

2008-01592

대형연구시설공동이용활성화(하나로)

중성자반사율장치를 이용한 나노구조제어
고분자공중합체 혼합물의 상거동 측정

Phase Behavior of Diblock Copolymer Mixtures with Controlled
Nanostructures Using Neutron Reflection

단국대학교 고분자시스템공학부

교육과학기술부

제 출 문

교육과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “ 대형연구시설 공동이용활성화에 관한 연구” 과제 (세부과제 “중성자 반사율장치를 이용한 나노구조제어 고분자 공중합체 혼합물의 상거동 측정”) 의 보고서로 제출합니다.

2009. 05. 25.

주관연구기관명 : 단 국 대 학 교

주관연구책임자 : 조 준 한

연 구 원 :

” :

” :

협동연구기관명 :

협동연구책임자 :

보고서 초록

과제관리번호	2008-01592	해당단계 연구기간	2008.04. - 2009.03.	단계 구분	(1단계) / (1단계)
연구사업명	중 사업명	원자력연구기반확충사업			
	세부사업명	대형연구시설공동이용활성화(하나로)지원분야			
연구과제명	대 과제명				
	세부과제명	중성자 반사율장치를 이용한 나노구조제어 고분자 공중합체 혼합물의 상거동 측정			
연구책임자	조 준 한	해당단계 참여연구원 수	총 : 8 명 내부 : 6 명 외부 : 2 명	해당단계 연구비	정부: 30,000 천원 기업: 천원 계: 천원
연구기관명 및 소속부서명	단국대학교 고분자시스템공학부		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)					보고서 면수
<p>▷ 고분자 공중합체 혼합물 박막의 구조 및 온도에 따른 상전이 현상 분석</p> <ul style="list-style-type: none"> - Deuterated 고분자 공중합체 및 혼합물 (dPS-PbOA/용제)을 이용한 나노 박막 제작 - 100nm 내외 두께의 고분자 박막의 기본 구조 측정 (AFM/현미경 이용) - 수직형 중성자 반사율 측정장치를 이용한 박막의 구조 측정 - 승온 (상온 - 250°C) 하 라멜라구조의 형성과정 및 disorder-order transition 현상의 측정 - 압축성 random-phase approximation (RPA) 이론을 통한 라멜라 구조 형성의 이론적 해석 - 박막의 density profile 및 decay length 의 이론/실험 연구 <p>▷ 중성자 나노박막 분석기술 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - fitting routine 모델 수립 - 독립적인 10 layered model을 이용한 data fitting process 도출 및 결과 분석 - 결과 분석을 통한 박막 분석 기술 확보 <p>▷ 추가 연구 성과</p> <ul style="list-style-type: none"> - 방향성 인력의 미세 제어에 의하여 루프형 나노 상거동을 보이는 폴리스티렌-폴리(부틸-random-헥실메타크릴레이트) 블록공중합체의 설계 - 동 재료의 단량체간 방향성 인력의 분자론적 분석 도출 - 중수소화 혹은 수소화 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 블록공중합체의 중성자 산란 거동과 유효 인력상수에 대한 재해석과 나노 상분리 온도의 정확한 예측 연구 - 분자모델링을 이용한 블록공중합체 나노 박막 설계 기술 제공 					28?
색인어 (각 5개 이상)	한 글	중성자반사율장치, 고분자, 나노측정, 상전이, 플로리파라미터, 온도/압력의존성, 블록공중합체 혼합물, 다층 모델, 분자이론			
	영 어	neutron reflectometer, polymer, nano characterization, phase transition, Flory parameter, temp/press dependence, block copolymer solutions, multilayered model, molecular theory			

요 약 문

I. 제 목

중성자 반사율장치를 이용한 나노구조제어 고분자 공중합체 혼합물의 상거동 측정

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 기술적 측면
 - 라멜라 나노 표면 측정 기술의 개발
 - REF를 이용한 나노 depth profiling 기술의 개발
- 경제적 측면
 - 나노 구조 분석을 통한 재료의 quality control
 - 산업과 연계된 국가 대형 연구시설의 활용
- 사회적 측면
 - 하나로 원자로 장치를 매개로한 RT 기술 인력의 양성
 - 원자력시설의 과학기술분야 활용

III. 연구개발의 내용 및 범위

- dPS-PbOA 공중합체 혼합물의 라멜라 상전이에 의한 scattering length density (SLD) profile의 변화 측정
- 고분자공중합체 및 혼합물 박막의 구조 및 온도에 따른 상전이 현상 분석
- 중성자 반사율을 이용한 블록공중합체 나노 박막 분석기술의 개발
- 분자모델을 이용한 상전이 메커니즘의 이해 및 설계 모델 도출

IV. 연구개발결과

- PS-PbOA 공중합체 및 그 혼합물의 승온에 따른 라멜라 구조 형성에 대한 중성자 반사율 측정과 표면구조 해석
- 10 layer model fitting의 수립 및 그 분석에 의한 SLD profile의 도출
- SLD profile의 분석을 통한 온도에 따른 블록공중합체의 decay length 해석
- 라멜라 profile 및 decay length의 실험/이론 비교 연구
- 중성자 반사율/multilayer model을 통한 내부 구조 분석기술 확보와 분자모델에 의한 나노 박막 설계 기술 확보
- PS-Pn(B-ran-H)MA 공중합체의 나노 상거동의 기원에 대한 분자론적 분석을 통하여 상거동 메커니즘의 이해 증진
- 분자모델링 및 분자모사를 통한 나노박막 설계 기술 구축

V. 연구개발결과의 활용계획

- 경제적 측면 - 라멜라 나노 표면 비파괴 측정 기술의 개발로 인한 비용 절감
- 사회적 측면 - 원자력의 자연친화적 이용의 사회적 합의 도출에 기여
- 기술적 측면 - 나노구조의 표준측정장치 및 분석방법으로 다양한 미세구조연구에 사용

S U M M A R Y

I. Title

Phase Behavior of Diblock Copolymer Mixtures with Controlled Nanostructures Using Neutron Reflection

II. Objective

- Technological aspect
 - development of lamellar nanosurface characterization
 - development of nano depth profiling techniques using REF
- Economical aspects
 - quality control of materials through nanostructure characterization
 - utilization of national research facility in connection with industries
- Social aspects
 - fostering of RT technicians through HANARO
 - utilization of nuclear facilities in various scientific areas

III. Scope of research and development

- measurement of scattering length density profile upon phase transition of PS-PbOA block copolymers and their mixtures
- analysis of phase transition phenomena of block copolymer nanofilms at various temperatures
- development of nanofilm characterization using neutron reflectometer
- utilization of a molecular model to understand phase transition mechanism and development of molecular design tools

IV. Results of research and development

- neutron reflectivity measurement and characterization of lamellar surface structures for PS-PEMA/PS-PPrMA block copolymer exhibiting LDOT phenomena
- establishment of 10 layer model fitting and elicitation of SLD profiles through interpretation
- study of decay lengths from SLD profiles for block copolymer films
- study of the agreement between experiments and theory on lamellar profiles and decay lengths
- acquisition of internal structure characterization of nanofilms through neutron reflectivity/multilayer model and design capability of nanofilms through molecular models

- advancement of understanding the phase transition mechanism about PS-Pn(B-ran-H)MA through molecular approaches

V. Prospects and applications

- economical - Cost savings through development of the nondestructive measurements on lamellar nanosurfaces
- social - contribution to the extraction of consensus for environment-friendly utilization of nuclear power
- technological - utilization of the standard measurement method for nanostructures toward the studies on various nanostructures

C O N T E N T S

Chap. 1. Introduction -----	8
1) Technological aspects -----	8
2) Economical aspects -----	8
3) Social aspects -----	9
Chap. 2. Survey of Relevant Worldwide Development -----	10
1) Neutron reflectometer -----	10
2) Application of probing technology -----	10
Chap. 3. Research Scope and Results -----	13
1) Experimental methods -----	13
2) Main topics of research -----	13
3) Main research results -----	19
Chap. 4. Achievements and Contribution to Relevant Areas -----	29
1) Achievements -----	29
2) Contribution to relevant areas -----	31
Chap. 5. Prospects and Applications -----	32
Chap. 6. Oversea Scientific Information during Research -----	34
Chap. 7. References -----	35

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	8
1) 기술적 측면	8
2) 경제적 측면	8
3) 사회적 측면	9
제 2 장 국내외 기술개발 현황	10
1) 중성자반사울 장치	10
2) 분석기술의 응용	10
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	13
1) 실험 방법	13
2) 주요 연구 내용	13
3) 주요 연구 결과	19
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	29
1) 목표 달성도	29
2) 관련 분야에의 기여도	31
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	32
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	34
제 7 장 참고문헌	35

제 1 장 연구개발과제의 개요

본 연구는 증성자반사울장치를 이용하여 나노구조를 보이는 블록공중합체 및 그 혼합물의 박막의 내부 구조를 하나로 증성자반사울 장치를 이용하여 비파괴 측정하고 다층막 독립 모델을 이용하여 구조를 분석하며, 이를 분자모델을 수립하여 분자적으로 나노구조 형성 기구를 이해하도록 함에 그 목적을 두고 있다. 이러한 지식과 분석기술을 이용하여 나노구조의 설계기술을 수립하고 다양한 미세구조연구에 쓰일 수 있는 측정/분석 방법을 수립하도록 한다.

본 연구개발의 필요성을 기술적, 경제적, 그리고 사회적 측면에서 기술하면 다음과 같다.

1) 기술적 측면

(나노 표면 측정기술) 고분자는 많은 소재산업에서 표면 코팅이나, 반도체 interlayer, 중요 기간 산업재등으로 널리 이용되며, 최근 NT 기술의 발달에 따라, 고분자가 갖는 비정질구조와 나노정질구조를 응용한 미세한 표면 특성을 응용하기 위한 노력이 시도되고 있다. 따라서, 고분자 계면 및 박막의 내부구조의 분자단위의 극 미세 영역을 측정하는 기술이 매우 중요해지고 있다. 진정한 의미의 나노 측정기술은 단일분자가 형성하는 10nm 이하의 구조를 측정할 수 있어야 하며, 그 0.1nm 수준 (1%)의 정확도가 필요하다. 대상 재료의 단위가 낮아지면서, 특히 표면의 극미세 구조의 측정 기술은 매우 중요하다.

특히, 수백 nm이내의 박막의 경우 각 계면에서 반사되는 성질을 이용하여 0.1nm 이내로 정확하게 평균적인 두께와 표면 거칠기등을 측정이 가능하며, 표면에 damage를 주지 않아 다양한 조건에서의 in situ 측정 및 dynamics의 연구가 가능하다.

(나노 depth profiling 기술) 다양한 기술을 채용하여 계면(표면)에서 분자구조의 배치하였을 때 기질과 평행한 2차원 평면과 기질에 수직인 평면의 구조가 존재하며, 나노 depth profiling기술은 나노미터, 혹은 그 이하의 단위로 분자들이 어떻게 기질과의 계면부터 최외각 계면까지의 밀도의 분포를 순차적으로 파악해내는 기술이며, 생체나 연성재료와 같이 외부 입사 에너지에 민감한 경우 대상소재를 파괴하지 않고 나노미터 이내의 정밀도로 측정할 수 있는 depth profiling기술이 바로 REF 기술이다. [1,2]

2) 경제적 측면

(나노 구조 분석을 통한 Quality control) 산란 구조 측정의 장점은 대면적 조사를 통한 나노 구조의 종합적이고 평균적인 정보를 sub-nanometer의 정밀도로 정보를 제공하는 것에 있다. 이것은 실험실 수준에서 개발된 소규모 나노 입자나 복합재료들이 합성 환경이나 조건에 의하여 어떤 구조적 분포를 갖고 있는지를 정보가 매우 중요하다. 예를 들면 나노 입자의 경우 수백 nm의 파장을 갖는 light scattering은 나노 입자의 구조를 볼수 없으며, TEM

과 AFM 또한 수백개의 입자분석은 가능하나, 평균적인 구조 분포의 정보를 제공할 수 없기 때문에, 중성자와 같이 재료에 영향을 미치지 않는 비파괴 선원을 이용한 표면구조를 측정하는 것은 매우 중요하다.

(산업과 연계된 국가 대형연구 시설의 활용) 국가의 주력산업의 경쟁력 강화를 위해서는 소재, 부품 등 중간재와 기계류 등 자본재 산업에 대한 국내 역량의 확보가 관건이므로 다양한 나노소재 및 실용화에 있어서 핵심인 원천소재기술에 대한 정확한 나노수준의 결과의 제공이 중요하다. 따라서 국가 경제와 밀접한 나노 소재 부품 분야이 나노 측정 및 분석에 활용되어 산업발전에 기여할 수 있도록 활용하는 것은 매우 중요하다. 본 과제에서 측정하고자 하는 고분자 공중합체의 나노 구조 분석은 산업체에서 활용이 가능한 commodity 고분자를 기본으로 하고 있으며, 제품개발이나 공정상에 문제가 될 수 있는 온도 및 외부 환경의 영향에 대한 구조 변화를 측정하려고 한다.

3) 사회적 측면

(원자력시설이 과학기술분야 활용) 원자력기술은 국가 안보 및 에너지 관련 정책적으로 매우 중요한 기술임에도 과학기술 관련 응용에 있어서 사회적으로 많은 노력이 필요하다. 이러한 시점에서 유기 나노 소재 분석에 원자력 기술을 활용하여 가시적 성과를 발굴하게 되면, 실질적인 과학기술 발전과 동시에 원자력의 평화적 이용이라는 측면에서도 많은 주목을 받게 될 것이다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

1) 중성자 반사율 장치: Neutron Reflectometer는 나노 측정 기술은 파급효과가 큰 기초과학 기술 장치로, 고가의 장비에도 불구하고, 국외에 약 30여개의 반사율 장치가 설치되어 있다. [그림 1] 대부분의 선진 연구소에 핵심 연구 분야는 고분자 구조분석으로 이를 수행하기 위한 다양한 온도 Chamber와 압력 Chamber등이 설치되어 있다. 최근에는 여러 선진 연구소에서 경쟁적으로 고압 chamber를 설치하고 있는 추세이다.

2) 분석 기술의 응용: 다양한 연구 장비와 새로운 측정 기법을 동시에 적용시켜, 한 소재의 다양한 특성과 작은 영역에서의 나노 구조 정보를 밝혀낸다. 예를 들면, 표면의 깊이방향 정보는 중성자 산란에 의하여 얻고, 평면 정보는 AFM이나 NSOM과 같은 극미세 구조 측정장비를 공동으로 적용하였다. 또한, 고분자의 경우와 같이, 실험적인 결과를 모델링하고 분석할 수 있는 이론적인 제공이 필요하다. 실제로 지금까지 고분자 phase separation과 관련된 중성자 산란 실험은 외국에서는 많이 수행되어 왔으며, 특히, 나노박막과 관련된 연구논문들은 많이 찾아 볼 수 있다. [3-7, 12] 특히, 포항공대의 김진곤 교수연구팀은 최근 SANS를 이용하여 유사한 소재의 나노구조를 하나로에서 측정하여 우수한 결과를 발표한 바 있다. [7] 그러나, REF의 경우 2006년부터 일반에 공개되어 아직 이 장치를 이용하여 국내에서 연구를 수행한 결과는 많지 않다. [표 2-1]

본 과제 책임자는 지난 10여년간 대학에 재직하면서, 고분자 구조 및 Dynamics, 물리화학적 특성 등의 분야를 전공해 오면서, 고분자 계면의 이론적인 분석과 theoretical 이해를 바탕으로 실험적인 분석을 해석하는 연구를 수행하여 오고 있다. 본 과제와 관련하여 미국의 NIST Center for Neutron Research의 Dr. S. Satija 그룹과 공동으로 과제에서 제안하고 있는 다양한 고분자의 상전이에 관한 실험과 연구결과를 도출하였으며, 최근 이러한 결과를 바탕으로 다수의 국제학회에 발표한 바 있으며, [14, 15] 이러한 실험 경험을 바탕으로, 국내 하나로에 설치된 ST3 수직형 중성자 반사율 장치를 이용하여 원자력연구소의 전문가 그룹과 공동연구를 수행하고 있다. 특히, 본 과제를 바탕으로 블록공중합체 기반의 신기능성 나노물질 설계 및 박막 구조 분석 분야에서 세계적으로 선도적 위치에서 기술 개발을 주도하고 있다.

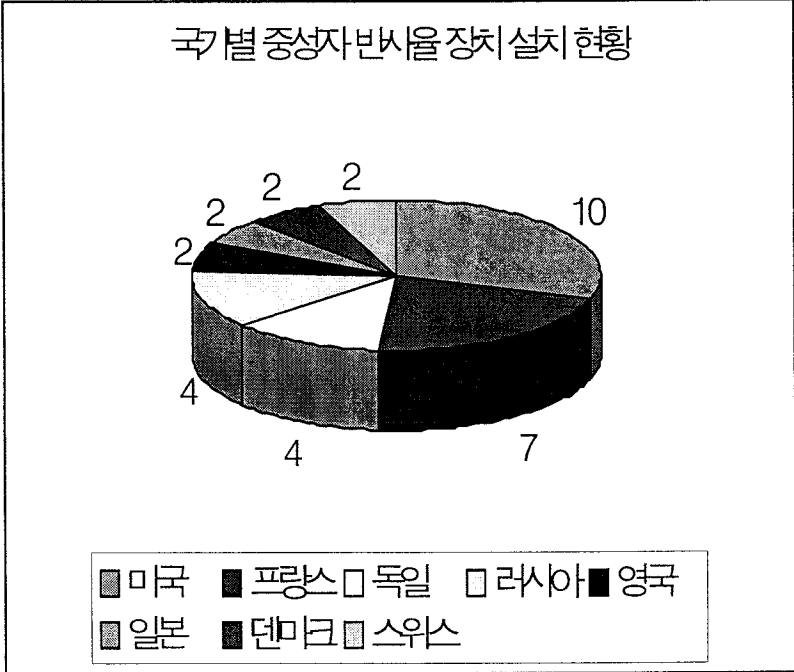


그림 1. 국가별 중성자 반사율 장치 설치 현황도

표 2-1. 연구와 관련된 국내외 주요 중성자 산란 이용 분석 연구단

연구그룹	발표 논문 주제	이용 장치
포항공대 김진곤교수	고분자 공중합체의 벌크 상변화 측정 (PRL, 23, 245501, 2003; Macromolecules 39, 8747, 2006)	하나로 SANS
MIT A.Mayes 교수	Styrene/n-Alkyl (Meth)acrylate 압력에 의한 벌크 상변화 (Nature 2003, 426, 424; Macromolecules 2003, 36, 3351)	NIST 30m SANS
IBM Russell박사	diblock copolymer의 박막 상변화 (PRL, 62, 1852, 2003)	NIST NG7 REF
NIST S.K. Satija박사	Diblock Copolymer 의 박막 구조 (PRL, 68, 67, 1991)	NIST NG7 REF
MIT A.Mayes 교수	Styrene/n-Alkyl Methacrylate 벌크 상변화 현상 (Macromolecules 1998, 31, 8509)	NIST 30m SANS

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1) 실험 방법

가) 중성자 반사율 측정을 위한 SLS contrast 확보

본 연구팀은 아래의 고분자를 기보유 종이거나 합성하여 확보한다. 블록공중합체의 경우, polystyrene은 hydrogen전체가 deuterium으로 치환된 (C8D8)으로 이루어져 있어야 하며 다른 블록은 polyethylmethacrylate(PEMA), polypropylmethacrylate(PPrMA), poly(ethyl hexyl acrylate)(PEHA)으로 이루어져 있다. 따라서 PS블록은 약 $6.4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ 의 높은 SLD를 갖게 되나, PEMA, PPrMA, PEHA의 경우는 약 $1.0 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ 의 낮은 SLD를 갖게 된다.[표 3-1]

나) 라멜라 상전이에 의한 SLD profile의 변화

PS 블록이 중수소로 치환된 경우, 단일한 disorder 상태의 경우에는 아래 그림과 같이 균일한 1개의 layer로 중성자반사율 결과를 보이게 된다. 한편, 특정 온도에서 라멜라상전이(disorder-order transition [DOT]의 상전이)가 일어나게 되면, Scattering Length Density가 약 6배의 차이로 달라지기 때문에 아래 그림 2와 같이 SLD의 profile 내부에 oscillation이 일어나게 되어, 쉽게 특정 q-range에서 Bragg-peak이 나타나게 된다. 따라서 진공상태의 chamber에서 중성자 REF를 측정하게 되면, 쉽게 상전이 현상을 측정할 수 있게 된다.[15,16]

아래 그림 3은 이러한 Lower DOT의 현상이 나타나는 온도와 구조 등을 deuterated 된 polystyrene의 공중합체 (시료 M)를 이용하여 2005-2006에 걸쳐 하나로와 NIST Center for Neutron Research Center에서 박막의 중성자 반사율 실험을 한 것이다. 본 그림에서 볼 수 있는 것과 같이, 약 270°C에서 등분의 reflectivity oscillation이 특정 q에서 급격하게 peak으로 성장하는 것을 볼 수 있다. 이는, 각 dPS와 PPrMA가 라멜라의 구조를 띄면서 실리콘 표면에서 상전이를 일으키는 것이다.

본 반사율 측정을 in situ로 측정하였으며, 측정한 결과의 fitting은 왼쪽그림의 라인으로 표시되었고, 사용된 모델은 오른쪽에 구성되어 있다. 이때, oxide와 접한 layer는 PPrMA layer임을 알수 있는 낮은 Scattering Length Density layer가 존재하였으며, 바로 다음에 매우 높은 순도의 dPS layer가 존재하였고, 270 °C를 넘어가면서 density profile의 oscillation이 첫 번째 dPS layer를 시작으로 규칙적으로 존재하였으며, 그 결과에 의한 reflectivity fitting이 오른쪽 측정데이터와 정확하게 일치하고 있음을 알 수 있었다. 이때 205°C 근처에서 급격한 상전이 현상을 타나내고 있다. 또한 온도를 다시 190°C 근처로 낮추었을때 다시, 라멜라 구조의 특징적 형태인 Bragg peak이 감소하는 현상을 보이고 있다. 이는 일정정도 reversibility가 있음을 보여주고 있는 현상이다.

기존의 REF 분석은 박막의 두께와 표면의 조성 분석에 머물러 있으나, 본 연구에서는 박막에 의하여 유도된 온도에 따른 미세한 phase의 변화를 밝혀내기 위하여, 새로운 분석기술이 개발되고 적용할 계획이다. 고분자/Si substrate간에 존재하는 asymmetric한 환경에서,

LDOT의 조건에 박막이 가까이 가면서 라멜라박막의 coherence length가 형성되는 과정을 REF의 측정에 의하여 얻어진 SLD profile로부터 찾아내는 과정은 다음과 같다. 아래 그림 4을 보면, 초기 SiO₂의 표면에 더 preference가 큰 PrMA (SLD ~ 0)의 block이 계면에 과량 존재하며, PrMA의 block에 붙어 있는 deuterated PS가 매우 높은 SLD를 제공하게 된다. 이러한 계면의 공중합체의 배향은 박막의 내부로 가면서 서서히 decay하게 되고, 박막의 내부에서 완전히 fade out 하게 된다. 이에 따른 decay length를 정량화 시키기 위하여, 먼저, 박막의 SLD ρ profile을 박막의 두께방향 (z)로 표현할 때, coherence에 의한 SLD oscillation을 얻어내기 위하여 hyperbolic tangent function으로 fitting을 다음의 수식 ($\rho(z) = \rho_1 + \rho_2 \tanh(z/X)$)에 의하여 주어진 후, 얻어진 $\rho(z)$ 의 절대값을 얻어서, oscillation의 decay를 correlation function ($\exp(-z/\xi)$)으로 fitting을 하여, 온도에 따른 decay 값을 얻을 수 있는 routine을 개발하였다. 이를 통하여, 아래그림 오른쪽과 같이 각 온도에 따라서, 서서히 증가하는 decay 값을 얻을 수 있으며, 온도에 의한 correlation 값의 증가와 박막의 계면에서 유도된 correlation값을 구분하여, 고분자가 나노 스케일의 박막에서 계면에 의한 거동을 얻어 낼 수 있는 새로운 기법을 활용할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 계산 routine을 활용하여, 고분자의 상 거동의 원리가 도출된다.

이와 같은 실험을 통하여 고분자공중합체의 나노 박막에서 두께, 온도에 따른 상전이를 수 나노 미터 이내의 정밀하게 구조를 측정하는 것이 가능하다. 이러한 결과를 바탕으로 고분자의 나노구조를 조절하는데 필요한 다양한 정보를 얻으며, 특히, 적은 분자량의 차이를 통하여 서도 고분자의 매우 정밀한 나노 패턴을 구사할 수 있음을 확인할 수 있다. 또한 높은 분자량을 갖고 있는 다양한 고분자 (H)와 관련된 구조 측정과 종합적인 결론을 위한 AFM등의 측정을 수행한 결과, 상변이가 기타 다른 장치로 측정하기 어려웠던 PS-PPrMA의 높은 고분자량 ($M_w=135k$)를 갖는 고분자의 유사한 온도에서의 정밀한 상변이의 측정과 함께, $n=2$ 인 Polystyrene-Polyethylmethacrylate (PS-PEMA)를 중심으로 각 온도에서의 상변화도 측정이 가능하다.

이러한 실험을 분자론적 해석을 위하여, 본 연구실에서는 최근에 최초로 개발을 완료한 바 있는 압축성 random-phase approximation 에 기반을 한 압축성 Landau 및 Hartree (농도요동) 이론을 블록공중합체 박막에 응용하여 박막의 상거동을 기술하는 free energy functional을 수립하고 이를 경계조건과 함께 최소화하여 평형 lamellar profile 과 profile의 decay length 등을 도출하는 데 성공하였다.[8-12,14-19] 위 그림에 보는 바와 같은 profile로부터 $e^{-x/\xi}$ 형태의 식을 통하여 decaying profile의 decay length를 추출하고 이를 이론과 비교한 결과가 그림 5에 잘 나타나있다. 아래의 결과에 의하면 이론과 실험은 서로 잘 일치하고 있음을 의미한다.

표 3-1. 연구에 사용되는 중성자 치환 블록공중합체 시료

Sample number	고분자명	분자량	비고
1	Poly(deuterated styrene-Ethylmethacrylate)	82,500	dPS-PEMA (L)
2	Poly(deuterated styrene-Ethylmethacrylate)	990,000	dPS-PEMA (M)
3	Poly(deuterated styrene-Ethylmethacrylate)	144,000	dPS-PEMA (H)
4	Poly(deuterated styrene-propylmethacrylate)	75,300	dPS-PPrMA (L)
5	Poly(deuterated styrene-propylmethacrylate)	119,600	dPS-PPrMA (M)
6	Poly(deuterated styrene-propylmethacrylate)	135,000	dPS-PPrMA (H)
7	Poly(deuterated styrene-[br-octyl]acrylate)	65,000	dPS-PbOA (X)

Sample number	고분자 용제명	분자량	비고
1	deuterated polystyrene	5,000	dPS-L1
2	deuterated polystyrene	10,000	dPS-L2
3	deuterated polystyrene	15,000	dPS-L3
4	deuterated polystyrene	20,000	dPS-L4

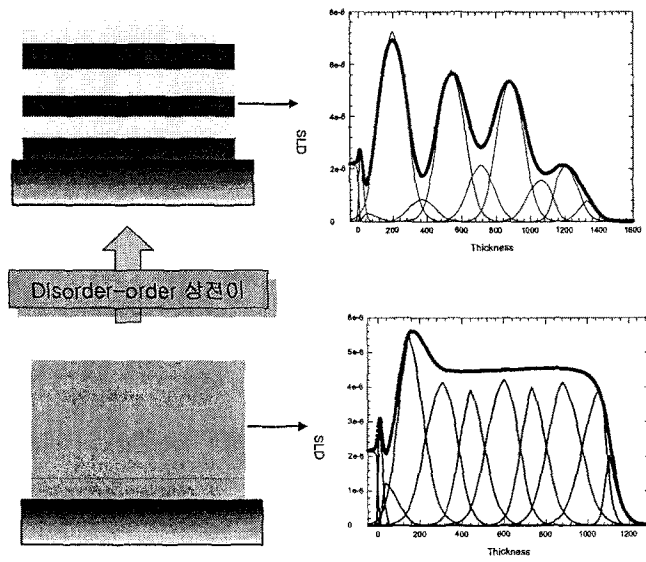


그림 2. 블록공중합체의 상전이와 multi-layer independent model 분석에 의한 dPS 의 profile

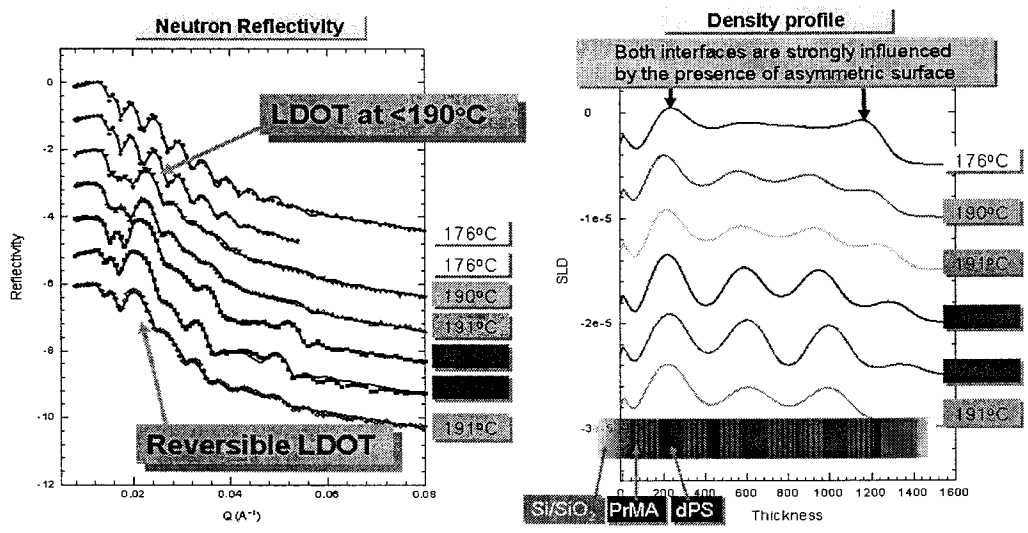


그림 3. 분자량 $M_w=110k$ (M) 의 PS-PPrMA 박막의 온도에 따른 표면 구조 (Neutron Reflectivity와 그 best fitting model, 오른쪽)

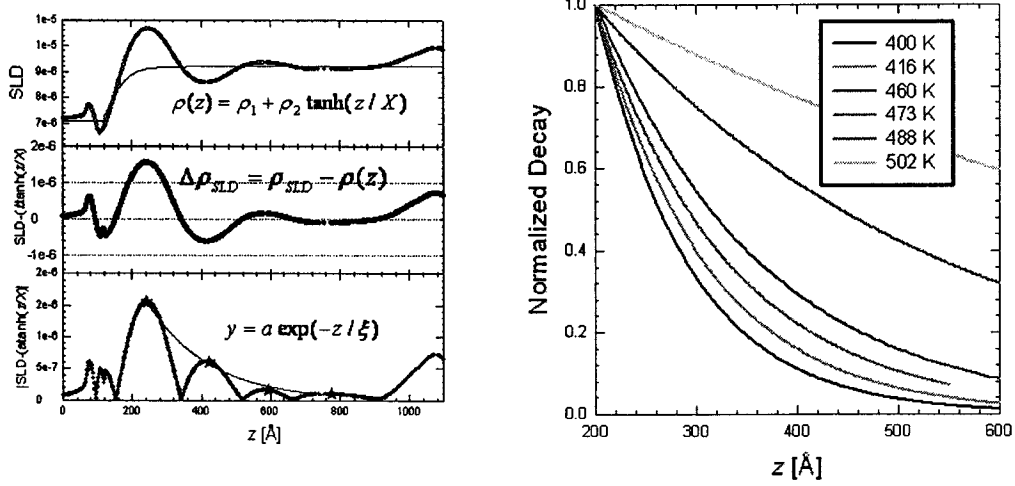


그림 4. PS-PrMA 블록공중합체 박막의 라멜라 구조의 decay length를 SLD로부터 분석 (왼쪽)하는 과정과 온도에 따라 decay length를 비교한 값 (오른쪽)

2) 주요 연구 내용

가) 고분자 공중합체 박막의 구조 및 온도에 따른 상전이 현상 분석

상기한 블록공중합체를 이용하여 표준적 방법을 이용하여 박막을 제조하고, 박막의 표면 구조를 AFM 이나 TEM을 이용하여 분석하고, 표면의 terraced structure (island, hole) 의 형성을 연구한다. 이 terraced structure는 박막의 내부 구조가 자기조립에 의하여 적층화 되었음을 의미하며, 적층 시 구조의 incommensurability 에 의하여 유도되는 것이다. 이러한 표면 구조 분석을 바탕으로 상온 및 승온시 구조의 변화를 중성자 반사율 장치를 이용하여 검출하며, 이에 대한 분석 이론을 수립하고, 그 메커니즘을 이해토록 하는 분자 모델을 사용하여 분자간 인력과 상분리력에 대한 연구를 수행한다.

나) 중성자반사율을 이용한 블록공중합체 나노박막 분석기술 개발

그림 2에서 보이듯이 블록공중합체의 나노박막은 적정 온도에서 자기 조립에 의하여 적층 구조를 형성하는데, 적층 구조의 내부 구조 분석을 중성자 반사율을 이용하여 측정하고 이를 nano depth profiling 기술에 의하여 분자들이 표면에서 최외각 계면까지 어떻게 분포하는 지 그 밀도를 순차적으로 파악하도록 한다. 특히 multi-layer independent modeling 방법을 사용한 내부 구조 분석 기술을 개발하는 연구를 수행한다.

다) 분자모델을 이용한 상전이 메커니즘의 이해 및 설계 모델 도출

비파괴 구조 탐침과 분석 기술을 이용하여 블록공중합체 나노박막의 구조를 분석하고 상 거동을 분석한 뒤, 본 연구책임자가 최근에 개발을 한 분자이론인 압축성 random-phase approximation (RPA) 이론이나 strong segregation regime 이론을 이용하여 나노박막의 상 거동을 이해하고 그 메커니즘을 제시하며, 분자간 인력을 추출하고 나노 박막 설계를 위한 모델 모사를 개발하는 연구를 수행한다.

3) 주요 연구 결과

본 연구에서는 deuterated PS-poly(branched octyl acrylate) (dPS-PbOA, 시료 X)와 용제 혼합물의 상 거동에 대하여 집중적으로 연구하였다. 위에서 언급한 PS-PPrMA 와 PS-PEMA 와 같이 acrylate의 에스테르 기와 폴리스티렌의 페닐기 사이에 방향성 인력이 가능하다고 사료되므로, PS-PbOA 는 LDOT 거동을 한다고 추측하였다. 그러나, 저분자 용제를 사용하여 용액 혼합을 한 후 통상의 spin coating 과정을 거쳐서 제조된 블록공중합체 박막의 중성자 반사율 실험을 수행한 결과, 그림 6과 같은 놀라운 결과를 얻었다.

열처리 전의 시료는 라멜라 구조를 보임을 알 수 있었다. 이러한 경우, LDOT 가 폴리스티렌의 유리전이 온도보다 낮아서 용제가 증발하며 구조를 형성한 후, 그 구조가 냉각된 것이라 생각을 할 수 있는데, 대략 85 도를 넘어가면, 라멜라 구조가 전면적으로 해체되고 다시 고온에서 훨씬 큰 도메인 크기를 갖는 새로운 라멜라는 형성하여 준다. 이러한 현상을 보이는 블록공중합체는 본 연구자가 아는 한 보고된 바가 없는 새로운 과학적 발견이다.

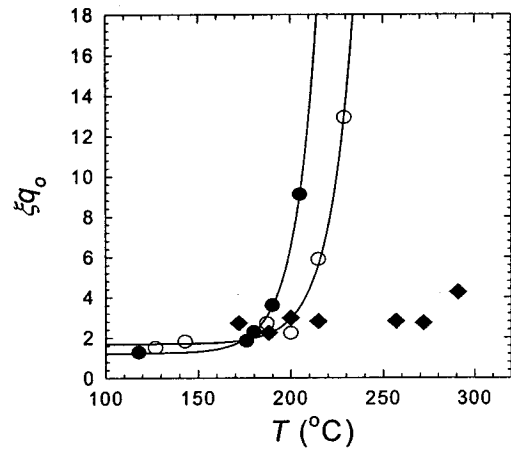
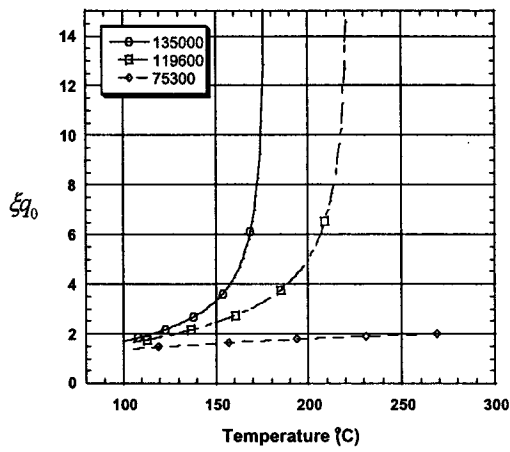


그림 5. PS-PPrMA (분자량 = 75K, 119K, 그리고 135K) 의 온도에 따른 decay length (실험: 오른쪽; 이론: 왼쪽). 여기서 q_0 는 라멜라 구조의 평형 파수에 해당함.

이러한 놀라운 현상의 발견 이후로, PS-PbOA 에 가압을 하는 실험을 NIST에서 추가로 수행하였다. 그 이유는 본 연구책임자의 주된 이론적 연구로부터 압력이 PS와 배제부피가 큰 축체를 갖는 PbOA 간의 자유부피를 억압하여, 높은 압력의존성, 즉 압력가소성을 가질 것으로 예상이 되었기 때문이다. 그림 7에는 그러한 가압 하 중성자 반사율 결과를 보여주고 있다. 예상과는 전혀 달리, 박막에 가한 압력의 효과는 거의 발견할 수 없었다. 이는 단일 고분자인 PS 와 PbOA의 자유부피 개념으로 본 두 고분자간의 압축성 차가 블록공중합체 박막에서는 발현이 되지를 않는다는 것을 의미한다.

그림 8에는 중성자 반사율 결과를 기언급한 바대로 과제를 통하여 개발한 독립 10 layered model을 이용한 model fitting procedure 에 의하여 deuterated PS의 SLD를 분석하여 형성된 라멜라 profile을 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 스핀 코팅된 시료는 대략 ~15 nm 정도의 두께를 가지며 나노 상분리된 구조를 가지며, 완전한 disorder를 거쳐서 90 도 이상에서는 ~25 nm 크기의 라멜라 구조로 완전 전환되었음을 알게 되었다. 다시 한번 강조를 하면, 이러한 결과는 PS-PbOA가 ODT와 LDOT를 동시에 보유하며 아울러 서로 다른 length scale을 갖는 시료임을 의미하며, 한 번도 보고된 적이 없는 새로운 현상과 시료의 발견을 의미한다.

이러한 보고된 바 없는 신 현상에 대하여 그 물리적인 기원과 메커니즘에 대한 연구는 직접적으로 실공간에서의 depth profile을 관찰하여야 하여 dynamic secondary ion mass spectroscopy (D-SIMS) 등의 분석기기를 이용하여야 한다. 또한 이론적으로도 weak segregation 이론, 아울러 strong segregation 이론 등을 이용하여 메커니즘의 이해를 도출하여야 한다. 현재 제한된 정보로 추정되는 물리적 메커니즘은 PS, PbOA, 그리고 스핀 코팅 시 사용한 용제간의 삼자간 인력의 미묘한 조화로 두 종류의 length scale의 상분리 상태를 제공하는 것으로 사료되고 있다. 또한 다양한 선택성을 갖는 고분자 용제를 가할 때 어떠한 변화가 나타나는 지도 매우 흥미로운 연구 주제이다. 하나로와 NIST에서 PS 단일 고분자를 선택적 용제로 넣어 선실험을 수행한 결과, 예상과는 달리 상전이 점의 변화는 미미하였다. 이에 대한 넓고, 또 근본적이고도 지속적인 연구를 위하여 물심 양면으로의 연구 지원이 절실하다.

본 연구과제의 추가적 연구 결과로서 방향성 인력의 미세 제어에 의하여 루프형 나노 상거동을 보이는 폴리스티렌-폴리(부틸-random-헥실메타크릴레이트) (PS-b-Pn(B-ran-H)MA) 블록공중합체의 설계 및 동 재료의 단량체 간 방향성 인력의 분자론적 분석 도출에 성공하였다.[19] 그림 9에는 합성된 블록공중합체의 분자량 별 ODT를 측정된 것(왼쪽)과 가압 하의 ODT를 측정된 것(오른쪽)이 나타나 있다. PS-b-PnBMA 는 inherent LDOT 계로서 열분해 온도 아래에서는 LDOT 만을 발현하는 고분자이고, 반면에 PS-b-PnHMA 는 가압상용성을 갖는 ODT 계가 된다. 한 쪽 블록을 PnBMA 와 PnHMA 의 랜덤공중합체로 만들어 PS와의 분자간 인력을 제어하여 준 결과, 평균적 역장을 제어하여 poly(n-pentyl MA) 와 유사한 환경을 제공함으로써 PS의 페닐기와 메타크릴레이트의 방향성 인력을 유도할 수 있어서 루프 형태의 나노 상거동을 보임을 밝혔다. 본 연구책임자의 분자모델을 이용하여 유효인력상수를 분석한 결과, 그림 10에서 보이는 바와 같이 인력상수의 최대치가 구하여 졌고, 이는 페닐기와 에스테기간의 방향성인력과 이를 위한 엔트로피 감소가 승온에 따라 엔트로피를 증가시키려는 블록공중합체에 의하여 극복이 되어 비극성 인력의 강화로 유효인력상수가 증가하고 최종적으로는 열에너지의 증가가 다시 인력상수를 감소시켜서 최대치가 구하여지는 메커니즘으로 해석되었다. 분자모델은 분자량 대비 ODT의 변화나 가압에 의한 ODT의 변화를 실험과 매우 일치하는 결과를 보여주었다.

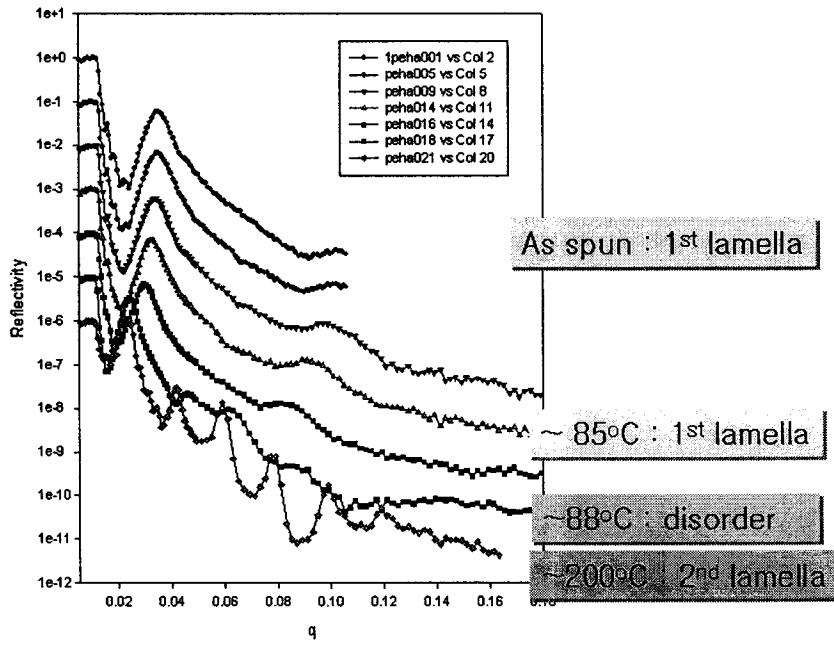


그림 6. deuterated PS-PbOA (시료 X) 의 중성자 반사율 측정

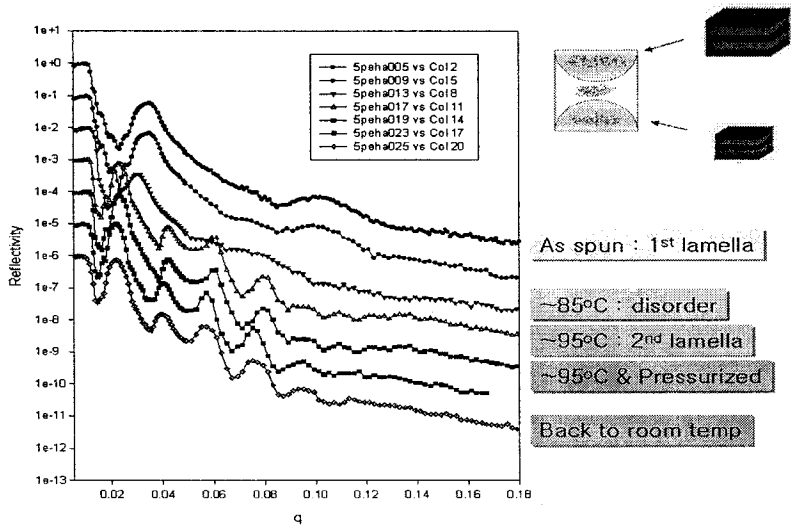


그림 7. PS-PbOA (시료 X) 의 가압 하 중성자 반사율 측정결과

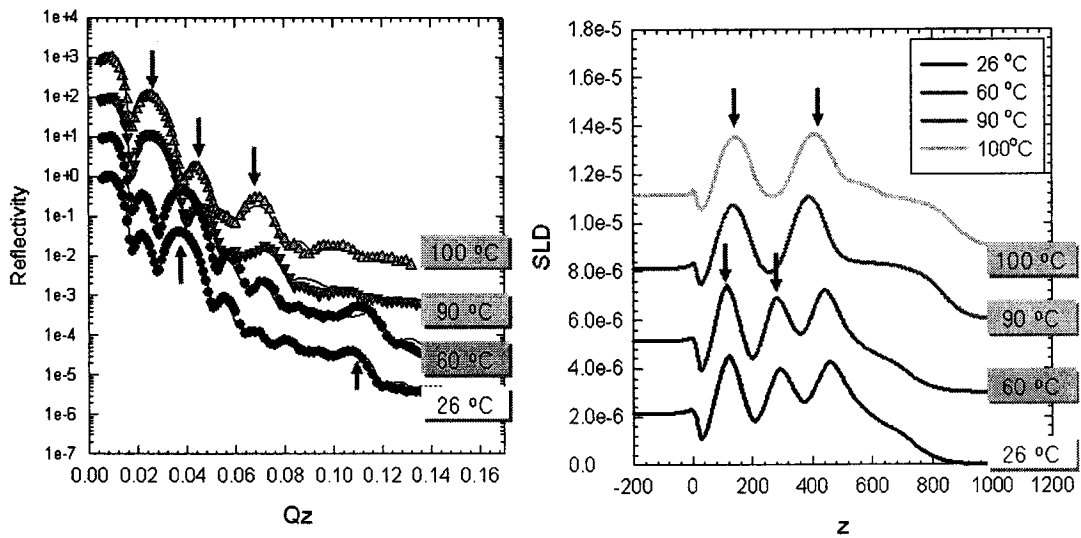


그림 8. deuterated PS-PbOA (시료 X) 의 중성자 반사율 결과와 dPS의 density profile 분석 결과

또 다른 추가 연구 성과로서 중수소화 혹은 수소화 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 (PS-b-PMMA) 블록공중합체의 중성자 산란 거동과 유효 인력상수에 대한 재해석과 나노 상분리 온도의 정확한 예측 연구가 수행되었다. 그림 11에는 그러한 결과가 나타나 있는데, SANS 실험으로 결정된 무질서 상태의 PS-b-PMMA의 유효인력상수를 이용하면 블록공중합체의 ODT를 지나치게 과대추정하게 되는데, 이는 유효인력상수의 온도의존성이 적게 결정된 결과이다. 그러나 분자모델을 이용하여 결정된 유효인력상수는 SANS 인력상수에 비하여 높은 온도의존성을 갖고, 이는 실험으로 결정한 ODT 값과 거의 일치하는 결과를 낳았다. 아울러 본 연구 과제로부터 도출된 분자모델링을 이용하여 PS-b-PMMA 블록공중합체의 나노 박막 설계 기술을 제공할 수 있었다. 모델로 도출된 쇠퇴 거리 (decay length) 는 Russe11 등에 의하여 측정되고 도출된 값과 그 거동이 일치함을 알 수 있었다.

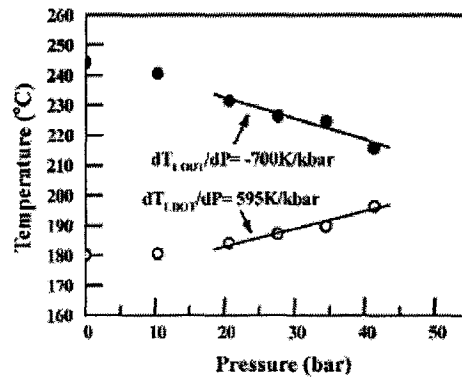
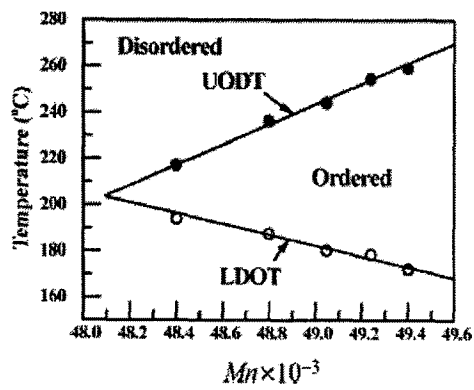


그림 9. PS-b-Pn(B-ran-H)MA 블록공중합체의 ODT. ODT vs Mn (왼쪽); ODT vs pressure (오른쪽).

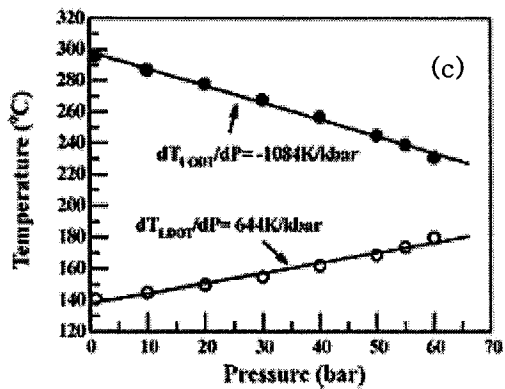
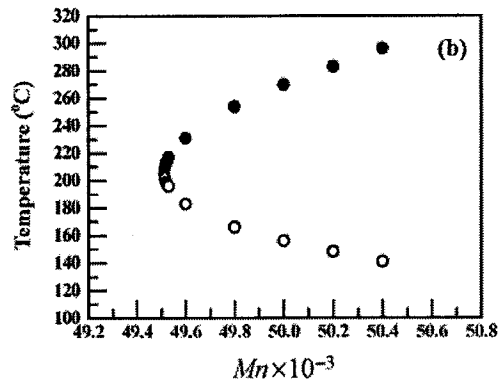
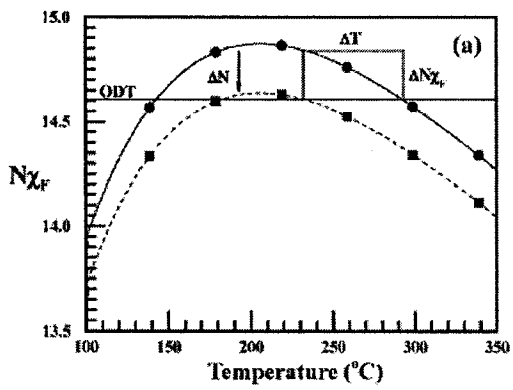


그림 10. 분자모델을 이용하여 해석한 PS-*b*-Pn(B-*ran*-H)MA 블록공중합체의 유효인력상수(a); ODT vs M_n (b); ODT vs pressure (c).

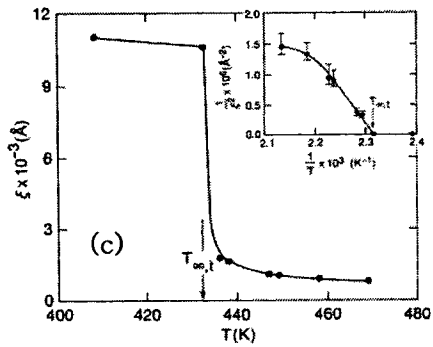
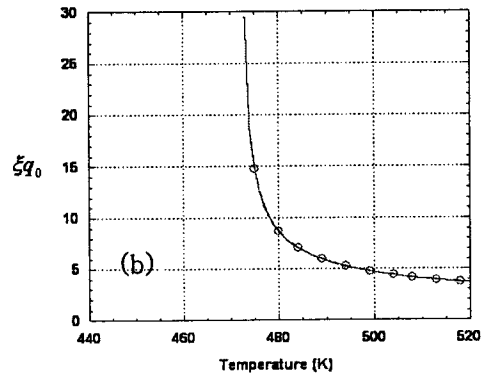
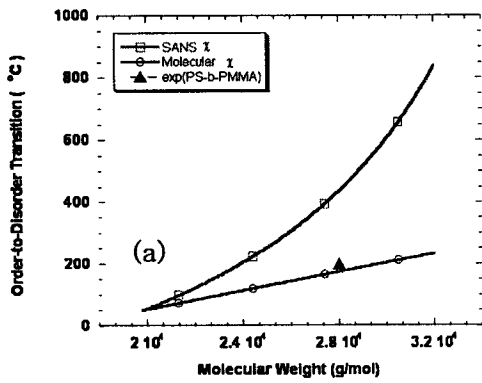


그림 11. 분자모델을 이용한 유효인력 해석 (a). SANS 측정에 의한 현상론적 유효인력을 이용한 ODT 예측과 분자모델의 예측 비교; 분자모델과 인력상수를 이용한 PS-b-dPMMA의 decay length (b); Neutron reflectometer를 이용하여 측정하고 분석한 PS-b-dPMMA의 decay length (c)

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1) 목표 달성도

가) 최종 목표

- 하나로 중성자 REF를 이용한 PS-PEMA/PS-PPrMA/PS-P(branched octyl acrylate)+고분자용제 박막의 구조 측정
정을 통한 라멜라 구조 분석 (Loop 또는 Hourglass 형으로의 나노구조 제어)
- 하나로 중성자 REF를 이용한 고분자 공중합체 혼합물의 상전이 온도 및 특성 연구
- 1-100nm 구조의 Depth profiling 분석 및 multi-layer independent model 구축

나) 당해 단계 목표 및 달성도

세부연구목표	주요 연구개발 실적 ¹⁾	가중치 (%) ²⁾	연구목표 달성도 ³⁾ (%)	비고 ⁴⁾
REF이용 고분자 혼합물 박막 나노구조 측정 및 상전이 현상 이해	-합성,박막제조,기초실험 -중성자 실험 수행, 보고서 작성 -국제학회발표 및 논문 도출	70%	70%	시료 합성, 제조, 표면 구조분석, 승온 구조분석, 이론 수립 및 해석, 국제학회 포함 다수 학회 발표, 국제학술논문지 제출 예정
REF 실험의 분석 결과 제공	-fitting 루틴 제시, 모델결과도출 -10layer 모델 도출, 결과분석 -2008년 중성자 reflectivity 워크샵 개최 및 참여	30%	30%	fitting routine 모델 수립 및 10 layered model 도출 및 결과분석; 하나로 워킹 및 9th J-K neutron meeting 참여
총계 ⁵⁾		100	100	

다) 연구 성과

- K. H. Song, K. W. Kwon, J. Cho, Macromol. Res. (accepted for publication)
- H. Ahn, S. Naidu, D.Y. Ryu, J. Cho, Macromol. Rapid Comm. (in press).
- H.C. Moon, S. H. Han, J. K. Kim, G. H. Li, J. Cho, Macromolecules 2008, 41, 6793.
- H. Ahn, D. Y. Ryu, Y. Kim, K. H. Song, K. W. Kwon, J. Cho, "Study on the strength of intermonomer interactions for PS-b-PMMA using compressible RPA", Bulletin of the Amer. Phys. Soc., 2009, 54, 1.
- H. C. Moon, J. Cho, J. K. Kim, "Phase Behavior of Polystyrene-block-Poly(n-alkyl-ran-n'alkyl methacrylate) Copolymers", Bulletin of the Amer. Phys. Soc., 2009, 54, 1.

- H. Ahn, S. Naidu, D. Y. Ryu, J. Cho, "Phase Behavior of a Weakly Interacting Polystyrene and Poly(n-hexyl methacrylate) System", Bulletin of the Amer. Phys. Soc., 2009, 54, 1.
- J. Cho, "Ordering and Design of self-assembling block copolymers", Japan-Korea Polymer Young Scientist Symposium, 2008, Nigata, Japan.
- J. Cho, "Strength of intermonomer interactions for PS-b-PMMA", 9th Japan-Korea Meeting on Neutron Science, 2009.
- 조준한, 이강영, 나상보, 송광현, "Toward tailor-made nanostructured materials from block copolymers: design and control", HANARO symposium 2008.
- 송광현, 나상보, 권경욱, 조준한, "Basic thermodynamic data for some poly(n-alkyl methacrylates)", 한국고분자학회 추계대회, 2008.
- 송광현, 나상보, 권경욱, 조준한, "Interaction parameters of a model rod-coil diblock copolymers in the weak segregation limit", 한국고분자학회 추계대회, 2008.
- 문홍철, 한성현, 김진곤, 조준한, "Phase Behavior Tuning of Polystyrene-block-Poly(n-alkyl methacrylate) Copolymers Introducing Random Copolymer as a One Block", 한국고분자학회 추계대회, 2008.
- 윤동환, 최동진, 신관우, 이연희, 조준한, "Detection of Lamella Phase Formation of Diblock Copolymer Thin Films : Neutron Reflection and Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry Study", 한국고분자학회 추계대회, 2008.
- 송광현, 나상보, 권경욱, 조준한, "Molecular approach to phase behavior of styrenic diblock copolymer having random copolymer as its other block", 한국고분자학회 추계대회, 2008.
- 안형주, 류두열, 김영민, 조준한, "Transition Behavior for the Mixture of PS-b-PMMA and PS", 한국고분자학회 추계대회, 2008.
- 이강영, 나상보, 송광현, 조준한, "Stability study on [flexible polymer]-block-[conjugated polymer] copolymers", 한국고분자학회 춘계대회, 2008.
- 나상보, 이강영, 송광현, 류두열, 김영민, 조준한, "수동형 전자재료 PS-b-PMMA의 혼화성 제어에 관한 연구", 한국고분자학회 춘계대회, 2008.
- 문홍철, 한성현, 이광화, 김진곤, 조준한, "Phase Behavior of Polystyrene-block-Poly(n-butyl-random-n-hexyl)methacrylate Copolymer", 한국고분자학회 춘계대회, 2008.
- 송광현, 나상보, 이강영, 조준한, "A-block-(B-random-C) 블록공중합체의 분자모델링적 상거동 연구", 한국고분자학회 춘계대회, 2008.

- 조준한, "Interactions, Ordering, and Design for Self-Assembling Polymers", 한국고분자학회 춘계대회, 2008.

2) 관련 분야에의 기여도

가) 재료공학 분야

본 연구로부터 고분자 나노박막의 구조 분석을 10 nm 이하의 크기 단위와 0.1 nm 의 정확도로 분석하는 비파괴 검사의 구축이 이루어졌다. 이러한 기술을 이용하여 고분자 나노구조 분석의 제 분야에 활용될 수 있고 다양한 조건에서의 현장 측정과 동역학 측정이 가능하여졌다. 따라서 고분자를 포함한 재료공학 분야에 비파괴 나노구조분석기술로 본 기술이 사용될 수 있다고 사료된다.

나) 고분자 및 분자공학 분야

본 연구에서는 분자모델을 이용하여 블록공중합체의 나노 상거동의 메커니즘에 대한 이해를 도모하였다. 블록공중합체를 구성하는 구성 성분간의 방향 인력으로 인한 LDOT 현상과 엔트로피적 상분리 기구를 제안하였고 상세한 유효 인력 정보를 도출하였다. 이러한 분자 정보 지식을 활용하여 원하는 조건에서 나노구조를 형성하는 소재의 설계와 제조를 가능하게 하였으므로 고분자 및 더 광범위한 분자공학 분야에서 나노구조 설계 분야에 널리 응용이 가능하다고 사료된다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구를 통하여 획득한 연구개발결과의 활용 방안을 기술하면 다음과 같다.

1) 경제적 측면

본 연구개발 과제를 통하여 수립된 지식과 기술은 산업체에서 제조된 나노구조체에 대한 비파괴 검사를 통하여 수 nm 크기의 구조분석을 제공함으로써 생산품의 나노 구조 분석을 통한 품질 관리에 활용될 수 있어서, 생산 공정의 효율화를 꾀할 수 있고 이를 통하여 비용을 절감하며 생산성의 증대를 통하여 개개 산업체의 부를 축적하고 나아가 국부를 창출하는 데 활용될 것이다.

또한, 국가의 주력산업의 경쟁력 강화를 위하여 소재, 부품 등 중간재와 기계류 등 자본재 산업에 대한 국내 역량의 확보에 일조하도록 다양한 나노소재 및 실용화에 있어서 핵심인 원천소재기술에 대한 정확한 나노수준의 결과를 제공하는 데 활용이 가능하며, 국가 경제와 밀접한 나노 소재 부품 분야의 나노 측정 및 분석에 활용되어 산업발전에 기여할 수 있도록 활용될 것이다.

2) 사회적 측면

원자력은 국가 안보 및 에너지 분야에서 중요한 역할을 함에도 불구하고 관련 응용에 있어서 사회적합의를 필요하는데, 유기 나노 소재 분석에 원자력 기술을 활용하여 우수하고 실질적인 성과를 본 연구과제를 통하여 보였으므로, 기술의 발전과 아울러 원자력의 자연친화적 이용의 사회적 합의 도출에 기여하고 활용이 될 것이다.

3) 기술적 측면

본 연구에서 수립된 중성자 REF 측정방법(나노 표면 측정기술) 및 분석방법(나노 depth profiling 기술)은 Nano구조의 표준 측정장치 및 분석 방법으로 다양한 미세구조연구에 사용될 수 있을 것이다. 한계에 머물러 있던 다양한 고분자 계면의 미세 구조를 측정하는데 직접적으로 활용될 수 있다. 특히 최근에 많은 응용을 낳고 있는 고분자-나노복합체에서의 계면에서의 분산과 적층구조를 비파괴적으로 분석하는 가장 적합한 기술의 하나로서, 나노복합체의 물성을 제어하고, 물성 향상의 정량적 제어 기술로 활용이 가능하다. 또한 단일 또는 다중 특성 길이를 갖는 생체나노구조의 특성 길이 분석에 활용될 수 있다. 고분자 블록공중합체 및 그 혼합물의 박막 상거동/상전이의 메커니즘을 이해하는 데 활용이 가능하며 블록공중합체 혼합물을 이용한 박막 나노구조체 제조 공정을 비파괴적이고 정량분석적으로 향상시키는 데 활용될 수 있다. 이를 통하여 상온에서 300 °C에 이르는 넓은 온도 영역에서의 안정적인 중성자 분석기술이 확립될 것이다.

국내 대형 연구시설인 하나로 REF 장치를 통한 나노소재 분석 기술을 발전시키고 소재제조 공정에 적용을 하게 되어, 적재적소에 맞는 구조와 물성을 갖는 tailor-made nanomaterial을

제조하는 것이 가능하여져서 IT 분야나 BT 및 ET 분야에 적합한 나노소재를 제공하게 될 것이다. 아울러, 새로운 구조 설계를 통하여 새로운 기능을 부여하여 선제적으로 IT/BT/ET 분야에서의 나노응용소재를 제공하고 그 소재를 바탕으로 하여 새로운 나노소자를 개발하는 방향으로 나아갈 것이다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

오크리지 국립 연구소의 Center for Nanophase Materials Science (CNMS) 에서는 사용자 주도의 나노과학 연구 계획서 신청을 받는데, 수락된 연구 과제는 CNMS 가 가진 우수한 연구 시설과 연구인력을 활용하여 계획하는 나노 연구를 수행하도록 하는 프로그램이 있다. 중성자 산란 연구를 위한 모든 종류의 중성자 치환 고분자의 합성에서부터 물성 및 분석 연구, 그리고 분자모델링 및 분자모사에 이르는 광범위한 지원 체계가 갖추어져 있다. 또한 중성자/X-선 산란 시설 이용 및 분석 연구 역시 지원 범위에 포함된다. 연구 과제는 해당 수락분 만큼의 연구비를 전액 사용이 가능하며, 공개적인 논문집에 발표하는 의무만이 주어진다.

제 7 장 참고 문헌

- 1) J. F. Ankner, C.F. Majkrzak, S.K. Satija, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1993, 98, 47.
- 2) T.P. Russell, Mater. Sci. Rep. 1990, 5, 171.
- 3) S.H. Anastasiadis, T.P. Russell, S.K. Satija, C.F. Majkrzak, Phys. Rev. Lett. 1989, 62, 1852.
- 4) A. Menelle, T.P. Russell, S.H. Anastasiadis, S.K. Satija, C.F. Majkrzak, Phys. Rev. Lett. 1992, 68, 67.
- 5) A.-V. G. Ruzette, P. Banerjee, A.M. Mayes, M. Pollard, T.P. Russell, R. Jerome, T. Slaweki, P. Thiyagarajan, Macromolecules, 1998, 31, 8509.
- 6) A.-V. G. Ruzette, A.M. Mayes, M. Pollard, T.P. Russell, B. Hammouda, Macromolecules, 2003, 36, 3351.
- 7) D.Y. Ryu, D.H. Lee, J.K. Kim, K.A. Lavery, T.P. Russell, Y.S. Han, B.S. Seong, C.H. Lee, P. Thiyagarajan, Phys. Rev. Lett., 2003, 90, 235501.
- 8) J. Cho, Macromolecules, 2000, 33, 2228.
- 9) J. Cho, J. Chem. Phys., 2003, 119, 5711.
- 10) J. Cho, J. Chem. Phys. 2004, 120, 9831.
- 11) J. Cho, Macromolecules, 2004, 37, 10101.
- 12) E.Y. Kim, D.J. Lee, J.K. Kim, J. Cho, Macromolecules, 2006, 39, 4576.
- 13) A.-V. Ruzette, Nat. Mater., 2002, 1, 85.
- 14) K. Shin, J. Cho, K. S. Cho, J. H. Kim, S. K. Satija, D. Y. Ryu, J. K. Kim, "Phase coherence in LDOT diblock copolymer films", Bulletin of the Amer. Phys. Soc., 2006, 51, Z25, 11, 1037.
- 15) J. Cho, K. Shin, S. K. Satija and J. S. Lee, Neutron Reflectivity Study on Phase Coherence upon Heating in Diblock Copolymer Thin Films, 9SXNS, 2006, Taipei, Taiwan
- 16) J. Cho, K. Shin, K. Cho, Y.-S. 스텐, S. K. Satija, D. Y. Ryu, and J. K. Kim, Macromolecules 2008, 41 955.
- 17) J. Cho, Polymer, 2007, 48, 429.
- 18) D. Y. Ryu, C. Shin, J Cho, D. H. Lee, J. K. Kim, K. A. Lavery, T. P. Russell, Macromolecules, 2007, 40, 7644.
- 19) H. C. Moon, S. H. Han, J. K. Kim, G. H. Li, J. Cho, Macromolecules 2008, 41, 6793.

주 의

1. 이 보고서는 교육과학기술부에서 시행한 원자력연구기반확충사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 교육과학기술부에서 시행한 원자력연구기반확충사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.