

결맞는 x-선 산란을 이용한 박막의 표면 거동 연구

김현정

서강대학교 물리학과/바이오융합기술 협동과정
(논문접수일 : 2005년 6월 20일)

Coherent x-ray scattering to study dynamics in thin films

Hyunjung Kim

*Department of Physics and Interdisciplinary Program of Integrated Biotechnology,
Sogang University, Seoul 121-742, Korea*
(Received June 20, 2005)

요 약

본 연구에서는 결맞는 x-선을 이용하여 표면의 거동 현상을 관찰할 수 있는 새로운 실험 방법인 x-선 상관 분광법(x-ray photon correlation spectroscopy)을 소개하고 이를 이용하여 측정된 고분자 박막에서의 거동 현상에 대한 결과를 보고하고자 한다. 이 방법은 파장이 짧은 x-선 영역에 동역학 광산란(dynamic light scattering) 원리를 적용하여 나노 스케일의 동역학 현상을 관찰할 수 있다. 또한 x-선 산란을 이용하므로 동역학 현상과 동시에 구조 특성을 측정할 수 있다. 본 논문에서는 글래스 전이보다 높은 온도에서, 기판에 코팅된 고분자 박막의 표면 거동현상을 온도와 파수의 함수로 측정하였다. 박막의 두께가 두꺼울 때에는 점성이 높은 액체에서와 계산된 이론에서와 같은 표면 거동 현상이 관찰되었고, 얇은 박막에서는 간헐 현상에 의한 효과를 관찰하였다.

주제어 : 결맞는 x-선, x-선 반사, 고분자 박막, 동역학거동

Abstract

A new method of x-ray photon correlation spectroscopy (XPCS) using coherent x-rays is developed recently for probing the dynamics of surface height fluctuations as a function of lateral length scale. This emerging technique applies the principles of dynamic light scattering in the x-ray regime. The short wavelength and slow time scales characteristic of XPCS extend the phase space accessible to scattering studies beyond some restrictions by light and neutron. In this paper, we demonstrate XPCS to study the dynamics of surface fluctuations in thin supported polymer films. We present experimental verification of the theoretical predictions for the wave vector and temperature dependence of the capillary wave relaxation times for the supported polymer films at melt for the film thicknesses thicker than 4 times of the radius of gyration of polymer. We observed a deviation from the conventional capillary wave predictions in thinner films. The analysis will be discussed in terms of surface tension, viscosity and effective interactions with the substrate.

Key Words : coherent x-ray, x-ray reflectivity, polymer thin films, dynamics

1. 서 론

X-선의 짧은 파장과 제 3 세대 방사광 가속기의 강하고 결맞는 x-선을 이용하여, 물질을 분석하는데 새로운 실험 방법이 활발하게 개발되고 있다. 대표적인 방법은 결맞는 x-선 회절과 over-sampling 방법을 이용한 이미징 기술 [1,2]과 동역학 (dynamics) 또는 거동현상을 연구하는 x-ray photon correlation spectroscopy (XPCS) 기술 [3-10]이다. 특히 XPCS를 이용한 동역학 측정 기술은 x-선의 짧은 파장을 장점으로 나노스케일의 다이내믹스를 측정할 수 있다. X-선의 침투 깊이를 조절함으로써 표면 또는 특정 나노 구조에 대한 다이내믹스 측정이 가능하다. 기존의 측정 기술로는 이와 같이 선별적 측정이 불가능할 뿐 아니라, 본 기술은 x-선 산란을 이용하므로 구조에 관한 정보를 동시에 얻을 수 있는 장점이 있다. 동역학 현상에 관해서는 질서-무질서 (order-disorder)의 상전이 연구 [3], 콜로이드 [4-6]와 블록공중합체 [7], 액정 [8], 알루미늄과 니켈의 합금 [9], 자성 도메인 [10], 스펙터 멤브레인 [11] 등 다양한 물질계에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 최근에는 고분자 박막의 표면 [12]과 액체 표면 [13,14]에서의 표면에 대한 실험 방법이 개발되어 측정되고 있다.

본 연구 논문에서는 분자 단위의 나노/바이오파막 및 표면 거동 현상을 연구하기에 최적인 본 기술을 각종 유기/무기 나노 복합체 박막 응용에 기본이 되는 초단막의 고분자 박막에 적용하여 실험한 결과를 보고하고자 한다. 또한 동역학 현상을 연구하기 위한 기본 실험 장치와 원리 등을 소개하고, 각 계면의 정확한 상관관계를 규명하며 실험 환경(예: 온도 변화)에 따른 표면 거동 현상의 연구

결과를 보여줄 것이다.

2. 실험 방법

본 실험은 결맞는 강 x-선을 필수적으로 요구하므로, 미국의 제 3 세대 방사광 가속기인 Advanced Photon Source의 Sector 8ID-1에서 수행되었다. X-선의 에너지는 7.66 keV를 사용하였고 슬릿을 사용하여 x-선을 마이크로미터 크기의 빔으로 줄여주어 그 크기의 빔 부분에서는 결맞는 성질을 유지하였다.

실험 장치의 개요도는 그림 1에서 찾아볼 수 있다. 삼입 장치를 통과한 x-선은 단색화 장치(monochromator)를 지나간 후에 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 의 슬릿을 지나게 되어 있다. X-선의 입사각은 실리콘 기판의 입계각과 고분자 박막의 입계각의 사이값인 0.16도로 고정시켜 전반사 현상을 이용하여 표면에서의 민감한 변화를 측정할 수 있도록 설계되었다. X-선의 결맞는 성질로 인해 시료에서 산란된 빔들은 반점(speckle)을 형성하게 되는데, 이것은 박막 표면에서 산란되는 x-선이 입사시의 결맞음을 유지하여 생기는 간섭 또는 회절현상이다. 이들을 그림 2에서 관찰할 수 있고, 그 반점들을 CCD(Charge coupled device) 카메라를 이용하여 측정한 것이다. XPCS 기술은, 이렇게 CCD의 각 화소(pixel)에 검출되는 산란된 x-선을 시간에 대해 intensity fluctuation을 측정한 후 상관 관계를 계산해 주어 그 계의 다이내믹스를 측정하게 된다. 물질계의 다이내믹스 현상이 감쇄하는 경우에는 감쇄 시간 상수를 구할 수 있다. 검출기로 CCD를 이용하면 다른 길이(length-scale)에서 동시에 시간 상수들을 측정할 수 있는 장점이 있다. 그러나 CCD를 이용할 경우

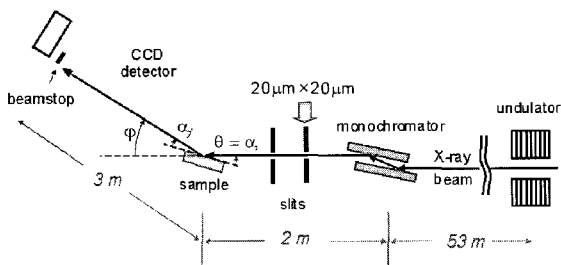


그림 1. 실험 장치 개요도

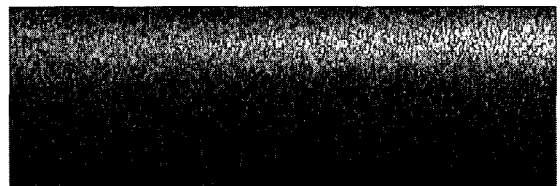


그림 2. X-선의 결맞는 성질은 고분자 박막에 의해 산란된 반점 (speckle)을 관측 가능하게 한다.

데이터를 읽어 들여야 하는 기술적 제한으로 초 단위 이상의 시간 상수밖에 구할 수 없다. 이 때 CCD의 일부분을 이용하여 이미지를 기록하고 전기적으로 신호를 이동시키면 10 ms까지 측정할 수 있다 [5].

본 연구에서 사용한 시료는 고분자 중 가장 많이 연구된 폴리스티렌 박막으로 폴리스티렌 (polystyrene)을 톨루엔에 녹여 용액을 만들고 실리콘 기판 위에 스핀 코팅한 후 150 °C에서 12시간 동안 열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

빛의 세기에 따른 자체상관함수는 아래와 같은 식으로 쓸 수 있으며,

$$g_2(\mathbf{q}, t) = \frac{\langle I(\mathbf{q}, t')I(\mathbf{q}, t' + t) \rangle}{I(\mathbf{q}, t')^2} \quad (1)$$

여기서 $I(\mathbf{q}, t')$ 는 파수 벡터 \mathbf{q} 에서 시간 t' 일 때의 산란 세기이다. g_2 를 계산하는 자세한 방법은 참고문헌 [15]에서 찾아볼 수 있다.

두께가 84 nm인 박막의 온도 160 °C일 때의 박막 표면으로부터 퍼짐 산란을 CCD에서 얻은 이미지를 그림 3 (a)와 (b)에서 이론값과 비교하고 있다. 그림 3(a)에 평면 내(in-plane)의 파수 벡터를 표시하고 있다. 그림 3의 이미지로부터 얻어지는 시간 상수를 파수 벡터 (wave vector)의 함수로 나타낼 수 있다. 시간 상수는 시료의 온도와 두께의 변화에 달라지며, 이 때 특별히 점성이 높은 액체에 대한 표면 장력파에 관한 이론 [16]을 본 연구와 같은 고분자 박막의 경우에 적용하면, 고분자 박막에서의 점성 계수 (viscosity)를 측정할 수 있다. 또한 박막 두께에 따른 글래스(glass) 전이의 강하 또는 상승 등을 예측할 수 있다. 점성 계수를 구하는 식을 나타내보면, 아래 식 (2)와 같다 [12].

$$\tau = \frac{2\eta(\cosh^2(q_{\parallel}h) + q_{\parallel}^2h^2)}{\gamma q_{\parallel}(\sinh(q_{\parallel}h)\cosh(q_{\parallel}h) - q_{\parallel}h)} \quad (2)$$

식 (2)에서 η 는 박막의 점성 계수, γ 는 표면장력

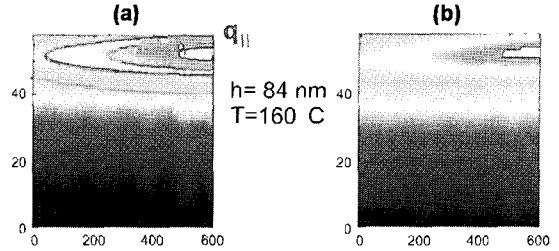


그림 3. (a) 박막 표면으로부터 퍼짐 산란된 CCD에서 얻어지는 이미지와 (b) 표면 장력 이론에 의한 계산값

상수를 나타낸다. 이 식은 박막의 두께와 상관없이 시간 상수를 박막의 두께로 나누어 주면 $q_{\parallel}h$ 의 함수로 표현됨을 알 수 있다. 두께 84-333 nm의 박막에서의 결과는 이론에서 예측된 바와 같이 두께에 상관 없이 온도에 따른 일정한 기울기를 보여주고 있다 (그림 4). 이 결과를 식 (2)와 비교하여 점성계수를 얻을 수 있으며, 그 결과는 그림 4에 함께 나타내었다. 이 둘 값은 덩치시료의 값과 거의 일치함을 보여주고 있다. 이것은 또한 이 정도의

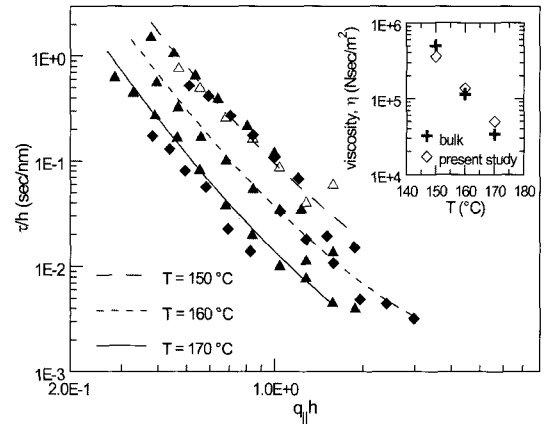


그림 4. 온도 150 °C, 160 °C, 170 °C에서 두께 84-333 nm의 박막에 대해 측정된 시간 상수를 박막의 두께로 나눈 값과 평면 내 파수 벡터와 두께의 곱의 관계 그래프. 식 (2)에 따라 위의 그래프는 이론과 같이 두께와 상관 없이 일치하며 이론과의 비교를 통해 각 온도에 따른 박막의 점성계수를 구할 수 있다. 구한 점성계수는 삽입된 그림에 나타냈으며 그 값은 덩치 시료와 같은 값이 얻어짐을 알 수 있다.

두께의 박막은 덩치 시료와 같은 경향을 보여줌으로써, 고분자 박막에서 기대되는 글래스 전이 강화 현상 등은 기대할 수 없음을 나타내고 있다. 최근에 두께가 20 nm 이하인 박막에서는 위의 식 (2)로 잘 맞지 않고, 기관과의 인력을 고려한 간힘 현상을 넣어주어야 함을 알게 되었다. 또한 이 간힘 현상을 보다 잘 연구하기 위해서는 고분자의 분자량을 조절하여 측정할 필요가 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 결맞는 x-선을 이용한 x-선 상관분광법(XPCS)을 소개하고 이를 이용하여 측정된 고분자 박막에서의 거동현상에 대한 결과를 보여주었다. 나노 미터 스케일의 표면 거동 현상을 측정할 수 있는 이 방법은 파장이 짧은 x-선 영역에 동역학 광산란 (dynamic light scattering) 원리를 적용하여 동역학 현상을 관찰할 수 있다. 또한 x-선 산란을 이용하므로 동역학 현상과 동시에 구조 특성을 측정할 수 있다. 본 논문에서 연구된 박막은 두께가 최소한 사용한 고분자의 약 8배의 Radius of Gyration과 같으며, 덩치 시료일 때와 같은 거동 현상을 보여 주고 있다. 글래스 전이보다 높은 온도에서 기관에 코팅된 고분자 박막의 표면 거동 현상을 온도와 파수의 함수로 측정하였다. 박막의 두께가 얇은 박막에서는 간힘 현상에 의한 효과를 관찰하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부 국제 공동 연구 (M6-0401-00-0157)와 2003년도 서강대학교 특별연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

참 고 문 헌

- [1] I. Robinson et. al., Phys. Rev. Lett. **87**, 195505 (2001).
- [2] J. Miao et. al., Phys. Rev. Lett. **89**, 088303 (2002).
- [3] S. Brauer et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 2010 (1995).
- [4] S. B. Dieker et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 449 (1995).
- [5] T. Thurn-Albrecht et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 5437 (1996).
- [6] D. O. Riese et al., Phys. Rev. E **61**, 1676 (2000).
- [7] S. G. J. Mochrie et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 1275 (1997).
- [8] A. Fera et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 2316 (2000).
- [9] F. Livet et al., Phys. Rev. E **63**, 036108 (2001).
- [10] F. Yakhou et al., J. Magn. Magn. Mater., **233**, 119 (2001).
- [11] I. Sikharuidze et. al., Phys. Rev. Lett. **91**, 165504 (2003).
- [12] H. Kim et. al., Phys. Rev. Lett. **90**, 068302 (2003).
- [13] A. Madsen et. al., Phys. Rev. Lett. **92**, 096104 (2004).
- [14] C. Gutt et. al., Phys. Rev. Lett. **91**, 179902 (2003).
- [15] D. Lumma et. al., Rev. Sci. Instrum. **71**, 3274 (2000).
- [16] J. Jaeckle, J. Phys.: Condens. Matter. **10**, 712 (1998).