

연속되는 간섭 무늬를 각도에 대한 간격으로 표현하면,  $2 d \sin \alpha$ 는 입사빔의 파장에 정수배에 비례하는 관계를 가지므로, 박막의 두께 ( $d$ )는 알려진 입사파의 파장으로부터 쉽게 측정할 수 있으며, 간섭 무늬이 세기는 측정 대상의 박막의 계면이 접한 매질과의 상대적 굴절률의 비에 비례하며, 중성자와 X-선의 경우, 박막의 조성과 직접적으로 관계가 있다. 특히, 측정에 있어서 박막의 두께와 조성(박막의 화학적 조성 및 물리적 밀도 등)은 상호 독립적으로 측정하므로, 각각의 값을 매우 정확하게 측정할 수 있는 장점이 있다.

그림 2는 40 nm 두께의 단일 deuterated polystyrene 박막을 등각 중성자 반사율 측정을 하였을 때 나타나는 반사율 결과를 보여주고 있다. 그림에서 전반사에 해당하는  $R=1$ 의 조건을 충족하는 critical angle ( $\theta_c$ )의 위치는 Snell's 법칙으로부터 박막의 refractive index와 연관 지을 수 있다. 굴절률  $n_I$ 을 갖는 고분자 매질에 입사된 단일 파장의 X-선이나 중성자의 입사각이  $\theta_c$  보다 작을 때는 전반사가 일어나는데,  $\theta_c \approx n_I$ 으로 주어지므로,  $\theta_c$ 는 다음의 관계식을 갖는다.

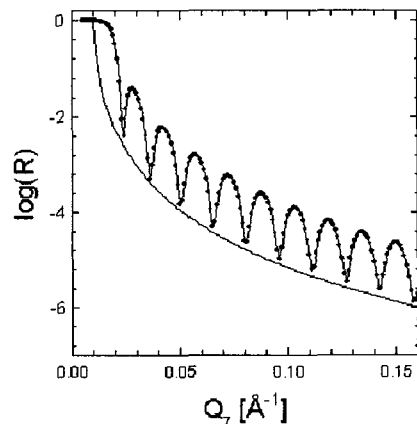


그림 2. 400 두께의 deuterated Polystyrene의 중성자 반사율 모사 (symbol-line)와 Fresnel reflection (line)의 비교.

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{\rho^s}{\pi}}$$

이때  $\rho^s$ 가 앞에서 정의한 산란길이밀도 이므로, X-선의 경우는 전자밀도를 중성자의 경우는 핵자 밀도의 절대값을 얻을 수 있는 것이다.  $dQ_z=0.0157$ 을 주기로 반복되는 사인 파형은 박막의 두께,  $d=2\pi/dQ_c=400 \text{ \AA}$ 를 나타내기 때문에, 쉽게 계산될 수 있다. 이때 두께 정보의 정밀도는 일반적으로  $\pm 1 \sim 2 \text{ \AA}$ 로 ellipsometry나 optical reflectance 장치와 같은 다른 두께 측정 장치에 비하여 월등히 높다.

단일 박막과 같은 경우, 직관적인 결과 분석에 의하여 두께 정보와 밀도의 정보를 얻을 수 있으며, 모델에 의한 fitting 과정을 통하여 박막을 이루는 거칠기의 절대값을 얻을 수 있다. 원자 및 분자 수준에서 고분자가 이루는 표면과 계면은 매우 거칠다. 따라서 고체, 액체상태와 관계없이 평면에 이루는 분자의 불규칙한 배열은 표면의 Z 방향의 점진적인 밀도의 변화 (그림 3)으로 이루어지고 있다. 이러한 표면의 거칠기는 수학적 근사가 가능하다. 일반적으로 고체 시료의 경우는 error-function에 의한 근사가 일반적이며, 고분자의 경우는 hyperbolic tangent function에 의한  $1/\cosh^2$  확률 함수가 널리 사용된다.

예를 들면, 대표적인 확률함수인 가우스 함수 (Gaussian probability function),  $G(z)=1/\sqrt{2\pi\sigma} \exp(-z^2/2\sigma^2)$ 를 이론적으로 완전한 거울상에서 일어나는 반사율  $R(Q_z)$ 에 결합시켜 거칠기 변수인  $\sigma$ 를 계산할 수 있는 것이다. 수학적으로 계산한 모사의 결과는 다음 그림 4에 보여지고 있다.

거칠기 ( $\sigma$ )가 없는 완벽한 표면 ( $\sigma=0$ )인 경우,  $=10, 20 \text{ \AA}$ 에 비하여 낮은  $Q_z$ 에서는 거의 일치하지만, 높은 반사율을 갖는 높은  $Q_z$ 에서는 훨씬 높은 반사율을 갖는다. 이는 표면이 갖는 불규칙적인 inhomogeneity에 의하여 다른 각도로 확산되어서 동일 각도내에서 측정된 반사된 파장의 세기가 약해졌기 때문이다. 그림 4의 오른쪽은 두께에 의한 파형의 변화 (300  $\text{\AA}$ 와 600  $\text{\AA}$ )의 반사율의 차이와 동일한

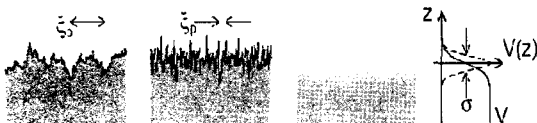


그림 3. 표면 거칠기에 따른 밀도의 분포와 계면 두께의 정의.<sup>13</sup>

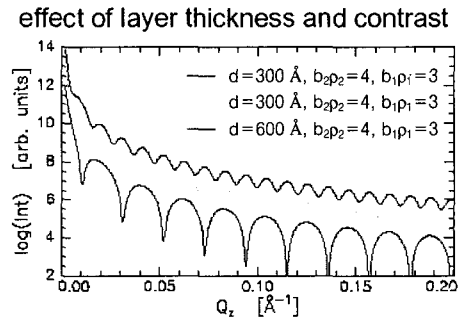
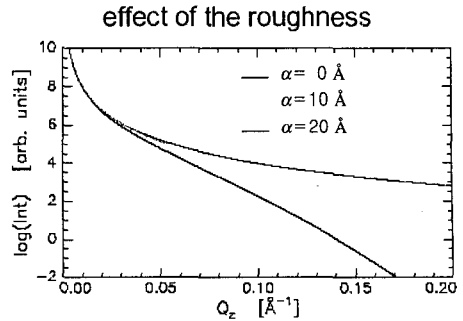


그림 4. 표면 거칠기에 따른 반사율의 변화와 두께와 밀도 contrast의 영향.<sup>13</sup>

밀도를 갖는 박막이 접한 매질과의 밀도의 차이로 나타나는 밀도 대비율(contrast)의 차이에 의한 파형의 변화를 나타낸다. 따라서 입사된 파장이 통과하는 각각의 매질과 매질간의 계면의 변화, 각 매질의 밀도, 그리고 매질이 형성하는 박막의 두께를 동시에 측정할 수 있음을 보여준다. 참고로 다양한 고분자 소재의 박막 구조에 따른 모델링을 위한 기초 밀도 자료는 다음의 웹사이트에서 쉽게 얻을 수 있다.

\*중성자 : <http://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html>

\* X-선 : [http://www-cxro.lbl.gov/optical\\_constants](http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants)

## 2.4 고분자 박막 구조 분석에 이용예

### 2.4.1 고분자 공중합체의 라멜라 구조 형성

A-B체인의 블록으로 이루어진 고분자 공중합체에는 각각 블록간의 혼합 엔탈피 에너지 (enthalpy of mixing)에 영향으로 상분리가 되려는 높은 경향성이 있다. 벌크에서 각각의 체인의 길이에 따라 다양한 마이크로 도메인 (micro-domain)의 구조를 이루게 된다.<sup>14-16</sup> 고체 기질에 이러한 A-B (1:1)의 비가 일정한 공중합 고분자가 박막을 이루는 경우, 고체 기질에 평행한 방향으로 라멜라 구조를 이루게 된다. 이러한 경우, 각 A-B가 이루는 계면이 수평방향으로 존재하고, 이러한 구조 및 동력학을 반사율 측정법에 의하여 측정할 수 있다. 그림 5는 Russell 그

이 측정된 결과로, 각각의 체인이 반복적으로 이루는 라멜라의 period를  $L$  이라고 할때, 박막의 두께 ( $d$ )를 중성자 반사율장치에 의한 결과이다. Bragg peak으로 나타나는 반복적인 라멜라 구조의 high order peak은 박막의 두께와 상관없이 나타나며, 이 peak의 위치에 의하여 두께와 라멜라 period와의 상관 관계를 측정된 결과이다. A와 B의 체인의 중성자 산란길이 밀도를 변화시키기 위하여 PS를 deuterated시킨, P(d-S-b-MMA)가 사용되었다.<sup>14</sup>

### 2.4.2 고분자의 표면 젖음 현상 분석

고분자는 일반적인 유기 액체 분자와는 젖음 특성이 매우 다르게 나타난다. 따라서 고분자 박막이 고체의 표면에서 젖음과 탈젖음 현상을 연구하는 분야는 다양한 고분자 응용기술에서 많은 관심이 있는 분야이다. 고분자의 경우 매우 높은 점성과 낮은 증기압으로 시간에 따른 동력학의 측정이 가능하다. X-선과 중성자는 높은 투과력과 높은 분해능, 그리고 표면에 물리적 영향을 미치지 않으므로, 이러한 시간에 따른 고분자 움직임을 측정하는데 매우 유용하다.<sup>17-19</sup>

Stamm 교수 연구팀은 부분적으로 상분리가 일어나는 polystyrene과 poly(*p*-methylstyrene) (PpMS)

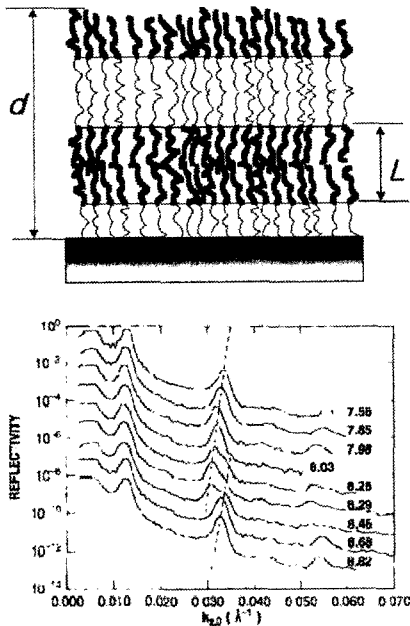


그림 5. P(d-S-b-MMA) diblock copolymer가 라멜라 phase separation을 이루는 모식도(왼쪽)와 중성자 반사율 장치로 두께에 따라 측정된 결과.<sup>14</sup>

의 블렌드의 박막을 만든 후, 시간에 따라 스핀노달 상분리 (Spinodal decomposition)의 현상을 X-선 반사율 측정에 의하여 관찰 하였다. 그림에서 보여지는 것과 같이, 상분리 초기에는 두 블렌드가 504 Å의 두께로 단일상으로 존재하며 매우 낮은 거칠기를 갖고 있으나, 191 시간의 아닐링 (annealing) 후에는 균일한 PS막이 기질 표면에 형성되고, 탈젖음 패턴을 보이는 PpMS의 구조가 관찰 되었다 (그림 6). 이러한 구조는 AFM에 의한 표면 구조 분석과 동일한 결과를 나타내었다. 따라서 고분자 블렌드의 탈젖음 현상이 1) 단일한 블렌드 박막 형성, 2) 2층막으로의 상분리, 그리고 3) 단일 박막 위에서의 다른 막

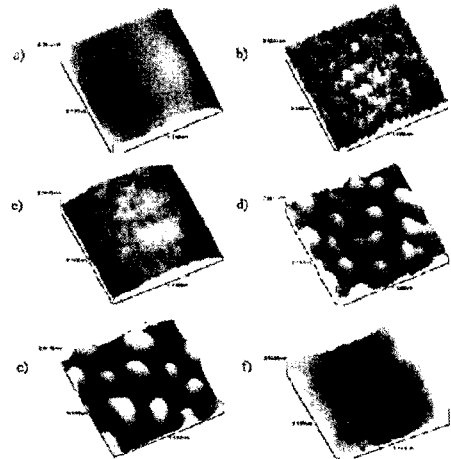
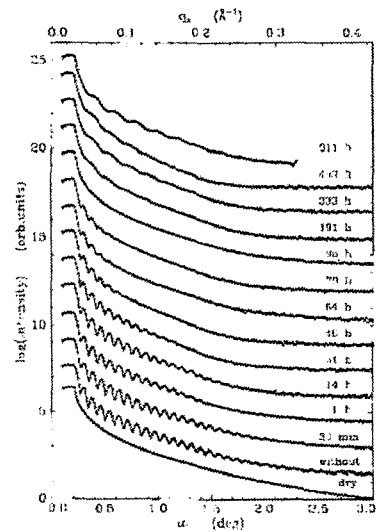


그림 6. Polystyrene과 poly(*p*-methylstyrene) (PpMS) 블렌드의 박막의 시간에 따른 X-선 반사율 측정과 표면의 AFM 결과(오른쪽).<sup>17</sup>

의 탈젓음 막(dewetted layer) 형성 과정을 연구할 수 있었다. 이외에도 중성자 반사율 측정에 의한 PS의 PS-PVP 공중합체 고분자 기질 위의 탈젓음막 형성 구조 등을 측정된 결과 등이 보고된 바 있다.<sup>20</sup>

### 2.4.3 고분자의 점탄성 특성 분석

지난 90년대 후반, 고분자 박막에서 가장 많은 연구자들의 논란의 대상은 수십 나노이하의 박막의 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ )가 벌크상과 차이가 있는지에 대한 실험적 증명이다.<sup>21-24</sup> 다양한 방법에 의한 상호 모순되는 결과가 보고 되었으며, X-선에 의한 박막의  $T_g$  측정 또한 활발하게 연구되었다. 미국 NIST의 Wu 박사팀은 PS 박막을 hydrophobic한 실리콘 기질 위에서 열 팽창에 의한 두께 변화를 X-선 반사율로 측정하여  $T_g$  측정 결과를 보고하였다. 그림 7에서 보듯이, 박막의

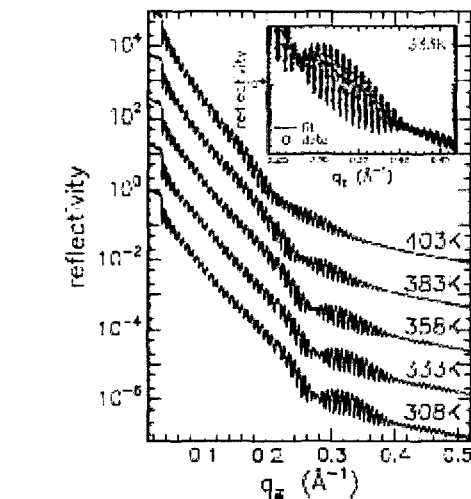
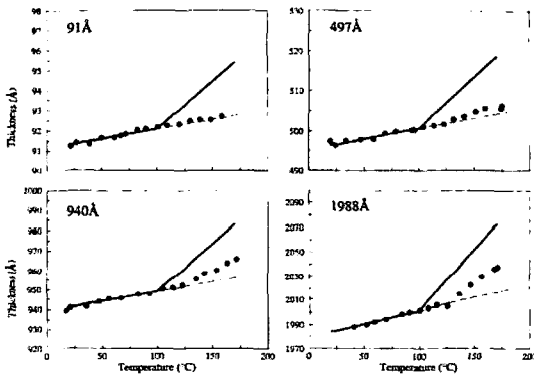


그림 7. X-ray 반사율로 측정된 온도의 변화에 의한 열팽창에 의한 고분자 초기 두께 대비 변화<sup>24</sup> (왼쪽)와 PS박막 위에 Au 클러스터 막을 형성한 후의 온도에 따른 변화.<sup>25</sup>

두께가 얇은 (91 Å~497 Å) 경우 벌크의  $T_g$  (~100 °C)에 비하여 높아졌음을 보여 주었다. 이러한 결과는 기존의 실리콘 oxide가 있는 기질위에서 오히려 감소되었음을 보여주는 것과 정 반대의 결과였다.<sup>24</sup> 이러한 기질에 의한 영향을 제거하기 위하여, 최근 독일의 연구진들은 PS고분자 막 사이에 Au cluster를 넣어 X-선 반사율을 측정하여, 금속 파티클이 PS 고분자의 움직임에 의하여 embedding 되는 과정을 측정하였다. 이 경우 계면에서의  $T_g$ 는 벌크와 크게 다르지 않음을 보여주고 있다.<sup>25</sup>

### 2.4.4 갇힌 공간 (Confined geometry) 내에서의 고분자 계면 구조

고분자 박막의 계면특성은 벌크상에서 나타나는 고분자와 분자 mobility,  $T_g$ , 점성 및 탄성 등이 많이 다르게 측정되었다.<sup>26</sup> 특히, 고분자 박막과 기질과의 강한 상호작용등에 의하여 Capillary wave, 평면 확산(lateral diffusion), friction과 adhesion 또한 기질에 의한 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 박막의 두께가 얇아지면서 생기는 confined effect와 기질과의 강한 상호 작용에 의한 기질효과 (substrate effect)를 각각 이해해 주어야 한다. 이러한 각각의 효과를 분리하기 위하여 기질을 이용하지 않은 박막구조를 측정이 X-선 반사율 측정을 통하여 박막의 양쪽 계면간의 거칠기 및 상관관계등이 연구되었다. 앞서 Born 근사에 의한 반사율은 두 계면이 존재하는 단일 박막의 경우,

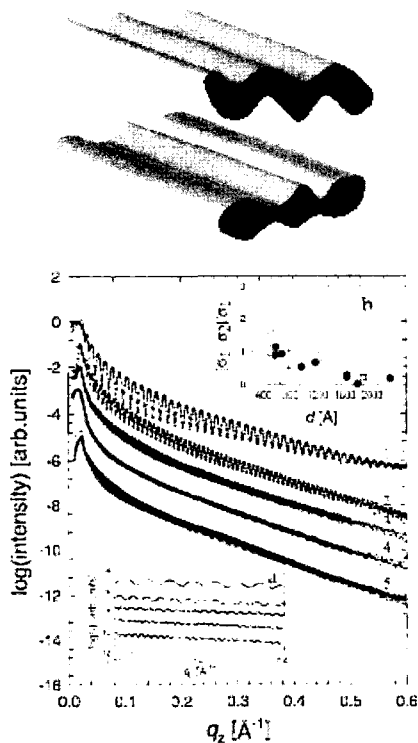
$$I(Q_z) \propto \frac{\rho_0^2}{Q_z^4} [\exp(-Q_z^2 \sigma_1^2) + \exp(-Q_z^2 \sigma_2^2) - 2 \exp(-Q_z^2 \frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{2}) \cos(Q_z d)]$$

반사율을 위와 같이 근사할 수 있으며, 이때 각각의 계면 거칠기 ( $\sigma_1, \sigma_2$ )에 의하여 높은  $Q_z$ 에서의 반사 세기의 감소가 결정된다. 이때 상대적으로 큰 거칠기가 있는 계면이 없는 경우 ( $\sigma_1 = \sigma_2$ )는 진동이 높은  $Q_z$ 에서도 유지되어 단일 거칠기로 표현될 수 있는 반면,  $I(Q_z) \propto 4\rho_0^2 / Q_z^4 \exp(-Q_z^2 \sigma_1^2) \sin^2(Q_z d/2)$  상대적으로 큰 거칠기가 있는 경우 ( $\sigma_1 \neq \sigma_2$ ) 반사율에 의한 진동이 낮은  $Q_z$ 에서도 진폭의 감소로 나타나게 된다.<sup>27</sup>

그림 8에서 free-standing PS 박막을 두께에 따라서 측정된 결과 고분자의 Radius of Gyration이 3배가 되는 두께 이하에서는 free-standing 박막 양면의 거칠기가 매우 다르게 나타났으며, 거울상 반

사율 (specular reflectivity)과 함께 diffuse scattering을 통하여 기질이 없는 양 계면의 상호 상관관계를 밝혀내어 보고된 바 있다. 이를 통하여 이론적으로 완벽한 symmetry가 있어야 하는 free-standing 박막의 양쪽 계면이 confined effect에 의하여 delayed relaxation이 일어날 수 있음을 알 수 있다.<sup>27</sup>

두개의 전혀 섞이지 않는 고분자 박막 사이의 계면의 경우, 엔탈피에 의한 계면 분리 효과와 엔트로피에 의한 계면 증가 현상이 상호 균형을 맞추어 플로리 계수 (Flory's parameter)에 의한 계면높이가 Helfand-Tagami에 의한 이론이 널리 받아들여졌으나, 최근 두 고분자 계면사이에 존재하는 capillary wave에 의하여 더 넓어질 것이라는 것이 예측되어 왔었다. 이는 계면의 거칠기를 나타내는 다음식으로 정리될 수 있는데, 첫 번째 항은 두 고분자의 compatibility에 의하여 결정되며, 두 번째 항은 액체상태의 두 고분자 melt에서 발생하는 capillary wave에 의한 영향을 표시하고 있다.<sup>28,29</sup>

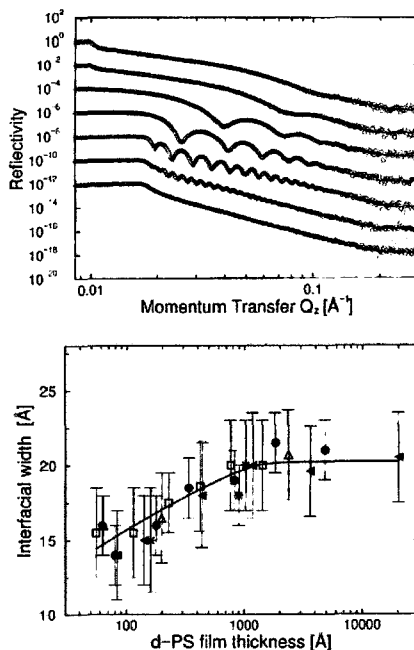


**그림 8.** free-standing polystyrene의 두 계면간의 상호 작용의 모식(왼쪽)과 두께에 따른 등각 X-선 반사율 측정 결과 (오른쪽)<sup>27</sup>. Inset: X-선 반사율 결과를 fitting에 의하여 얻어진 거칠기를 두께에 따라 표시함.

$$\sigma_{PP} = \left[ \frac{a^2}{3\pi\chi} + \frac{kBT}{2\pi\alpha\gamma} \sqrt{\frac{6}{\chi}} \ln \frac{(Q_{\max})^2}{(Q_{\text{coh}})^2 + (Q_{\min})^2} \right]$$

이를 실험적으로 영국의 연구진들이 중성자 반사율 장치를 이용하여 deuterated PS와 PMMA의 박막 사이의 계면 넓이를 측정하였다 (**그림 9**). 한쪽의 박막이 중수소로 치환되어 있기 때문에 X-선 반사율은 보이지 않는 두 박막사이의 계면이 나타나고 있다. 이에 따라서 d-PS 박막의 두께에 따라서 측정된 결과, capillary wave에 의한 계면 넓이의 영향이 두께의 함수로 나타나기 때문에 점차 계면 넓이가 broadening되는 결과를 보여주고 있다.<sup>28</sup>

같은 종류의 고분자가 상호 혼합되는 과정은 고분자의 interdiffusion으로 이해될 수 있다.<sup>29-35</sup> **그림 10**에서 같은 PMMA double layer를 형성시키고 PMMA가 상호 섞여나가는 과정을 중성자 반사율 장치에 의하여 측정하였다. 앞에서의 중성자 반사율 장치에서 이용된 수소의 isotope인 deuterium을 치환시킨 d-PMMA/PMMA 계면을 형성한 후,  $T_g$  이상에서 어닐링 처리하였을 때, 초기에는 d-PMMA와



**그림 9.** d-PS와 PMMA로 이루어진 bilayer에서 d-PS의 두께를 변화시켜 중성자 반사율을 측정 (왼쪽) 결과의 fit에 의한 계면 두께의 변화 (오른쪽).<sup>28</sup>

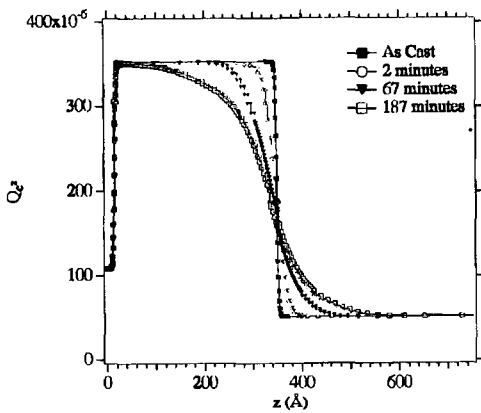
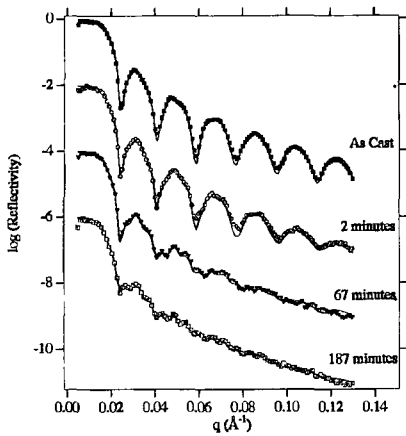


그림 10. d-PMMA/PMMA 계면에서 interdiffusion에 의한 중성자 반사율 측정 (왼쪽)과 그 fit에 이용한 모델 (오른쪽).<sup>29</sup>

PMMA의 계면이 매우 smooth하였으나, 시간에 따라서 두 계면의 혼합이 생기는 것을 확인할 수 있다. 이때의 계면의 구조를 Fickian diffusion coefficient로 분석하게 된다. Lin et al.이 실험한 내용에 의하면 박막의 interdiffusion은 기질을 접한 막의 두께에 많은 영향이 미치는 것으로 확인되었다.<sup>29</sup>

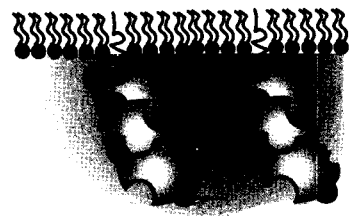
### 2.5 반사율 기법을 이용한 바이오 계면 측정

고분자를 이용한 바이오 모사 박막이나 체액이나 물과 같이 액체를 접하고 있는 고분자 바이오 계면의 측정에서 매우 중요한 측정 방법으로 반사율 장치는 유일한 장치로 이용된다. 특히, polyelectrolyte와 같은 양쪽성 재료들은 물 표면에 Langmuir 막으로 분산이 가능하며, X-선과 중성자 반사율 장치가 널리 이용된다. 또한, 고체 기질 위에서 end-group functionalization을 통한 polyelectrolyte brush를 형성할 수 있어, 액체와 접한 고분자 박막의 swell-

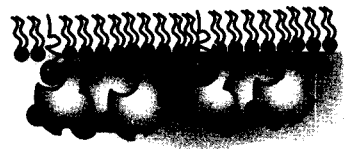
ing 현상을 측정하는데 중성자 반사율 장치가 이용된다. 중성자의 높은 투과특성은 실리콘이나 Quartz와 같은 단일 결정에 energy-loss없이 투과하기 때문에 아래 그림과 같은 액체/고체가 이루는 계면의 측정이 가능하다.<sup>36-40</sup>

나아가 생체막에서 벌어지는 다양한 생화학적 반응은 외부의 단백질과 같은 생체분자들이 표면 흡착 구조의 측정 (그림 11)이 중요한데, 이때는 X-선에 비하여 상대적으로 수소에 대한 동위원소인 중수소 (deuterium)의 치환에 의하여 특정 위치에 동위원소 치환을 하여 매우 높은 산란길이 밀도의 차이를 갖는 중성자 반사율 장치가 활용된다. 특히 물의 표면에 생성된 단분자막은 D<sub>2</sub>O를 사용한 경우 (매우 높은 산란길이 밀도를 갖게 되어 생체막이나 단백질보다 약 6배 이상의 높은 밀도 대비 (density contrast)를 이용하여 다양한 환경에서의 단백질 흡착 및 구

### Vertically aligned molecules



Vs.



### Horizontally aligned molecules

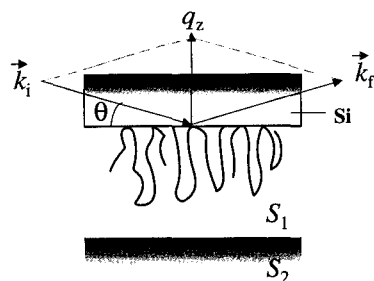


그림 11. 생체막에서 단백질의 흡착에 의하여 형성된 단백질 fibril구조의 모식도 (왼쪽)와 액체를 접한 polyelectrolyte의 brush 구조 측정 중성자 반사율 측정 geometry (오른쪽).



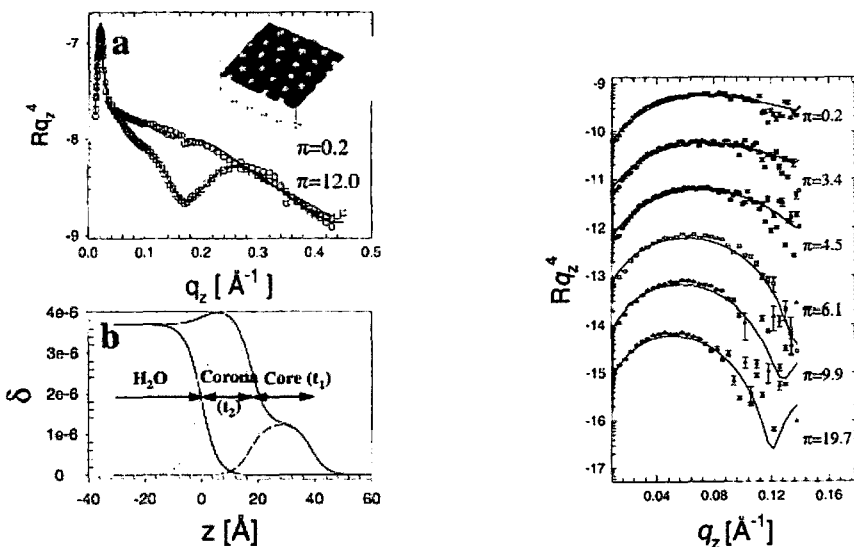
조 측정 실험이 가능하다. 이러한 중성자 산란의 특성을 이용하여 최근 많은 연구 그룹들은 용액내에서의 생체 고분자나 생체 유사 재료의 구조적 연구를 수행하고 있다.

단분자를 형성하는 방법으로 널리 이용되는 Langmuir 박막은 고분자의 양쪽성 성질이 있을 경우, 물의 표면장력을 이용하여 dilute된 고분자 용액을 분산시켜, 마치 연결된 surfactant와 같은 단분자 상태에서 밀도를 조절할 수 있다. 이때, 액체위에서의 단분자막은 수 나노미터 이내의 두께로 형성되며, 공중합체의 경우, 친수성에 의한 차이에 의하여 매우 높은 마이셀이 형성될 수 있다. **그림 12**에서, PS-PVP (poly styrene - poly vinyl pyridine) 공중합체는 PS와 PVP의 친화성에 차이에 의해서 분자단위의 상 분리가 일어난다.<sup>40</sup> 이러한 PS와 PVP는 또한 물에 대한 친화성, 즉 친수성이 차이가 나며, PVP에 N-기의 비공유 전자쌍의 반응성을 이용해 그 친수성을 미세하게 조절할 수 있다. **그림 12**에서 보여주는 실험은 PS-PVP에 중수소 치환된 부틸요오드기 (d-C4I)를 부착하여 부틸기에서 나오는 소수성과 이온의 친수성을 모두 부여한 고분자 용액을 물위에 뿌림으로서 2차원 자기 조립된 구조를 갖는 분자단위의 단일 Langmuir 박막의 형성 구조를 중성자 반사율 측정장치를 이용하여 측정한 결과이다. 이러한 Langmuir 구조를 측정하는 간접적인 방법으로는 그

박막을 고체 표면에 옮긴 후 전자현미경이나 AFM, 혹은 직 간접적인 상태에서 FT-IR 등으로 측정하는 방법이 있으나 물 표면 위에서의 직접적인 결과를 확인하기 위하여서는 수평형 시료를 이용할 수 있는 특수한 장치의 반사율 장치가 이용된다. 특히, X-선 반사율 측정 장치를 이용하여 Iodine 이온의 분포를 이용하여 친수성 PVP기의 구조를 측정하고, PVP에 붙은 hydrocarbon을 deuterated 시켜서 중성자를 이용하여 비교하는 실험 결과를 보여 준다. 일반적인 상 분리 구조는 원자힘 현미경 사진이 **그림 12(a)** 상부의 격자 그림으로 보여주고 있다. 그림에서 2차원 미셀 (2D micelle)의 core 부위는 PS이며, corona는 PVP-C4I로 이루어져 있다. C4의 hydrocarbon은 deuterated 되어 있으므로 중성자에 의하여 측정이 가능하다. 그 결과는 **그림 12** (오른쪽)에 나와 있으며, 측정 반사율은 표면 압력이 증가함에 따라서, 그 진동주기의 최소점이 낮은  $Q_z$ 의 방향으로 이동하고, 이에 따라 그 박막의 PVP 분자들의 구조변화를 정량적으로 측정할 수 있게 된다.

### 3. 결론

#### 3.1 X-선과 중성자 반사율 장치의 상호 보완성 앞서 다양한 예에서 사용한 것과 같이 고분자 박막



**그림 12.** PS-PVP(d-C<sub>4</sub>I) diblock Langmuir 막을 표면압력에 따라 X-선 반사율에 의하여 측정 (왼쪽 a)와 그 결과를 fit한 모델(왼쪽 b)이며 내부의 그림은 대상 박막을 실리콘 표면에 옮겨 측정한 원자힘 현미경 사진. 같은 결과를 중성자 반사율 측정장치로 측정한 결과.<sup>40</sup>

과 관계된 ordering 구조, viscoelastic 특성, diffusion, polyelectrolyte, brush, 단백질 흡착 등 많은 영역에서 X-선과 중성자 선은 수 나노미터 이내의 극미세 박막 구조를 이해하고 구체적인 구조를 분석할 수 있는 매우 유용한 장치이다. 한가지 강조하고 싶은 것은 중성자나 X-선 반사율 장치가 박막에서 매우 중요한 정보를 제공함에도 불구하고, 각각 핵자의 밀도와, 전자의 밀도라는 상호 보완적인 특징이 있다는 점이다. 즉 중성자 반사율 측정장치와 여타 다른 측정장치와의 관계이다. 따라서 많은 경우 실험을 기획할 초기 단계부터 이 두 장치를 공동되게 적용할 수 있는 실험 환경을 준비한다.

방사광 가속기로 집중된 X-선의 경우 중성자에 비해서 낮은 바탕값 (background)과 높은 세기 때문에 더 높은  $Q_z$  지역까지도 측정할 수 있다는 장점이 있으나, 생체막을 포함한 액체가 포함된 유기 박막의 연구에는 다음의 두 가지 이유로 중성자 반사율 장치가 더욱 유용하게 쓰인다. 첫째는 중성자선의 투과력을 들 수 있다. 예를 들면 최근에 높아지고 있는 BT의 핵심 기술인 생체막, 혹은 유사 인공 생체막 (biomimetic membrane)의 실험에서는 이온을 동반한 인체내 유사 체액에 접촉하고 있을 때만이 그 측정 조건을 충족시킨다. 이때 대상 표면을 입사선에 노출시키고자 할 때, X-선의 경우는 액체로 된 완충 용액, 혹은 일반적인 생체막을 지탱하는 고체 기판 (실리콘 또는 석영)을 투과할 때 발생하는 에너지의 손실이 너무 커서 측정하기 매우 어렵다. 그러나 중성자의 경우, 실리콘이나 석영을 포함하는 대부분의 단결정, 혹은 알루미늄과 같은 금속판인 경우도 80~90%의 투과율을 보인다. 또 다른 대표적인 장점은, 중수 소화 (deuteration)를 통해 대상체의 특정 부위의 contrast를 쉽게 조절할 수 있다는 점에 있다. X-선의 경우에는 탄수화물로 이루어진 유기체들의 전자밀도가 매우 유사하므로 예를 들어, PS과 PMMA와 같은 C, H, O만으로 이루어진 물질사이의 구분이 매우 어렵다. 이에 비해 중성자의 경우는 화학적으로 매우 유사한 성질을 갖는 수소와 중수소를 치환시켜서 매우 높은 contrast를 부여할 수 있다. 많은 경우 중수소를 치환시킨, deuterated PS (d-PS), 혹은 d-PMMA 따위의 완전 치환된 물질이나, 혹은 그 중 일부만을 치환시켜서 다른 물질과 크게 다른 접촉 계면을 만들 수 있다.

덧붙여, 입사선에 노출된 계면 부위는 그 노출면적의 평균값으로 측정되므로 대상물질의 평면 정보도

한 반사율 측정 장치를 이용함에 있어서 매우 유용하다. 따라서 측정 내용에 근사하는 모델을 정립하는데 매우 중요한 장치로 2차원 구조를 3차원 실공간으로 표현할 수 있는 AFM이 최근 많이 사용되고 있다. 정확한 구조 정보를 위해서는 측정 가능한 모든 경우에 반드시 이와 같은 다양한 장치로부터의 상호 보완적인 실험정보가 확보될 때 더욱 신뢰할 수 있는 실험 결과를 기대할 수 있다.

### 3.2 X-선과 중성자 반사율 장치의 국내 동향

최근 다양한 분야의 박막시료의 표면 및 경계면의 비파괴적인 나노 구조 측정 기술로 활용되고 있는 반사율 측정장치는 미국, 일본, 유럽 등의 국가 연구소를 중심으로 개발되어 이용되어 왔다. X-선과 중성자 반사율 측정장치는 장치의 구조상 크게 두가지로 나눌 수 있는데, 고체 시료중심의 수직형 장치와 액체 시료 중심의 수평형 장치이다.<sup>5</sup> 국내에서도 X-선을 이용한 장치는 활발하게 이용되어, 포항가속기 및 여러 랩 소스가 도입되어 있으며, 결정구조를 연구하는 X-ray diffractometer를 이용하여 쉽게 측정이 가능하다. 이에 비하여 중성자 반사율 장치는 국제적으로 40대 이상의 장치가 개발되어 있음에도 불구하고, 원자로라는 대형 시설이 필요하기 때문에 국내에는 보유하지 못하고 있었으며, 외국의 시설 또한, 쉽게 접근하기 어려운 점이 있었다. 최근, 원자력연구소 내의 연구형 원자로인 하나로에 수직형 장치가 개발에 착수한지 4년 만에 완료 단계에 있으며, 2005년에는 일반 연구자들에게 공개될 예정이다. 또한, 고분자 등 유기 소재 구조 측정에 유리한 냉중성자 사업이 끝나는 2008년경에는 바이오 소재의 계면 측정이 가능한 수평형 장치까지 보유하게 된다. 이러한 장치의 개발과 더불어, 국내에서도 중성자 및 X-선을 이용한 반사율 측정 장치를 이용하여, 많은 고분자 분야의 분석 연구가 가속화되기를 기대하며, 특히, BT기술과 관련된 생체고분자 물질의 in situ-real time 계면 측정이라는 새로운 장을 열게 될 날이 멀지 않았음을 확신한다.

**감사의 글:** 본 강좌 내용중 일부는 한국원자력연구소 하나로 증장기 사업과 과학기술부의 원자력 연구 개발 사업 및 21세기 프론티어 연구개발 사업으로 시행한 양성자 기반공학 기술사업의 양성자가속기 이용자 프로그램 (No. M202AK010021-04A1101-02110)의 연구결과임.

## 참고문헌

1. T. P. Russell, *Mat. Sci. Rep.*, **5**, 171 (1990).
2. J. Daillant and A. Gibaud, *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Application*, (Springer, Berlin, 1999). R. J. Roe, *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, New York, 2000.
3. M. Tolan, *X-ray scattering from soft-matter thin films*, Springer, Berlin, 1999, Vol. 148. J. Als-Nielsen, *Structure and Dynamics of Surfaces, II. Phenomena, Models and Methods*, W. Schommers and P. von Blanckenhager Editors., Springer, Berlin, 1987.
4. J. F. Ankner, C. F. Majkrzak, and S. K. Satija, *Natl. Inst. Stand. Technol.*, **98**, 47 (1993).
5. 신관우, 이정수, *Physics & High Technology*, Feb/Jan, 27 (2002).
6. M. Born and E. Wolf, *Principle of Optics*, 7th Eds., Cambridge University Press, London, 1999.
7. J. Penfold, *et al*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 3899 (1997).
8. J. S. Higgins and H. C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, London, 1994.
9. L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).
10. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B.*, **38**, 2297 (1988).
11. M. K. Sanyal, S. K. Sinha, K. G. Huang, and B. M. Ocko, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 628 (1991).
12. S. Garoff, E. B. Sirota, S. K. Sinha, and H. B. Stanley, *J. Chem. Phys.*, **90**, 7507 (1989).
13. O. H. Seeck, New techniques for reflectivity refinement, (1st workshop of X-ray and neutron reflectivity techniques for surface nano-characterization: GIST, 2003).
14. P. Lambooy, T. P. Russell, G. J. Kellogg, A. M. Mayes, P. D. Gallagher, and S. K. Satija, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2899 (1994).
15. S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija and C. F. Majkrzak, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1852 (1989).
16. S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija and C. F. Majkrzak, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5677 (1990).
17. P. Muller-Buschbaum, S. A. O'Neill, A. Af-frossman, and M. Stamm, *Macromolecules*, **31**, 5003 (1998).
18. P. Muller-Buschbaum, J. S. Gutmann, and M. Stamm, *Macromolecules*, **33**, 4886 (2000).
19. G. Henn, D. G. Bucknall, M. Stamm, P. Van-hoorne, and R. Jerome, *Macromolecules*, **29**, 4305 (1996).
20. Z. Li, *et al*, *Macromolecules*, **30**, 8410 (1997).
21. W. J. Ortiz, *et al*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 867 (1993).
22. J. L. Keddie, *et al*, *Europhys. Lett.*, **17**, 59 (1994).
23. W. L. Wu, *et al*, *Macromolecules*, **28**, 771 (1995).
24. W. E. Wallace, J. H. van Zanten, and W. L. Wu, *Phys. Rev. E*, **52**, R3329 (1995).
25. R. Weber *et al*, *Phys. Rev. E.*, **64**, 061508 (2001).
26. M. Tolan, *et al*, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2731 (1998).
27. K. Shin, Y. Pu, M. Rafailovich, J. Sokolov, O. H. Seeck, M. Tolan, and S. Sinha, *Macromolecules*, **34**, 5620 (2001).
28. M. Sferrazza, C. Xiao, R. A. L. Jones, D. G. Bucknall, J. Webster, and J. Penfold, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3693 (1997).
29. O. H. Seeck, I. D. Kaendler, M. Tolan, K. Shin, M. Rafailovich, J. Sokolov, and R. Kolb, *Appl. Phys. Lett.*, **16**, 182 (2000).
30. E. K. Lin, W.-L. Wu, and S. K. Satija, *Macromolecules*, **30**, 7224 (1997).
31. M. Stamm, S. Huttenbach, G. Reiter and T. Springer, *Europhys. Lett.*, **14**, 451 (1991).
32. A. Karim, A. Mansour, G. P. Felcher, and T. P. Russell, *Phys. Rev. B.*, **42**, 6846 (1990).
33. A. Karim, G. P. Felcher, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **27**, 6973 (1994).
34. K. Kunz and M. Stamm, *Macromolecules*, **29**, 2548 (1996).
35. E. K. Lin, R. Kolb, S. K. Satija, and W.-Li. Wu, *Macromolecules*, **32**, 3753 (1999).
36. L. T. Lee, O. Guiselin, A. Lapp, B. Barnoux, and J. Penfold, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2838 (1991).
37. J. Su, R. K. Thomas, and J. Penfold, *Langmuir*, **13**, 2133 (1997).
38. T. J. Su, J. R. Lu, R. K. Thomas, and J. Penfold, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 937 (1997).
39. S. W. An, R. K. Thomas, F. L. baines, H. C. Billingham, S. P. Armes, and J. Penfold, *Macromolecules*, **31**, 7877 (1988).
40. M. A. Johnson, C. M. B. Santini, J. Iyer, S. K. Satija, R. Ivkov, and P. T. Hammond, *Macromolecules*, **35**, 231 (2002).
41. K. Shin, M. Rafailovich, J. Sokolov, D. Chang, J. K. Cox, R. B. Lennox, A. Eisenberg, A. Gibaud, J. Huang, S. L. Hsu, and S. K. Satija, *Langmuir*, **17**, 4955 (2001).