# 포항 방사광가속기 소각 X-선 산란 빔라인

신태주 · 김제한 · 김광우 · 진경식

## 1. 서론

방사광가속기란 전자총에 의해 만들어진 전자들을 고주파, 특히 주파수가 1~수십 GHz인 마이크로웨이브를 이용하여 광속과 거의 같은 속도(광속의 99.999997%)로 가속시키고, 이 전자 빔을 전자석을 이용하여 진로 또는 방향을 바꾸어 그 꺾이는 접선방향으로 매우 강력한 빛을 발생시키는 거대장치이다. 이때 발생하는 방사광은 낮은 에너지 영역의 가시광선에서 높은 에너지의 X-선에 이르는 넓은 파장영역을 가지며 종전의 광원에 비하여 백만 배 이상 밝다(**그림 1**). 따라서 이렇게 밝은 빛을 이용함으로써 종전에는 불가능했거나 어려웠던 실험을 수행하게 할 수 있게 되어 화학, 물리, 생명, 재료 등의 순수 기초과학 및 의학, 철강, 반도체, 기계, 전자공학에 이르는 다양한 응용분야의 획기적인 발전에 기여하고 있다. 빛과 물질의 상호작용을 이용한 실험에 아주 유용한 방사광가속기의 주요 성질로는 적외선부터 X선까지의 넓은 범위의 연속적인 파장의 빛이 나오고, 빛이 거의 퍼지지 않고 방향성이 있어 단위면적당 빛의 세기가 크며, 편광성이 강하고, 시간적으로 펄스(pulse)의 구조를 가진다는 점 등이다. 이를 이용하여 원자 및 분자 분광학, X-선 이미징, X-선 회절 및 산란, X-선 흡수 분광학, 표면 및 계면 연구, 단백질 결정구조 분석, 광화학반응 등의 과학적 기초연구와 토포그래피(topography), 리소그래피(lithography)를 이용한 나노-마이크로 구조체 제작 등의 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 방사광의 사용범위는 해가 갈수록 급속히 늘어나는 추세에 있으며, 포항 방사광가속기는 1995년 1기의 휨자석 회절 빔라인(3C2)에서 출발한 이후로 안정적이고 강한 광원을 마련하여 현재 가동 중인 29기 빔라인을 이용하여 여러 분야의 첨단연구를 수행해오고 있다.

방사광 가속기의 세대를 나누는 기준은 방사광 가속기의 기본적인 빔 특성과도 관련이 있지만 저장링의 기본 구조와도 깊은 관련이 있다. 선형의 전자입사장치의 말단에서 각 빔라인을 이끌어 낼 수 있는 구조로 되어있는 것을 1세대 가속기, 전자를 원형의 저장링에 입사하여 휨자석을 이용하여 방향을 바꿀 수 있도록 함으로써 전자를 일정시간 동안 지속적으로 저장함은 물론이고 전자의 방향이 바뀔 때 나

**신태주**

1996 연세대학교 화학과(학사)
1998 포항공과대학교 화학과(석사)
2002 포항공과대학교 화학과(박사)
2002~2005 Brookhaven National Laboratory (Postdoctoral Researcher)
2005~현재 포항가속기연구소 책임급연구원

**김광우**

1986 단국대학교 물리학과(학사)
1988 단국대학교 물리학과(석사)
1997 단국대학교 물리학과(박사)
1991~현재 포항가속기연구소 책임연구원

**김제한**

1988 제주대학교 에너지공학과(학사)
1990 서울대학교 원자핵공학과(석사)
1993~현재 포항가속기연구소 선임연구원

**진경식**

2003 충남대학교 화학과(학사)
2008 포항공과대학교 화학과(박사)
2008~현재 포항가속기연구소 선임연구원


**Small-Angle X-ray Scattering Beamline at Pohang Accelerator Laboratory**

포항가속기연구소(Tae Joo Shin, Jehan Kim, Kwang-Woo Kim, and Kyeong Sik Jin, Pohang Accelerator Laboratory, San 31 Hyojadong, Nam-gu, Pohang, Gyungbuk 790-784, Korea) e-mail: stj@postech.ac.kr

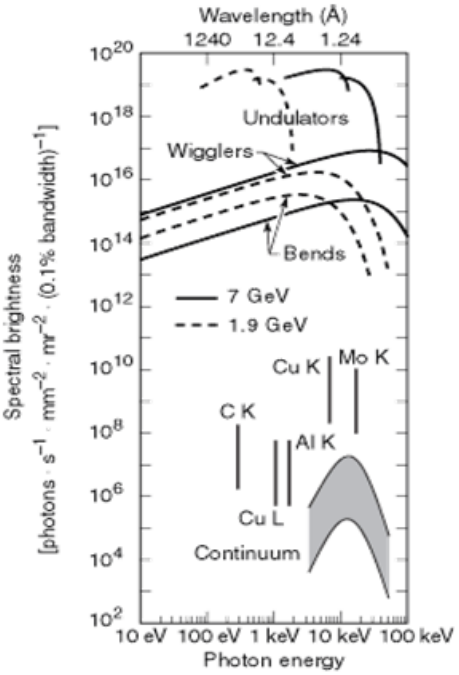



**그림 1.** 전형적인 X-선 광원과 방사광가속기 광원의 세기 비교.[1] 전형적인 연속 X-선 광원의 세기는 작동전압 및 전류 등에 의해 크게 영향을 받으므로 대략적인 추정치의 영역으로 나타냈으며 수직선들은 정적 음극선관(stationary-anode tube), 회전 음극선관(rotating-anode tube), 그리고 마이크로집속 회전 음극선관(microfocused rotating-anode tube)에서 발생된 X-선 광원의 세기를 수직선의 아래 부분, 중간부분 그리고 윗부분으로 나타낸 것이다.

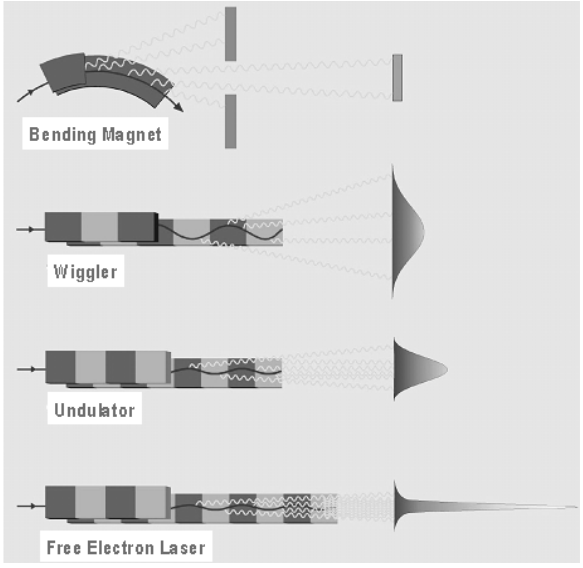



**그림 2.** 방사광 가속기원의 개략적인 모식도. 노란색의 파형은 자기장에 의해 방향이 바뀐 전자빔의 궤적을 나타내며 오른쪽의 주황색의 사각형 혹은 Gaussian 모양은 각각의 광원에서 발생한 빔의 세기를 모식화한 것이다(Copyright ©DESY 2006).

오는 빛을 이용할 수 있도록 하는 저장링 구조를 가진 것을 2세대 방사광가속기라 한다. 3세대 방사광가속기는 주기가 수 십 cm~수 십 mm에 이르는 수십 혹은 수백 개의 연속적인 자석 쌍의 구조로 이루어져 있는 위글러와 언듈레이터를 삽입할 수 있도록 저장링의 크기를 키워 수 미터 이상의 직선구간을 가지게 한 구조로 휨자석 광원보다 수십~수천 배 강한 빛을 얻을 수 있다. 위글러는 **그림 2**에서 볼 수 있듯이 빔의 퍼지는 정도는 휨자석 광원보다 크지만 수십 개의 자석에서 형성된 빛을 이용할 수 있어서 빛의 세기가 커지며 임계에너지도 휨자석 빔라인에 비해 높아지는 특징이 있어 강하고 연속적인 빔을 필요로 하거나 높은 에너지에서 강한 세기를 필요로 하는 빔라인에 적합하다. 언듈레이터는 위글러에 비해 자석의 주기가 짧고(수 십 mm 이내) 장치 내에 수백 개의 전자석이 배열된 구조를 가져 자석들의 각 주기에서 방출되는 방사광들이 결맞음 현상에 의해 보강간섭을 일으켜 뾰족한 봉오리들로 이루어진 스펙트럼을 가지도록 한다. 언듈레이터 광원은 휨자석 광원에 비해 수백~수천 배 강한 빛을 발생시킬 수 있게 된다. 여기서 언듈레이터의 길이를 보다 확장하여 수 십 혹은 수백 미터에 달하게 하여 광원이 방출되도록 하면 거의 완벽한 결맞음을 가지며, 빔의 크기도 작고, 빔의 세기는 3세대 광원에 비하여 약 100억 배 이상 세어지는 4세대 광원을 얻을 수 있게 된다.

언듈레이터에 대해 좀더 아래에 기술하고자 한다. 언듈레이터 각 자석 단위들의 잔류자장세기는 $B_r$, 폭을 $\lambda_u$, 길이를 $L$, 두께를 $T$라고 하고, 각 자석 쌍의 폭과 길이가 있는 면이 서로 마주보고 간격(g)만큼 떨어져 있을 때, 중간 점에서 자장의 세기는

$$B_0 = \frac{2B_r}{\pi}\left[\tan^{-1}\left(\frac{\lambda_u L}{g\sqrt{g^2+\lambda_u^2+L^2}}\right)-\tan^{-1}\left(\frac{\lambda_u L}{(g+2T)\sqrt{(g+2T)^2+\lambda_u^2+L^2}}\right)\right]$$

이다. 이때 자석의 폭은 자장의 주기가 되도록 자석들이 정렬되어 있다. 전자가 두 자석의 가운데를 통과하면 전자는 좌우로 자석의 영향에 의해 요동치고, 통과하는 방향을 중심으로 하는 작은 입체각내에서 광자의 대부분을 방출한다. 이 영역에서 방출되는 광자의 양($F_{n,cc}$)은 전자의 운동에 의한 전류 값을 $I$라고 할 때, 흔히 사용하는 단위로

$$F_{n,cc} = 1.431\times10^{14}\, N Q_n\, I\,[\mathrm{A}]$$ 가 된다.

여기서, $N$은 나열된 자석쌍의 개수,

$$Q_n = (1+K^2/2)F_n/n,$$

$$F_n = \frac{K^2 n^2}{(1+K^2/2)^2}\left\{J_{\frac{n-1}{2}}\left[\frac{nK^2}{4(1+K^2/2)^2}\right]-J_{\frac{n+1}{2}}\left[\frac{nK^2}{4(1+K^2/2)^2}\right]\right\}^2$$

$$K = 0.934\,\lambda_u[\mathrm{cm}]B_0[\mathrm{T}],$$

위에서 $J$는 Bessel 함수, $n$은 홀수이다. $n$이 짝수이면 $Q_n$=$F_n$=0이 된다. $n$번째 조화에너지는

$$E_n[\mathrm{keV}] = 0.95\frac{nE^2[\mathrm{GeV}]}{(1+K^2/2)\lambda_u[\mathrm{cm}]}$$ 가 된다.

방사광을 이용한 분석 방법들 중의 하나인 소각 X-선 산란(small-angle X-ray scattering, SAXS)법은 물질의 구조분석에 이용되어 온 가장 오래된 기기분석법들 중의 하나로 무기물, 유기물 및 생체 구조물 등 다양한 분야의 재료에 대한 연구가 가능하며 용액 내에 분산된 입자의 크기, 비정질 고분자의 밀도 요동, 이성분계 또는 다성분계 고분자의 상분리 거동 및 계면 두께변화 등, 수 나노미터에서 수백 나노미터에 이르는 구조를 분석하기 위한 분석법이다. X-선을 대상 물

질에 조사하면 X-선이 물질을 통과하면서 산란되는데 원자들의 상대적인 위치에 따라 서로 간섭을 하게 된다. 이때 상호간섭이 일어나는 위치와 상호간섭의 정도는 원자의 종류와 위치에 따라 결정되므로 산란된 X-선의 소멸 혹은 보강 간섭현상으로부터 물질 내의 전자분포에 대한 정보를 얻게 된다. 최근에는 그린 에너지기술, 나노기술, 바이오 기술 및 융합기술이 커다란 이슈가 됨으로 인해 방사광 X-선 산란법의 활용도와 중요성이 점점 더 커지고 있다. 소각 X-선 산란을 이용한 구조해석에 대한 기본적인 원리 및 보다 상세한 내용은 다른 문헌을 참고하길 바란다.[2]

현재 포항 방사광가속기에는 휨자석으로부터 발생하는 X-선을 사용하는 4C1 빔라인과[3] 4C2 빔라인에서[4] 이용자 실험이 수행 중이며, 마이크론 크기에 달하는 큰 구조연구와 나노재료 및 생체재료의 실시간 거동에 대한 연구를 수행하기 위해 운영중인 SAXS 빔라인들보다 약 수백~수천 배 강한 빔 선속(flux)을 가지며, 집속이 잘된 광원(상하 발산각~20 μrad, 좌우 발산각~50 μrad)을 얻을 수 있는 언듈레이터 삽입장치 SAXS 빔라인이 2010년 하반기에 완공될 예정이다. 포항 방사광가속기가 이용자에게 개방된 이후 다양한 연구들이 SAXS 빔라인을 통해 진행되었으며 현재 국내 이용자수는 산・학・연을 총망라하여 90여 그룹에 달하고 있다.

본고에서는 소각 X-선 산란 빔라인을 구성하는 기본요소들에 대하여 기술하고, SAXS 빔라인들을 통해서 활발히 수행되고 있는 연구들을 소개하고자 한다.

## 2. 빔라인 소개 및 구성

일반적인 방사광 소각 X-선 산란 휨자석 빔라인의 개략도를 **그림 3**에 나타냈다. 포항 방사광가속기에서는 둘레 약 280 m 원형 저장링의 각 10° 마다 위치한 휨자석에서 진로가 바뀔 때 상하로 약 0.2 mrad 만큼 퍼지는 방사광원이 방출된다. 일반적으로 SAXS 빔라인의 총 길이는 30 m를 넘기 때문에 단위 면적당 광원의 세기를 증가시키기 위해 휨자석 빔라인의 경우 빔이 퍼지는 정도를 줄여주는 시준거울(collimating mirror)이 필요하다. 가장 일반적으로 사용되는 시준거울 물질은 Si(111)으로서 8~12 keV 영역에서 Darwin width는 약 10~30 μrad의 범위를 가지므로 시준거울을 사용함으로써 빔의 퍼지는 정도가 약 1/10로 줄어들게 된다. 여기서 언듈레이터 광원을 이용하는 경우는 7~15 keV 범위에서 언듈레이터의 발산각이 시준거울로 사용되는 Si(111)의 Darwin width와 유사하므로 시준거울을 사용할 필요가 없게 된다. 시준거울을 지난 빛은 분광기(monochromator)에 의해 원하는 에너지 영역의 X-선 광원이 선택된다. 이때 일반적으로 사용되는 분광기 종류는 한 쌍의 multilayer를[5] 이용하는 DMM (double multiplayer monochromator)과 한 쌍의 단결정으로[6] 이루어진 DCM(double crystal monochromator)이 있는데 에너지 분해능 혹은 사용 가능한 에너지 영역에 따라서 선택적으로 사용한다. 4C1 빔라인은 DMM을 사용하고 있으며 사용 가능한 에너지 영역은 7~11 keV, 에너지 분해능($\Delta E/E$)은~$10^{-2}$이다. 4C2 빔라인은 Si (111) DCM을 분광기로 사용하고 있으며 에너지 분해능($\Delta E/E$)은 ~$2\times10^{-4}$이며 사용 가능한 에너지 영역은 5~16 keV이다. 특성상 고분해능이 필요치 않는 소각 X-선 산란실험은 DMM을 이용함으로써 DCM에 비해 수십~수백배 정도 강한 광원을 얻을 수 있다는 장점이 있지만, DMM은 X-선 에너지가 높아짐에 따라 입사각이 점점 더 작아져서 12 keV 이상의 X-선 에너지를 얻기가 쉽지 않다는 단점이 있다. 분광기를 지난 빔은 집속거울(focusing mirror)에 의해 beam- stopper 위치에서 집속되도록 설계되는데 빔의 크기가 작을수록 beam-stopper가 작아져 소각 쪽의 패턴을 검출하는 것이 용이하기 때문이다. SAXS set-up에서는 실험 목적에 따라 슬릿(실틈)들을 이용하여 빔의 크기를 조절해야 하는데 이때 슬릿에 의해 생기는 불필요한 산란(parasitic scattering)을 막기 위해서 빔의 크기를 최초로 결정하는 주슬릿(main slit)을 포함하여 최소한 3 쌍의 슬릿 시스템이 적절한 위치에 배치되어야 한다.[7] 여기서 슬릿은 보통 4개의 날이 한 세트를 이루어 운용된다. 슬릿의 크기는 빔의 크기와 발산정도를 결정하게 되고 이것은 결국 소각 X-선 산란 데이터의 분해능을 결정하게 된다. 일반적으로 슬릿에 X-선이 직접 맞는 부분은 표면이 매끈할수록 표면에서 나오는 산란이 줄어들게 되므로 주로 슬릿 물질로 사용되는 텅스텐(W)이나 몰리브데넘(Mo)의 표면을 거울 면처럼 매끈하게 연마하여 사용할 것이 권장된다.

**그림 4**에 SAXS 장치의 기본인 3중 슬릿 시스템의 개략도를 나타냈다.

여기서 각 슬릿 틈의 크기인 $d$와 슬릿 사이의 거리인 $l$은 아래의 관계로 나타내어진다.

$$d_3 = d_2 + \frac{(d_1 + d_2)l_2}{l_1}$$

$$2h = d_3 + \frac{(d_2 + d_3)l_3}{l_2}$$

$$\theta_s = \tan^{-1}\frac{h}{l_3}$$

위 식들로부터 $d_{max}$를 유도할 수 있는데 이때 $d_{max}$는 주어진 SAXS 장치에서 측정할 수 있는 최대 면간 거리이다.

$$d_{max} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta_s/2)}$$

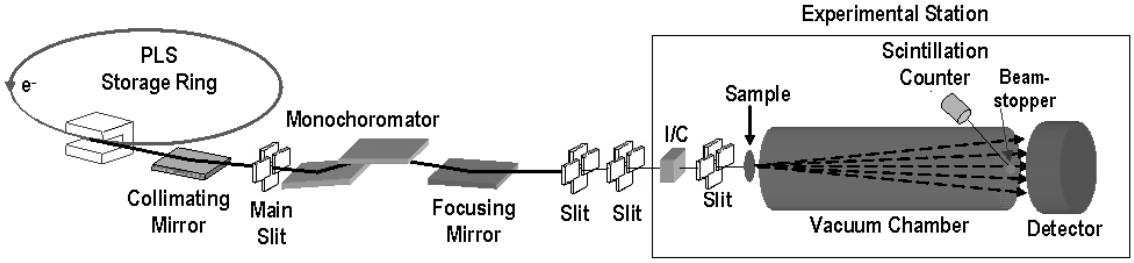



**그림 3.** 방사광 소각 X-선 산란 휨자석 광원 빔라인(BL 4C1)의 개략도.

여기서, $d_1$과 $d_2$를 같은 크기로 잡고, $l_1+l_2+l_3$를 고정시키면 $d_{max}$는 $l_1$과 $l_2$ 만으로 정해지고 $d_{max}$는 특정 $l_1$과 $l_2$에서 최대값을 갖게 된다. 9A U-SAXS 빔라인은 슬릿을 이용하여 빔의 크기를 줄이지 않는다 하더라도 $d_{max}$가 약 400 nm에 다다를 수 있도록 설계되어 있으며 시료에서 검출기 사이의 최대 거리는 7~8 m까지 늘일 수 있다. 이 때 $d_1$과 $d_2$의 크기를 어느 정도 작게하여 빔의 세기를 약간 줄이면 측정 가능한 $d_{max}$는 쉽게 1 μm 보다 클 수 있을 것이다.

시료에 의한 흡수 보정 및 시간에 따른 빔의 세기를 보정하기 위해 시료로 입사되는 빔과 시료를 투과하는 빔의 세기를 측정해야 한다. 입사 빔 세기를 측정하기 위해서 시료의 바로 앞에 이온화실 (ionization chamber, I/C) 검출기를 설치하고 투과된 빔의 세기를 측정하기 위해 beam-stopper로부터의 산란을 검출하는 scintillation counter를 진공튜브의 말단에 **그림 3**에서 보이는 것처럼 설치한다. Beam-stopper용 광다이오드를 이용하여 투과 빔의 세기를 직접 측정하거나, 이온화실 검출기를 위치시켜 투과 빔의 세기를 측정하기도 한다. 소각 X-산란 패턴을 얻기 위해서는 시료에서 검출기에 이르는 거리가 가능한 한 멀어야 하며, 이때 공기에 의한 산란 빔의 흡수를 최소화 하기 위해서 시료와 검출기 사이에 길이를 변화시킬 수 있는 진공관(vacuum chamber)을 위치시킨다. 소각 X-선 산란 빔라인에서는 2차원 면적 검출기(2-D area detector)를 일반적으로 사용하므로 측정하고자 하는 영역을 바꾸고자 할 경우는 시료와 검출기 사이를 변화시켜야 한다. 포항 방사광가속기 SAXS 빔라인의 경우 시료와 검출기 사이를 50 cm, 1 m, 2 m, 3 m, 3.5 m 등으로 조정할 수 있도록 되어 있어 측정 가능한 면간 거리는 약 2 nm에서 160 nm에 달한다. 4C1 빔라인에서는 주로 용액과 벌크 물질의 투과모드 소각 X-선 산란실험을, 4C2 빔라인에서는 광각 X-선 회절 실험 및 스침각 X-선 산란(회절) 실험을 주로 수행하고 있으며 시료를 진공 혹은 대기 중에서 승온 및 냉각시키면서 실시간으로 측정하는 실시간 실험이 가능하다.

**표 1**에 현재 운영중인 SAXS 빔라인(4C1과 4C2 빔라인)의 현황을 간략하게 나타냈다. 각각 1999년과 2003년부터 이용자 지원을 시작하여 현재에 이르고 있으며 시료 위치에서 빔 크기는 대략 0.4~1 mm 정도이다. 4C1 빔라인에서는 용액 소각 산란을 포함하여, 주로 투과모드의 SAXS 실험이 수행되고 있으며 4C2 빔라인에서는 광각 X-선 회절 및 스침각 입사모드의 산란 및 회절실험들이 주로 수행되고 있는 실정이다.

마이크로미터에서 나노미터 단위 영역에 이르는 물질의 구조적 변화, 안정성 등을 효과적으로 연구하기 위해서는 넓은 영역의 에너지, 고휘도, 작은 크기(100 $\mu m^2$ 보다 훨씬 작은)의 잘 시준된 양질의 X-선원이 요구되는데 현재 포항가속기의 휨자석 광원을 이용하고 있는 SAXS 빔라인(4C1 과 4C2)은 상기한 실험을 수행하기에는 빔 크기, 선속, 공간분해능, 신호 수집시간 등에서 제약이 있는 상황이다. 그러므로 높은 수준의 연구자들의 요구를 지원하고, 전체적으로 급속히 증가하고 있는 SAXS 이용자들에게 충분한 빔타임을 제공하기 위하여 삽입장치인 in-vacuum undulator 빔라인이 요구되었고, 9A U-SAXS 빔라인의 건설이 추진되어 2010년 하반기에 시험운전을 거쳐 이용자 지원이 될 예정이다. U-SAXS 빔라인의 광원을 기준으로 한 주용 광학 부품의 위치와 빔 모양 및 크기를 **그림 5** 개략적으로 나타냈다. 광자빔 전송 구간(PTL)에는 빔라인 목표사양에 도달하기 위하여 이중결정 분광기(double crystal monochromator, DCM), 한 쌍의 K-B 집속거울계, 1쌍의 백색광 수직/수평 슬릿, 4쌍의 단색광 수직/수평 슬릿, 4개의 빔 모니터링 장치 등이 설치되어 있다. 주요 광학부품들은 광자빔 전송구간에 위치하게 되는데 분광기는 Si(111) 결정 쌍과 Si

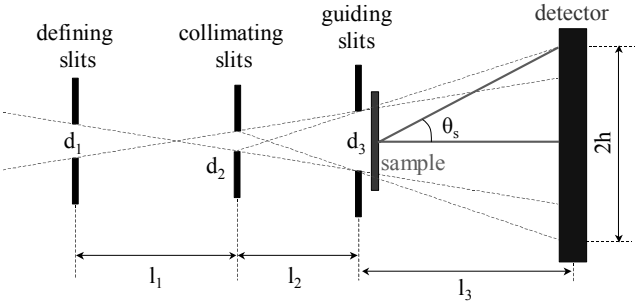



**그림 4.** SAXS 실험을 위한 3중 슬릿 시스템 개략도.

**표 1.** 포항가속기 연구소의 SAXS 빔라인(4C1과 4C2)의 주요 현황

| | Operation | |
|---|---|---|
| Beamline(Port) | SAXS1(4C1) | SAXS2(4C2) |
| Beam source | Bending Magnet | Bending Magnet |
| Operation | Since 1997 | Since 2001 |
| Manpower | 2(+1) | 2(+1) |
| Focused beam size@30m | $0.8^{V}\times0.8^{H}$ mm$^2$ | $0.5^{V}\times1^{H}$ mm$^2$ |
| $d_{max}$ | 160 nm@1.6 Å | 130 nm@1.4 Å |
| Experimental Set-up | SAXS(transmission)<br>Solution SAXS | GI-SAXS, SAXS<br>GI-WAXD, WAXD |

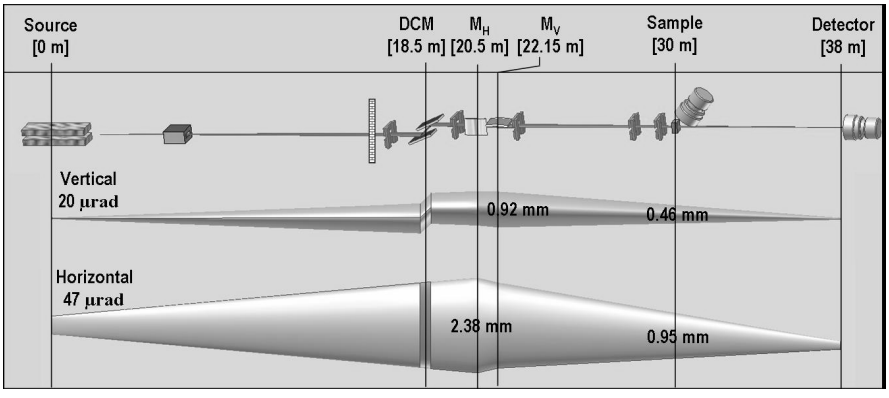
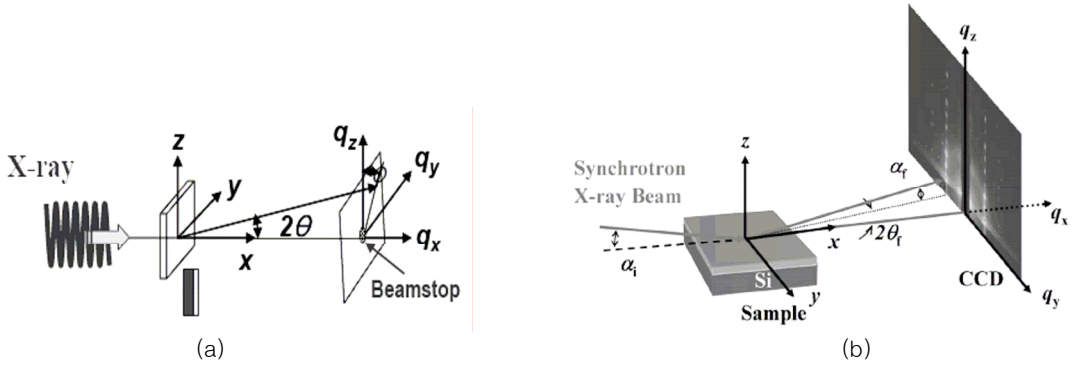



**그림 5.** 언듈레이터 광원을 이용한 9A U-SAXS 빔라인의 개략도.

**표 2.** 최근 건설된 3세대 가속기 SAXS 빔라인의 주요 현황

| | DIAMOND(122) | SLS(cSAXS/X12SA) | Australian(SAXS/WAXS) | Soliel(SWING) | PLS(U-SAXS) |
|---|---|---|---|---|---|
| Source | In-vacuum $U_{25}$ (2 m) undulator | In-vacuum $U_{19}$ (1.8 m) undulator | In-vacuum $U_{20}$ (3 m) undulator | In-vacuum $U_{20}$ undulator | In-vacuum U25 (1.8 m) undulator |
| Source size(sigma, μm) | 320(H)×70(V) | 202(H)×18(V) | 320(H)×70(V) | 388(H)×8.1(V) | 433(H)×28(V) |
| Beam div(μrad$^2$) | 50(H)×20(V) | 135(H)×25(V) | 60(H)×13(V) | 14.5(H)×4.6(V) | 47(H)×20(V) |
| Flux on sample | $10^{14}$ ph/s@10 keV | $10^{12}$ ph/s@12.4 keV | ~$10^{13}$ ph/s@10 keV | $10^{13}$ ph/s@7 keV | $10^{13}$ ph/s@12.4 keV |
| Beam size at sample | 220×70 to 2.7×0.9 μm$^2$ | 2×1 mm$^2$ to 20×5 μm$^2$ | 250×80 μm$^2$ | 400×100 μm$^2$ | 240×100 μm$^2$ |
| $d_{max}$(nm) | 500 | – | 450 | 1200 | 400 |




(a) (b)

**그림 6.** (a) 투과모드 소각 X-선 산란 및 (b) 스침각입사 소각 X-선 산란의 측정 개략도.

(311) 결정 쌍을 에너지 영역에 따라 선택적으로 사용할 수 있으며, 선택 에너지에 관계없이 출사빔의 높이는 입사빔에 대하여 항상 25 mm가 되도록 운용된다. 집속거울은 2.5 mrad으로 입사된 수평빔과 수직빔을 모두 집속할 수 있도록 수평집속거울과 수직집속거울이 연속적으로 위치하는 K-B 집속거울계를 사용한다. 집속거울은 에너지 영역에 따라 Rh 혹은 Pt이 코팅된 면을 선택적으로 사용할 수 있도록 거울 면의 중심을 기준으로 양쪽에 서로 다른 스트립으로 코팅이 되어 있다. 한 쌍의 K-B 집속거울계를 이용할 경우 시료 위치에서 예상되는 빔 사이즈는 220(H)×160(V) μm$^2$이며, 측정 가능한 $d_{max}$=400 nm가 될 것이다. 참고로 **표 2**에 최근에 건설된 SAXS 빔라인 현황 및 주요인자들을 나타냈다. 현재의 PLS 9A U-SAXS 빔라인의 성능이 최근에 건설된 새로운 가속기의 SAXS 빔라인과 필적할만 하다는 것을 기본 수치들로부터 알 수 있다.

## 3. 스침각입사 소각 X-선 산란(GI-SAXS: Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering) 측정법 소개

최근에는 첨단의 유기재료 혹은 유·무기 복합재료들이 비교적 두꺼운 기질 위에 수백 나노미터 이하의 두께를 가지는 박막의 형태로 제조되고 있기 때문에, 기존에 수행되어 오고 있는 전통적인 투과모드 X-선 소각 산란(**그림 6(a)**)으로는 정확한 구조연구가 수행되기에는 많은 제약이 따르게 된다. 즉, X-선이 지나가는 박막시료의 두께가 너무 얇아서 충분한 산란세기를 보일 수 없거나, 사용되는 기질이 무기물이어서 기질에 의해 X-선이 대부분 흡수되고 실제로 검출기에 도달하는 산란세기가 매우 약하게 되기 때문이다. 따라서 박막 시료로부터 구조분석이 충분한 산란패턴의 세기를 얻기 위해서는 특별한 모드의 측정법이 요구되고, 그것이 바로 입사되는 X-선이 기질의 표면을 스치듯이 지나가도록 하게 하는 스침각입사 X-선 소각 산란 측정법이다(**그림 6(b)**).[8] 이 스침각입사 X-선 산란법은 박막시료에서 비교적 강한 세기의 산란 세기를 얻을 수 있으며 시료 면에 평행($q_{xy}$) 및 수직($q_z$)한 구조적 정보를 동시에 얻을 수 있다는 장점을 가지지만, 측정 시 입사각, 시료의 좌우 및 높낮이를 미세하게 조절할 수 있는 모터화된 시료장치가 필요하며, 측정된 데이터를 분석할 때 시료 표면과 내부구조 및 기질에 의한 반사효과, 투과된 빔과 반사된 빔에 의한 산란효과 등을 모두 고려해야 하는 어려움이 있다.

## 4. 주요 연구 사례

포항 방사광가속기의 소각 X-선 산란 빔라인을 이용한 초창기의 대부분의 연구들이 유기물 및 고분자 벌크 물질을 중심으로 수행되어 왔는데 최근 들어서는 유기 및 고분자 박막시료를 중심으로 새로운 연구들이 활발히 수행되고 있으며 이들 중에서 최근에 새롭게 진행된 몇 가지 흥미로운 연구결과를 소개하고자 한다.

### 4.1 스침각입사 X-선 회절실험을 이용한 에너지 물질 연구: 유기물 태양 전지

최근의 태양전지 기술 개발 동향은 발전 단가를 낮추는 저가형 태양전지 개발 연구와 변환 효율을 높이는 고효율 태양전지 개발 연구로 진행되어 오고 있다. 특히 최근에는 저가형 혹은 차세대 플렉시블 전자소자의 전력원과 같은 폭넓은 응용이 기대되어 유기물 태양전지 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 1990년대 중반부터 주로 연구되기 시작한 유기물 태양전지는 전자를 주는 성질과 전자를 받는 성질이 강한 유기물들로 구성되어 있는 특징이 있다. 유기분자 태양전지는 무기물 반도체와는 달리 유기분자가 빛을 흡수하면 전자와 정공이 정전기적으로 약하게 결합된 엑시톤(exciton)이 발생한다. 엑시톤은 전기적으로 중성이며, 전기장에 영향을 받지 않으면서 자유롭게 이동하는 것이 가능하다. 광 전류를 생성하기 위해서는 엑시톤이 반드시

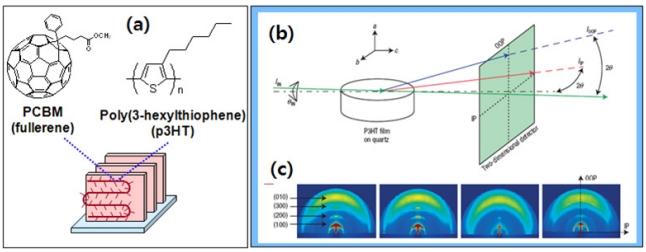



**그림 7.** (a) 고분자 태양전지의 개략도. (b) 스침각입사 광각 X-선 회절 측정 개략도. (c) 스침각입사 광각 X-선 회절 패턴(왼쪽부터, P3HT 박막, P3HT를 열처리한 시료, P3HT:PCBM 박막, P3HT:PCBM 박막을 열처리한 시료).

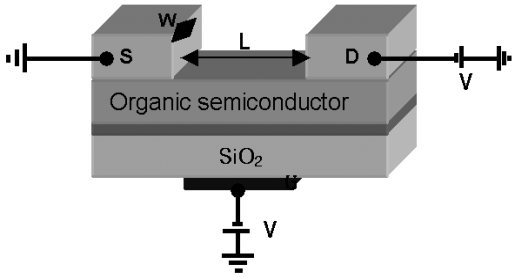



**그림 8.** 유기 박막 트랜지스터의 개략적 구조.

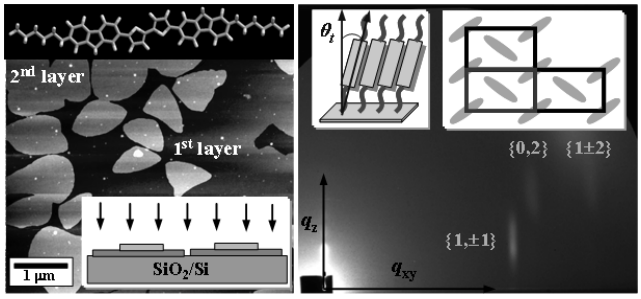



**그림 9.** DHFTTF의 (a) AFM 이미지 및 (b) 이차원 스침각입사 광각 X-선 회절패턴. 그림 안의 모식도는 분석 결과를 바탕으로 나타낸 것이다.

전자와 정공으로 해리되어야 하는데 보통 엑시톤이 이동 가능한 거리는 10 nm 내외로 알려져 있다. 무기물 태양전지는 에너지 전환 효율성은 높으나 가격이 비싸고 자유자재로 만들 수 없다는 단점이 있는 반면, 유기물 태양전지는 제작 공정이 비교적 간단하고 비용이 저렴하며 자유자재로 만들 수 있다는 장점이 있다.

유기물 태양전지의 효율을 획기적으로 개선하기 위해서는 태양전지의 활성층(active layer)에 대한 구조연구가 필수적이다. 활성층을 이루고 있는 박막물질의 분자배향에 따라 전환 효율이 크게 영향을 받게 되는데, 이런 박막의 구조연구는 고선속 방사광원을 이용한 스침각입사 광각 X-선 회절법을 이용하여 효과적으로 수행할 수 있다. 우수한 자기조립 특성을 지닌 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)을 이용한 플러렌 박막 태양전지를 제조한 후, 4C2 빔라인에서 스침각입사 X-선 광각회절 실험을 통해 P3HT의 나노구조에 대한 연구를 수행하였다(**그림 7**).[9] 그 동안 P3HT와 플러렌이 혼합된 고분자 재료가 값싸고 범용적인 유기물 태양전지 개발에 적합한 물질로 주목받아 왔지만 이 물질의 구조에 대한 핵심 정보는 제대로 규명되지 않은 상태였다. 하지만 본 연구를 통해 기질의 수직방향으로 서있는 라멜라 내의 P3HT 사슬이 잘 정렬된 나노구조를 가지고 있음을 입증하였으며, 이들 중에서도 높은 입체규칙성을 가지고 고분자화가 진행된 P3HT가 가장 잘 정렬된 나노구조를 형성함을 확인하였다. 또한 열처리 후에는 태양전지의 전환효율이 향상되어 최고 4.4%에 이르렀는데 이것은 열처리에 의해서 보다 잘 정렬된 나노구조가 형성되었기 때문이라는 것을 확인하였다. 이처럼 방사광을 이용한 새로운 분석법은 태양전지의 특성을 예측할 수 있는 나노구조에 대한 폭넓은 정보를 제공함으로써 상용화를 앞당기는데 그 기여도가 크다고 할 수 있다.

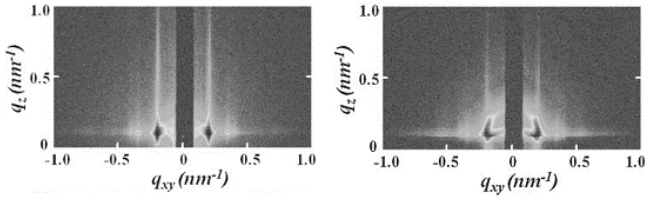
### 4.2 스침각입사 X-선 회절실험을 이용한 유기박막트랜지스터 연구: 표면에서의 분자 배향연구

**그림 8**에 top-contact 모드의 유기박막 트랜지스터(organic thin-film transistor, OTFT)의 개략적 구조를 나타냈으며, 이러한 유기박막트랜지스터를 실제 디바이스에 이용하면 PMMA와 같은 플렉시블 기판에 저온 및 저비용의 집적회로를 구현할 수 있어서 차세대 디스플레이 중 가장 각광받고 있는 유연성을 지닌 플렉시블 디스플레이 소자 등에 적용할 수 있다. 여기서 OTFT의 전기적 특정을 가장 크게 좌우하는 층은 유기 반도체 층이며, 특히 전하이동 특성은 절연층에 접하고 있는 수 분자층에 의해서 영향을 받는다고 알려져 있다.[10] 그러므로 이들 수 나노미터 두께에서의 계면 특성 및 유기반도체 물질의 분자배향특성을 분석하여 전기적 특성과 연관시킴으로써 '구조와 디바이스의 전기적 성질의 상관관계'에 대한 기초적인 연구를 수행할 수 있고, 이를 바탕으로 디바이스의 전기적 특성을 향상시키거나 우수한 특성을 가지는 새로운 디바이스를 설계하는데 활용할 수 있다.

스침각입사 X-선 회절 측정을 통해서는 단결정의 결정학 연구를 통해서 얻을 수 있는 모든 결정학적 구조와 같은 정보를 얻을 수는 없지만, 제한적인 범위에서의 유용한 구조적인 정보를 얻을 수 있다. **그림 9**는 oligofluorene-thiophene의 유도체 중의 하나인 5,5′-bis(7-hexyl-9*H*-fluoren-2-yl)-2,2′-bithiophene (DHFTTF)의 ~2ML (ML: monolayer) 두께에 대한 AFM 이미지와 스침각입사 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다.[11] 이때 시료를 증착할 때의 기판의 온도는 140 ℃로 유지하였다. 본 연구에서 사용한 전도성 올리고머인 DHFTTF는 이 물질을 이용하여 만들어진 디바이스를 대기 중에 수개월 동안 방치해도 on/off ratio가 감소하지 않는 등 전기적 특성의 변화를 거의 보이지 않은 안정한 물질로 보고되어 있다.[12] 이차원 스침각입사 X-선 회절 패턴을 자세히 분석하면 결정 격자 상수, 분자들의 표면 배향(표면에서 기울어진 각도 및 기울어진 방향), 쌓임 구조 등에 대한 구조적 정보를 얻을 수 있다.[13] 분석결과 DHFTTF 박막은 직사각형의 결정격자를 가지며($a$=5.80 Å, $b$ =9.07 Å) 분자들은 박막에 수직한 축을 기준으로 했을 때 $b$-축으로 약 27° 만큼 기울어져 있고, 분자들의 쌓임 구조는 **그림 9(b)**의 내부그림에서 볼 수 있듯이 herring-bone 쌓임 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 보다 자세한 구조해석에 대한 기본적인 원리 및 다양한 시료에 대한 내용은 다른 문헌을 참고하길 바란다.[14]

### 4.3 스침각입사 소각 X-선 산란을 이용한 나노구조의 표면 및 벌크 구조 연구

X-선 영역에서는 시료의 굴절률이 1보다 작아서 공기 중에서 박막시료로 X-선이 입사될 때 시료의 임계각보다 작은 각으로 입사되면 전반사가 생긴다. 이때 X-선의 침투 깊이($\Lambda$)는 식 (1)로 표현할 수 있다.




(a) (b)

**그림 10.** 나노 기공성 블록 공중합체(PS−*b*−PMMA)의 스침각입사 X−선 소각 산란 패턴. (a) 입사각=0.11°(침투 깊이=9.6 nm). (b) 입사각=0.15°(침투 깊이=80 nm).

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}} \times \frac{1}{\sqrt{\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2)}} \quad (1)$$

여기서, $\alpha_i$와 $\alpha_c$는 입사각과 임계각을 나타내며, $\delta$와 $\beta$는 아래 식으로 표현된다.

$$\delta = \frac{\alpha_c^2}{2}, \delta = \frac{1}{2\pi}\gamma_e \lambda^2 \rho_e$$

$$\beta = \frac{\lambda\mu}{4\pi} = \frac{\lambda}{4\pi} \times \overline{\rho} \sum_j \left(\frac{\mu}{\overline{\rho}}\right)_j \omega_j$$

여기서, $\mu$는 선형흡수계수를, $\rho$는 시료의 질량밀도를, $\omega$는 무게분율을, $\gamma_e$는 전자의 반경을 각각 나타낸다.

스침각입사 X−선 소각 산란법을 이용하면 박막 표면구조와 내부구조를 분리, 분석할 수 있다. 즉, 입사각을 전반사각보다 작게 하면 표면구조에 기인한 산란패턴 만이 선택적으로 측정되고, 입사각을 전반사각보다 크게하여 산란패턴을 측정하면 표면 및 내부의 구조를 모두 포함한 산란패턴을 얻을 수도 있다. **그림 10**은 직경 17 nm의 기공을 가지는 두께 160 nm의 블록 공중합체(PS−*b*−PMMA) 박막의 표면구조와 내부구조를 입사각을 변화시켜가면서 측정한 스침각입사 X−선 소각 산란 패턴을 나타낸 것이다.[15] 표면은 균일하게 세워진 실린더 구조를 가지고 있는 반면 내부 쪽으로 들어갈수록 실린더의 배열이 무질서 해지는 것을 산란패턴의 분석으로부터 알 수 있다. 이 나노기공성 물질은 바이러스 필터용 막으로 응용하기 위한 것으로 2기압에서도 구조적으로 안정했으며 대부분의 유기 용매 내에서도 구조적인 안정성을 보였다.

### 4.4 스침각입사 소각 X-선 산란을 이용한 나노구조의 상전이 거동 연구

온도에 따른 블록 공중합체(PS−*b*−PI)의 상전이 거동에 대한 다양한 연구가 4C2 빔라인의 스침각입사 소각 X−선 산란법을 이용하여 수행되었다.[16] **그림 11**의 (A)를 보면 이 블록공중합체는 120 ℃에서는 전형적인 HPL 구조를 가지지만 (C)의 160 ℃에서 관찰된 스침각 소각 산란 패턴을 보면 HPL 구조와는 다른 Gyroid 구조를 가짐을 알 수 있었다. 이 두 온도의 사이인 140 ℃에서는 두 상이 섞여있음을 산란패턴을 통하여 알 수 있다.

### 4.5 스침각입사 소각 X-선 산란을 이용한 바이오 물질의 나노구조 연구

지금까지는 주로 유기 및 고분자 재료에 대한 연구결과를 살펴봤는데, 최근에는 다양한 방법으로 기질 위에 바이오 물질인 폴리펩타이드 분자섬유를 잘 성장시킨 후 이들의 구조에 대한 연구도 진행하

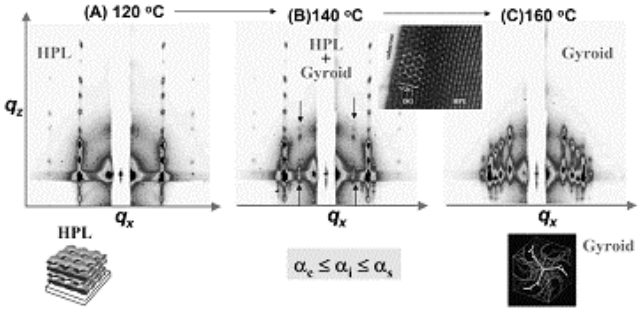



**그림 11.** 온도에 따른 블록 공중합체(PS−*b*−PI)의 스침각입사 X−선 소각 산란 패턴.

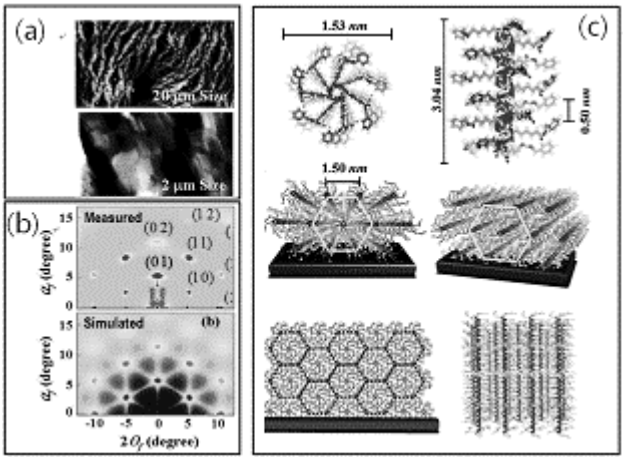



**그림 12.** (a) DMF 용매에서 성장된 폴리펩타이드[poly(benzyloxycarbonyllysine)$_{20}$]의 AFM 이미지. (b) 측정된 2−D 스침각입사 소각 X−선 패턴과 계산된 산란 패턴. (c) 계산된 스침각입사 소각 X−선 패턴으로부터 만들어진 α−나선형 구조를 가지는 분자모델.

고 있다.[17] 안정적이고 잘 배열된 분자구조를 가지는 펩타이드를 고분자 내에 도입한 poly(benzyloxycarbonyllysine)$_2$를 기질 위에서 다양한 방법으로 잘 성장시킨 후 스침각 소각 산란을 측정하고 이를 바탕으로 도출된 $\alpha$−나선형 분자모델에 대한 연구 결과를 **그림 12**에 나타냈다.

### 4.6 용액 소각 산란을 이용한 단백질 구조 연구

이상에서 최근 포항 방사광가속기의 소각 X−선 산란 빔라인에서 최근 들어서 급격히 증가하고 있는 연구 분야인 스침각입사 X−선 산란(회절)을 이용한 박막의 나노구조에 대한 연구를 주로 소개 했는데 이와 더불어 최근에 급증하고 있는 연구는 용액 소각 X−선 산란을 이용한 생체물질의 형태 및 크기에 대한 연구 분야이다. 전형적인 단백질 구조분석은 단백질 결정을 만든 후 결정학 연구를 하는 경로를 거치게 된다. 하지만 결정화시킬 수 있는 단백질이 전체 단백질 종류의 10% 미만이고, 생체내에서 작용할 때는 결정의 형태보다는 용액 내에서 가지는 용액구조일 가능성이 크므로 단백질의 용액상 구조 연구는 새롭게 대두되는 가속기를 이용한 큰 연구분야라고 할 수 있다. 아래에서 최근에 포항방사광가속기의 4C1 빔라인을 이용해 수행된 단백질의 구조연구에 대한 예를 소개하고자 한다.

#### 4.6.1 Envelop Stress Signal의 조절작용에 대한 구조생물학적 연구

Envelop stress signaling pathway는 박테리아가 외부의 스트레스 신호를 인지하고 그 신호에 대응하기 위해 신호를 증폭하고, 외부

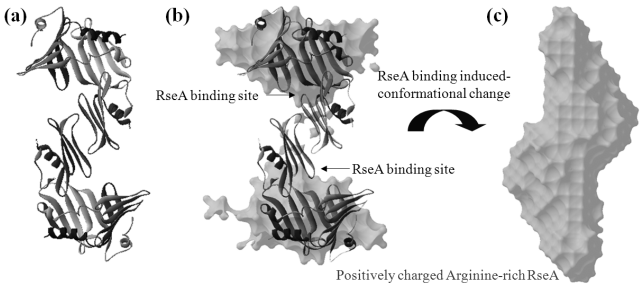



**그림 13.** (a) RseB의 결정 구조. (b) RseB와 (c) RseA121−216/RseB 복합체의 용액 구조.

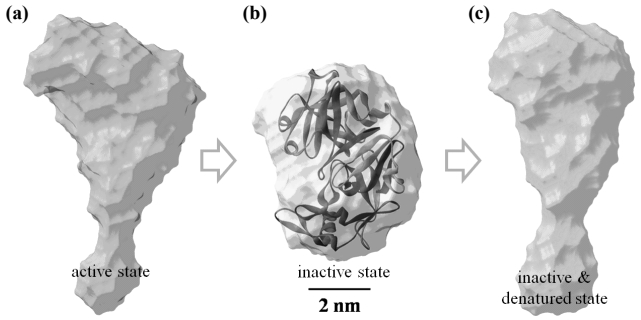



**그림 14.** 용액 X−선 소각 산란 데이터로부터 얻어진 펩신의 구조 모델. (a) pH=1.58, (b) pH=5.60, (c) pH=7.93.

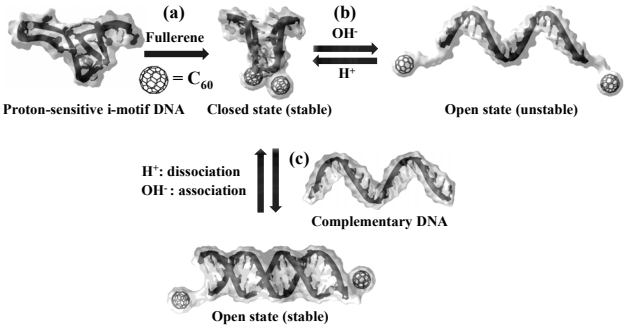



**그림 15.** 용액 SAXS 데이터로부터 얻어진 proton−sensitive i−motif DNA의 구조 모델. (a) 풀러린 결합에 기인한 구조 변화, (b) pH 변화에 기인한 구조 변화, (c) 상보 DNA 결합에 기인한 구조 변화.

신호에 대응하기 위해 해당 단백질을 발현하는 신호전달과정을 포함한다. 본 연구에서는 envelop stress signal의 modulator인 RseB의 삼차원 구조를 포항가속기연구소의 X−선을 이용한 회절 실험을 통해 규명하였으며 RseA와 RseB, 그리고 그들의 복합체를 만들어 용액 SAXS 실험을 수행하였다.[18,19] **그림 13**에서 보듯이, RseB의 결정 구조와 용액 구조가 모두 open dimer 형태의 동일한 구조를 이루고 있음을 알 수 있었으며, 비결정 구조를 가지고 있는 RseA와 결합하여 정전기적 상호작용에 의해 매우 커다란 구조적 변화를 일으킨다는 것을 밝혔다. 일반적으로 신호전달 과정의 결과로 세균의 감염성 단백질들의 발현이 제어되므로 이 신호 전달과정에 참여하는 단백질들은 신규 항생제 목표물질로 여겨지고 있다. 따라서 본 연구를 통해 알려진 구조적 정보들은 직접적으로 항생제 개발에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4.6.2 다양한 pH 용액 내 존재하는 소화 관련 단백질 펩신의 3차원 구조와 구조적 차이 규명

펩신(pepsin)이란 이름은 소화를 의미하는 그리스어 pepsis에서 유래되었으며, 최초로 발견된 동물 효소이다. 활성이 없는 pepsinogen으로 만들어져 저장되어 있다가 가스트린이나 미주신경과 같은 분비신호가 오면 분비된다. 펩신 단백질은 위의 주세포에서 분비되는 단백질을 펩타이드로 분해하는 기능을 하며 pH가 낮은 산성환경에서 활성도가 높은 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 용액 X−선 소각 산란 실험을 통하여 다양한 pH 용액 내에 존재하는 펩신 단백질의 3차원 구조와 그들 사이의 차이를 분석하고, 이를 X−선 회절로부터 얻어진 결정구조와 비교함으로써 그 의미를 규명하고자 하였다.[20] **그림 14**서 알 수 있듯이, 기존에 알려진 펩신 단백질의 결정구조는 분해효소로서의 활성이 없는 pH 영역에서의 용액 구조와 유사함을 알 수 있었고, 생리현상이 활발할 것으로 알려진 산성 pH 영역에서의 용액 구조와는 오히려 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 이를 통하여 펩신 단백질은 고유의 효소 활동이 실행되는 환경에서는 C−terminal domain에 포함되어 있는 100여 개의 아미노산으로 이루어진 flexible sub−domain이 닫힌 상태에서 열린 상태로 구조적인 변화를 일으킨다는 사실과 더불어 활성이 전혀 나타내지 않는 염기성 pH 영역에서는 펩신 단백질의 N, C−terminal domain이 모두 변성 현상이 일어났음을 실험결과를 통하여 확인할 수 있었다. 이 연구결과는 생체분자의 생리현상이 활성화될 수 있는 생리학적인 용액 상태에서의 용액 구조는 X−선 회절에 적합한 결정 성장을 통하여 얻은 결정 구조와 다를 수도 있다는 것을 보여 준 좋은 예로써 앞으로 생물학적 분자 물질의 구조 분석에 있어서 용액 SAXS 측정법은 그 수요가 크게 증대될 것으로 기대된다.

#### 4.6.3 풀러린-DNA 하이브리드 분자 기계의 구조 및 메커니즘 규명

최근 바이오나노테크놀로지 분야에서는 생명체에서 일어나는 기계적 움직임과 일상생활에서 볼 수 있는 기계적 움직임을 자세히 살핀 후에, 그 움직임의 핵심을 분자단위에서 구현해 생체 내에서 구동하게 될 분자기계를 합성, 특성 분석 그리고 응용하는 연구에 많은 관심을 기울이고 있다. DNA는 몸속 유전자 보존의 기능이 있을 뿐만 아니라, 다양한 기능을 가지고 있으며 또한 무기나노물질을 DNA에 결합시키면 그들과의 상호 작용을 통하여 제어가 가능한 3차원 나노구조물을 만들 수 있다. 본 연구에서는 용액 X−선 소각 산란 실험을 통하여 최근 많은 주목을 받고 있는 나노 분자기계로의 적용이 가능한 텔로미어(telomere) DNA 분자기계의 구조−기능의 밀접한 상관관계를 밝히고, DNA 분자기계의 구조 형성 및 기능 수행에 있어서 도입한 풀러린의 역할과 작용을 규명하였다.[21−23] **그림 15**에서 알 수 있듯이, 한 가닥 DNA에 풀러린을 결합시킨 풀러린−반쪽 DNA 하이브리드 분자기계는 풀러린 성분의 분자 내 소수성 상호작용을 통한 구조적인 변화를 통하여 산성영역에서 수축이 크게 향상되었음이 입증되었다. 나아가, 기존의 풀러린−반쪽 DNA 하이브리드 분자기계에 나머지 반쪽 DNA를 더 추가 결합하여 염기성 영역에서 이중 나선 구조를 형성시킴으로써 이완이 크게 향상되었다. 또한 구조적인 변화가 열역학적/기계학적 측면과도 밀접한 관계가 있음을 밝힘으로써 DNA 나노디바이스 분야에서 획기적인 결과를 거둔 것으로 평가된다. 본 연구는 우리 인체의 DNA 작동 메커니즘을 이용하여 생체인공근육 시스템을 개발하는 최근 생명공학분야에서 다양하게 활용이 가능할 것으로 보고 있으며, 또한 바이오 및 나노디바이스의 실용

화 시기를 더욱 앞당길 수 있을 것으로 기대된다.

현재 포항방사광가속기 SAXS 빔라인을 이용한 생체물질 분야 연구는 주로 평행상태의 구조에 대한 연구가 대부분이었지만 앞으로는 생체물질의 거동에 대한 동역학적 연구도 언듈레이터 광원을 이용하여 새롭게 진행될 것으로 예상되어 그 연구 결과들에 대한 기대가 크다.

## 참고문헌


1. http://xdb.lbl.gov/Section2/Sec_2-1.html.
2. (a) B. S. Kim and J. B. An, *Polym. Sci. Technol.*, **12**, 869 (2001). (b) M. Ree, S. H. Woo, and T. J. Shin, *Polym. Sci. Technol.*, **8**, 57 (1997). (c) H. H. Song and J.-H. Park, *Polym. Sci. Technol.*, **8**, 353 (1997). (d) H. H. Song and J.-H. Park, *Polym. Sci. Technol.*, **8**, 467 (1997).
3. J. Bolze, J. Kim, J. Y. Huang, S. Rah, H. S. Youn, B. Lee, T. J. Shin, and M. Ree, *Macromol. Res.,* **10**, 2 (2002).
4. J. Yoon, K.-W. Kim, J. Kim, K. Heo, K. S. Jin, S. Jin, T. J. Shin, B. Lee, Y. Rho, B. Ahn, and M. Ree, *Macromol. Res.,* **16**, 575 (2008).
5. 주로 $MoB_4C$ 다층막과 $WB_4C$ 다층막이 DMM의 multilayer로 쓰이는데 $MoB_4C$ multilayer는 무거운 Mo와 가벼운 $B_4C$가 번갈아 가면서 층을 이뤄 다층막을 형성하고 $WB_4C$ multilayer는 W와 $B_4C$가 다층막을 이루고 있음.
6. Si(111), Si(311) 혹은 Ge(111) 단결정들이 주로 이용됨.
7. B. Chu, P. J. Harney, Y. Li, K. Linliu, F. Yeh, and B. S. Hsiao, *Rev. Sci. Instrum.,* **65**, 597 (1994).
8. (a) B. Lee, Y.-H. Park, Y.-T. Hwang, W. Oh, J. Yoon, and M. Ree, *Nature Mater.,* **4**, 147 (2005). (b) B. Lee, W. Oh, Y.-T. Hwang, Y.-H. Park, J. Yoon, K. S. Jin, K. Heo, J. Kim, K.-W. Kim, and M. Ree, *Adv. Mater.,* **17**, 696 (2005).
9. Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. C. Conal, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree, *Nature Mater.,* **5**, 197 (2006).
10. (a) H. E. Katz and Z. Bao, *J. Phys. Chem. B,* **104**, 671 (2000). (b) G. Horowitz and G. M. E. Hajlaoui, *Adv. Mater.,* **12**, 1046 (2000). (c) A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.,* **16**, 4556 (2004). (d) M. A. Alam, A. Dodabalapur, and M. R. Pinto, *IEEE Trans. Electron Devices,* **44**, 1332 (1997).
11. T. J. Shin, H. Yang, M. Ling, J. Locklin, L. Yang, B. Lee, M. E. Roberts, A. B. Mallik, and Z. Bao, *Chem. Mater.,* **19**, 5882 (2007).
12. H. Meng, J. Zheng, A. J. Lovinger, B. C. Wang, P. G. Van Patten, and Z. Bao, *Chem. Mater.,* **15**, 1778 (2003).
13. (a) V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.,* **71**, 779 (1999). (b) J. Daillant and M. Alba, *Rep. Prog. Phys.,* **63**, 1725 (2000). (c) I. Kuzmenko, H. Rapaport, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, I. Weissbuch, M. Lahav, and L. Leiserowitz, *Chem. Rev.,* **101**, 1659 (2001).
14. (a) M. Jang and H. Yang, *Polym. Sci. Technol.*, **20**, 601 (2009). (b) H. H. Choi, W. H. Lee, and K. Cho, *Polym. Sci. Technol.*, **20**, 575 (2009).
15. S. Y. Yang, J. Park, J. Yoon, M. Ree, S. K. Jang, and J. K. Kim, *Adv. Funct. Mater.,* **18**, 1371 (2008).
16. (a) B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K. Kim, T. Chang, and M. Ree, *Macromolecules,* **38**, 4311 (2005). (b) I. Park, B. Lee, J. Ryu, K. Im, J. Yoon, M. Ree, and T. Chang, *Macromolecules,* **38**, 10532 (2005). (c) B. Chung, M. Choi, M. Ree, J. C. Jung, W. C. Zin, and T. Chang, *Macromolecules,* **39**, 684 (2006). (d) H.-W. Park, K. Im, B. Chung, M. Ree, T. Chang, K. Sawa, and H. Jinnai, *Macromolecules,* **40**, 2603 (2007). (e) S. Jin, J. Yoon, K. Heo, H. W. Park, J. Kim, K. W. Kim, T. J. Shin, T. Chang, and M. Ree, *J. Appl. Crystal.,* **40**, 950 (2007). (f) K. Heo, J. Yoon, S. Jin, J. Kim, K. W. Kim, T. J. Shin, B. Chung, T. Chang, and M. Ree, *J. Appl. Crystal.,* **41**, 281 (2008).
17. G. Kim, J. Yoon, J.-S. Kim, H. Kim, and M. Ree, *J. Phys. Chem. B,* **112**, 8868 (2008).
18. D. Y. Kim, K. S. Jin, E. Kwon, M. Ree, and K. K. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.,* **104**, 8779 (2007).
19. K. S. Jin, D. Y. Kim, Y. Rho, V. L. Le, E. Kwon, K. K. Kim, and M. Ree, *J. Synchrotron Rad.,* **15**, 219 (2008).
20. K. S. Jin, J. Yoon, K. Heo, S. Jin, J. Kim, S. Kim, and M. Ree, *J. Phys. Chem. B,* **112**, 15821 (2008).
21. K. S. Jin, S. R. Shin, B. Ahn, K. Heo, S. J. Kim, and M. Ree, *J. Phys. Chem. B,* **113**, 1852 (2009).
22. S. R. Shin , K. S. Jin, C. K. Lee, S. I. Kim, G. M. Spinks, I. So, J. H. Jeon, T. M. Kang, J. Y. Mun, S. S. Han, M. Ree, and S. J. Kim, *Adv. Mater.,* **21**, 1907 (2009).
23. K. S. Jin, S. R. Shin, B. Ahn, S. Jin, S. J. Kim, and M. Ree, *J. Phys. Chem. B,* **114**, 4783 (2010).