

과제번호 2008-01781

**중성자 반사율 장치를 이용한 고분자 혼합물의
상분리 현상 측정 연구**

**Phase Separation of Polymer Blends
using Neutron Reflectivity**

세종대학교 산학협력단

과 학 기 술 부

과
제
번
호

2
0
0
8
-
0
1
7
8
1

중
성
자
반
사
울
장
치
를

이
용
한

고
분
자
혼
합
물
의

상
분
리
현
상
측
정
연
구

과
학
기
술
부

주 의

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

제 출 문

과 학 기 술 부 장관 귀하

본 보고서를 “ 원자력 연구기반 확충사업에 관한 연구”과제 (세부과제 “대형 연구시설 공동이용활성화 (하나로)에 관한 연구”) 의 보고서로 제출합니다.

2009 . 05 . 26

주관연구기관명 : 세종대학교 산학협력단

주관연구책임자 : 서 영 수

연 구 원 : 정 우 람

” : 이 철 범

” : 이 중 훈

” : 김 용 범

협동연구기관명 :

협동연구책임자 :

보고서 초록

과제관리번호	2008-01781	해당단계 연구기간	2008.04.01- 2009.03.31	단계 구분	(해당단계) / (총단계)
연구사업명	중 사업명	원자력연구기반 확충사업			
	세부사업명	대형연구시설 공동이용활성화 (하나로)			
연구과제명	대 과제명	중성자 반사율 장치를 이용한 고분자 혼합물의 상분리 현상 측정			
	세부과제명	중성자 반사율 장치를 이용한 고분자 혼합물의 상분리 현상 측정			
연구책임자	서 영 수	해당단계 참여연구원 수	총 : 4 명 내부 : 4 명 외부 : 명	해당단계 연구비	정부: 30,000 천원 기업: 천원 계: 30,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	세종대학교 산학협력단 나노공학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	21p
<p>본 과제는 주로 Polystyrene (PS)와 Polymethyl methacrylate (PMMA) 혼합물의 순간적인 이중층 상분리 현상을 체계적으로 연구하였다. 두 고분자간의 scattering length density (SLD) contrast가 상분리 현상을 측정하기에 충분치 않으므로 두 고분자중 하나를 중수소화하여 SLD contrast를 증가시키어 사용하였다. 즉, Deuterated PS (dPS)와 PMMA 혹은 PS와 deuterated PMMA (dPMMA) 혼합물을 사용하였고 두 경우 모두 동일한 순간적인 이중층 상분리 현상이 관찰되었다. 유기용매에 녹인 두 고분자 1:1 혼합물을 spin coating함으로써 즉시 PS는 윗층 PMMA는 아래층을 이루는 이중층이 형성되었다. dPS와 PMMA 층의 SLD는 각각 순수한 고분자의 SLD인 6.4×10^{-6}와 1.1×10^{-6}를 가지고 있어 순간적으로 두층이 완전히 분리되어진 것으로 분석이 되었으며 130°C에서 일 주일 간의 열처리 이후에도 층분리가 유지되고 있음을 확인하였다. 상대적으로 저분자량의 두 고분자의 경우 interfacial width는 spin coating 직 후에 2.38nm에서 열처리후 2.05nm로 감소하는 결과를 보였다. 이는 용매가 휘발하는 동안 발생한 두 고분자의 층간 상분리는 두 층간의 열역학적으로 안정한 상분리보다 더욱 완전하게 일어났음을 알 수 있다. 또한 분자량의 효과를 검증한 결과 순간적인 상분리 현상은 PS보다는 PMMA 분자량에 더욱 민감한 것을 알 수 있다.</p> <p>이상의 현상으로 볼 때, 저분자량의 PMMA위에 고분자량의 PS를 이중층으로 올리는 공정에서 열처리가 필요 없이 쉽고 유용하게 적용할 수 있음을 알 수 있다.</p>					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	고분자박막 , 중성자 반사율측정 , 고분자 상분리 , 고분자 이중층 , 스핀 코팅 ,			
	영 어	Polymer thin film , Neutron reflectivity , Polymer phase separation , Polymer bilayer , Spin coating			

요 약 문

1. 제 목

중성자 반사율장치를 이용한 고분자 혼합물의 상분리 현상측정

2. 연구개발의 목적 및 필요성

① 나노 계면 측정기술

다양한 분야에 사용되는 고분자 박막 기술은 박막 두께의 균일성, 기재와의 접착력과 고온에서의 안정성 등의 조절이 필요하다. 박막의 두께가 나노단위가 됨에 따라 1nm이하로 표면의 거칠기의 조절하는 것도 중요한 요소가 되고 있으며 특히 다층 구조 박막의 경우 박막의 두께와 박막사이 계면의 거칠기 등은 다층 구조 박막의 기능과 응용성을 좌우하는 중요한 요소가 되고 있다. 나노 박막 측정기술은 측정의 정확도가 0.1nm 수준에 달하여야 의미가 있으므로 이를 달성할 수 있는 Neutron reflectivity를 이용한 다층 구조 박막 분석 기술은 나노분석기술에서 핵심 중의 하나라고 할 수 있다.

② 다층 박막 제조 기술

여러 가지 나노 단위의 고분자 다중층 (multilayer)을 만드는 방법이 사용되고 있지만 긴 열처리시간이나 고가의 공정이 사용되는 단점을 가지고 있으므로 보다 용이한 방법의 필요성이 대두되고 있다. 본 과제에서는 고분자 혼합물의 상전이 현상을 응용한 것으로 Diblock copolymer 분자량의 조절 없이 층간 간격을 조절하는 현상과 열처리 없이 나노 이중층 박막을 형성하는 현상을 체계적으로 밝혀내고자 한다.

3. 연구개발의 내용 및 범위

(1) 순간적인 고분자 층분리 현상 규명

①. 비상용성 두 고분자 혼합물의 순간적인 상분리 현상 규명의 경우 다양한 분자량의 조합을 사용함. dPS-PMMA 혼합물 : 217,000-62,000, 217,000-387,000, 63,000-25,000, 63,000-62,000, 63,000-387,000, PS-dPMMA 혼합물 : 200,000-49,100을 사용하여 순간적인 상분리 현상을 규명하였고, 이를 통해 상분리된 두 층사이의 분자량에 따른 interfacial width의 변화를 추적하였다. 또한 In-situ measurement를 통하여 217,000-62,000와 217,000-387,000의 경우 진공에서 열처리 시간에 따른 interfacial width의 변화를 측정하였다. 63,000-25,000와 63,000-62,000, 63,000-387,000의 경우는 일주일간의 열처리에 의한 interfacial width의 변화도 측정하였다. 이상의 결과는 이중층 model fitting을 통하여 0.1nm 수준의 정밀도를 가지고 검증되었다. 이로부터 저분자량 set의 경우 두 고분자가 완전하게 아래 위층으로 상분리가 일어났음을 알 수 있

었다.

②. 상기의 상분리 현상의 분자량에 따른 효과의 검증과 더불어 고분자 박막내의 scattering length density profile에 의한 중성자 반사율 장치의 resolution을 검증하기 위해 200,000 PS와 49,100 dPMMA의 조합으로 상분리를 실시한 결과 완벽한 이중층이 형성되었음을 model fitting을 통하여 검증하였다. 이는 SLD profile이 상기의 경우에 대하여 역전이 된 경우에도 resolution의 변화 없이 model fitting을 통하여 이중층의 구조를 측정할 수 있음을 알 수 있다. 또한 상기의 결과와 비교하여 볼 때, PMMA의 분자량이 PS 분자량에 비하여 순간적인 상분리에 더욱 민감함을 알 수 있다. 이는 spin coating 시 발생한 용매의 휘발시 순간적인 고분자 용액의 상대적인 점도가 PMMA의 경우 더욱 크다는 사실을 알 수 있다.

(2) Diblock copolymer의 다중층 간격의 조절

①. Symmetric diblock copolymer 박막에 의한 다중층 구성의 현상은 알려져 있으나 층간의 간격은 사용하는 고분자의 분자량에 의거하여 변화하므로 각층의 간격을 따로 분리하여 조절할 수 있는 방법이 없다. Diblock copolymer 분자량을 asymmetric하게 조절할 경우 박막내에 3차원의 micelle 구조가 형성되므로 다중층을 형성할 수 없다. 분자량을 조절하는 대신에 homopolymer를 첨가하여 다중층의 간격을 조절하는 연구를 수행하였으나 분자량에 의한 효과는 상기의 순간적인 이중층현상 연구에 집중하기 위해 검증하지 못 하였다. 하지만 중성자 반사율 측정에 의한 다중층 고분자 박막의 model fitting을 성공적으로 수행하였다.

4. 연구개발결과

본 과제는 주로 Polystyrene (PS)와 Polymethyl methacrylate (PMMA) 혼합물의 순간적인 이중층 상분리 현상을 체계적으로 연구하였다. 두 고분자간의 scattering length density (SLD) contrast가 상분리 현상을 측정하기에 충분치 않으므로 두 고분자중 하나를 중수소화하여 SLD contrast를 증가시키어 사용하였다. 즉, Deuterated PS (dPS)와 PMMA 혹은 PS와 deuterated PMMA (dPMMA) 혼합물을 사용하였고 두 경우 모두 동일한 순간적인 이중층 상분리 현상이 관찰되었다. 유기용매에 녹인 두 고분자 1:1 혼합물을 spin coating함으로써 즉시 PS는 윗층 PMMA는 아래층을 이루는 이중층이 형성되었다. dPS와 PMMA 층의 SLD는 각각 순수한 고분자의 SLD인 6.4×10^{-6} 와 1.1×10^{-6} 를 가지고 있어 순간적으로 두층이 완전히 분리되어진 것으로 분석이 되었으며 130°C에서 일주일 간의 열처리 이후에도 층분리가 유지되고 있음을 확인하였다. 상대적으로 저분자량의 두 고분자의 경우 interfacial width는 spin coating 직 후에 2.38nm에서 열처리후 2.05nm로 감소하는 결과를 보였다. 이는 용매가 휘발하는 동안 발생한 두 고분자의 층간 상분리는 두 층간의 열역학적으로 안정한 상분리보다 더욱 완전하게 일어났음을 알 수 있다. 또한 분자량의 효과를 검증한 결과 순간적인 상분리 현상은 PS보다는 PMMA 분자량에 더욱 민감한 것을 알 수 있었다. 이상의 현상으로 볼 때, 저분자량의 PMMA

위에 고분자량의 PS를 이중층으로 올리는 공정에서 열처리가 필요 없이 쉽고 유용하게 적용할 수 있음을 알 수 있다.

5. 연구개발결과의 활용계획

(1). 다층 나노 박막 구조 분석 기술/나노 계면 측정기술

중성자 reflectivity를 이용한 다층 나노박막 구조분석 기술은 다층구조 박막의 두께와 계면의 거칠기를 0.1nm 정도의 정확도로 측정할 수 있는 분석기술로서 다양한 박막 구조분석에 응용할 수 있는 기술적인 기틀을 제공하여 산업체에서 새로운 박막형 나노재료를 개발하는데 있어서 유용하게 사용될 것이다. 아직 국내의 학계나 산업체에서 중성자 reflectivity를 이용한 고분자 박막 분석 기술이 적극적으로 사용되고 있지 않으므로 관련 학회등을 통해 공개하여 관련 연구자와 산업체들에게 공유될 수 있도록 할 예정이다.

(2). 순간 이중층 박막 제조 기술

Spin coating 시 순간적으로 발생하는 용매의 휘발과 고분자와 기재간의 상호작용이 만들어 내는 새로운 상분리 현상인 순간적인 층분리 현상을 이용하여 고분자 나노 이중층 박막을 제조하는 기술은 고온의 열처리나 장기간의 열처리 공정이 필요 없고 고가의 재료를 사용하지 않고 나노크기의 간격을 갖는 이중층을 만들 수 있는 기술이다. 이와 같이 기술은 새로운 나노 재료 개발시 공정 단가를 획기적으로 낮출 수 있을 것으로 기대한다.

S U M M A R Y

1. Title

Phase Separation of Polymer Blends using Neutron Reflectivity

2. Object and necessity

① Technology for Nano-interface analysis

Film thickness homogeneity, adhesion to the substrate and stability in high temperature need to be controlled in polymer thin film technology in various industrial application. As the film thickness becomes thinner, interfacial width also need to be measured up to nm scale. In order to measure nm scale thickness with 0.1nm accuracy neutron reflectivity plays a role in multi-layer thin film analysis.

② Multi-layer polymer thin film fabrication

Conventional techniques for making polymer multilayer usually need long heat treatment and expensive processes. In this study we systematically investigate phenomena related to bilayer formation without heat treatment and controlling interlayer thickness without changing molecular weight of diblock copolymer.

3. Contents and range

(1) Examination of instantaneous phase separation

We use various combination of molecular weight of a pair of immiscible polymer blend for investigating instantaneous phase separation : for dPS-PMMA blends, 217,000-62,000, 217,000-387,000, 63,000-25,000, 63,000-62,000, 63,000-387,000 and for PS-dPMMA blend 200,000-49,100. Interfacial width between the phase-separated layer has been monitored by changing molecular weight and also while annealing for few days in vacuum in-situ chamber using neutron reflectivity. For monitoring longer annealing time effects one week annealed samples were also prepared to measure. From bilayer model fitting with 0.1nm resolution polymer blends were confirmed to be phase-separated into bilayer films, where PS goes on top while PMMA on bottom. As a result differential solvent evaporation speed from each polymer is responsible for instantaneous phase separation, where PMMA molecular weight is more important for this phenomena.

(2) Spacing control in diblock copolymer thin multilayer films

Symmetric diblock copolymer has been known for forming multilayer with specific spacing between the layers, where the spacing is strongly dependent on molecular weight and block ratio. Individual control of the spacing is not allowed. In this study we add homopolymer to symmetric diblock copolymer to control the spacing monitored by also neutron reflectivity.

C O N T E N T S

Chapter 1. The outline of Research project Development

Chapter 2. Status of Internal and external technology

Chapter 3. Experiments and Results

Chapter 4. Achievement and contribution

Chapter 5. Application plan of research technology

Chapter 7. Reference

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 7 장 참고문헌

제 1 장 연구개발과제의 개요

1. 연구개발의 목적

하나로 Neutron reflectometer를 이용하여,

박막에서 비상용성 두 고분자의 순간 상분리 현상 규명

- 고분자 혼합물 박막의 두 고분자의 순간 상분리 현상 규명.
- In-situ 분석을 통하여 열처리 온도에 따른 상분리 전이 현상 규명.
- 나노 박막의 Depth profiling 분석 기법 구축.
- Diblock copolymer와 Homopolymer의 혼합 비율에 따른 다중층 박막의 두께 조절 현상 규명

2. 연구개발의 필요성 및 범위

(1) 기술적 측면

①. 나노 계면 측정기술

고분자 박막 기술은 부식 방지를 위한 금속 표면 코팅, 광학적 반사막, 반도체용 lithography, Low-K 재료 개발과 최근에 많이 연구되는 soft lithography등에 이르는 분야에서 사용되고 있다. 고분자 박막 기술의 핵심은 박막 두께의 균일성, 기재와의 접착력과 고온에서의 안정성 등의 조절에 있으며, 박막의 두께가 나노단위가 됨에 따라 1nm이하로 표면의 거칠기의 조절하는 것도 중요한 요소가 되고 있다. 더욱이 각 층이 다른 기능성을 갖는 다층 구조 박막의 경우에는 각 박막의 두께와 박막사이 계면의 거칠기 등은 다층 구조 박막의 기능과 응용성을 좌우하는 중요한 요소가 되고 있다.

나노 박막 측정기술은 측정의 정확도가 0.1nm 수준에 달하여야 의미가 있다고 할 수 있다. 이를 위한 유용한 분석방법으로는 X-ray와 neutron reflectivity가 있으나, 다층 박막 구조의 경우에는 neutron reflectivity가 유일한 대안이라고 할 수 있다. 그 이유는 전자밀도에 민감한 X-ray의 경우 유기물들 사이의 전자밀도 차이가 크지 않아 다층 박막의 구조 정보를 정확히 측정할 수 없는 반면에, neutron reflectivity의 경우 박막 구성 유기물을 중수소화(Deuteration)함으로써 박막간의 원자밀도를 조절하여 중성자의 산란강도를 조절할 수 있으므로 각층의 구조 정보를 보다 정확하게 분석할 수 있다. 또한 다층 박막 구조 분석 시 정보의 신뢰성을 높이기 위해 측정시간을 길게 하여야 할 경우 X-ray는 유기고분자의 radiation damage를 우려해야 하지만 neutron의 경우는 샘플 변성의 가능성이 매우 적은 장점을 가지고 있다. 따라서, Neutron reflectivity를 이용한 다층 구조 박막 분석 기술은 나노분석기술에

서 핵심 중의 하나라고 할 수 있다.

②. 다층 박막 제조 기술

알려진 나노 단위의 고분자 다중층 (multilayer)을 만드는 대표적인 방법은 아래와 같다.

첫째, 기재 표면위에 spin-coating으로 제조한 Diblock copolymer 박막을 유리전이온도 이상에서 가열하여 기재와의 상호작용과 고분자 Block사이의 상분리현상이 작용하여 다중층을 형성시킬 수 있다. 이 경우 각층의 두께는 각 Block의 분자량, 특히 Radius of gyration (Rg)에 의해 결정되므로 층간의 간격 조절을 위해서는 Block의 분자량의 조절이 선행되어야하는 불편함이 있다.

둘째, Layer deposition하는 방법으로 한 고분자를 먼저 기재에 흡착시키고 다른 고분자를 그 위에 흡착시키는 방법으로 주로 polyelectrolyte의 다층막을 제조할 때 사용되고 있으며 전기적 양성/음성의 고분자 전해질에만 해당되므로 사용이 제한적이다.

또한 Langmuir-Blodgett 방법은 다양한 고분자에 응용할 수 있으나 한 번에 얻을 수 있는 두께가 분자단위로 너무 얇아서 원하는 두께의 다중층을 얻는 데는 어려움이 있다.

위에서 요약한대로 상기의 방법은 장단점을 가지고 있으므로 필요한 용도에 따라 제한적으로 사용되고 있다. 본 연구개발에서 제시하고자하는 방법은 고분자 혼합물의 상전이 현상을 응용한 것으로 Diblock copolymer 분자량의 조절 없이 층간 간격을 조절하는 현상과 열처리 없이 나노 이중층 박막을 형성하는 현상을 체계적으로 밝혀내는 것이 본 연구개발의 목표이다.

(2) 경제·산업적 측면

①. 다층 나노 박막 구조 분석 기술 확립 및 산업과 연계된 국가 대형연구 시설의 활용

고분자 박막 기술은 이미 산업체에서 사용되고 있는 기술이나 나노단위의 다층박막의 경우 국내의 업체에서는 아직 활용되는 단계에 도달하지 않고 있다. 박막의 응용성을 증가시키기 위해서는 다층구조가 필요하며 동시에 이를 분석할 수 있는 기술이 먼저 개발되어야 한다. X-ray와 광산란 분석의 한계로 인해 분석할 수 없었던 나노 다층 박막 기술은 중성자 reflectivity를 사용함으로써 가능하다. 따라서 다기능성 고분자 박막 분석기술은 산업체에서 응용이 되어 고기능성 제품을 제조할 수 있는 기틀을 제공할 것이다. 중성자 설비는 그 규모로 볼 때 국가에서 주도적으로 투자하여야 하는 대형 연구 시설이므로 이 연구 시설에서 개발된 기술은 기업체나 대학이 단독으로 개발할 수 없는 기술이다. 이와 같이 국가지원 대형연구시설인 중성자 reflectometer는 박막을 기반으로 한 나노재료 개발에 중요한 요소임이 분명하다.

②. 저가의 다중층 박막 제조 기술 효과

본 연구 개발 과제에서 연구하려는 현상은 고분자 혼합물이 박막 상태에서 나타내는 상전이 현상으로 분자량의 조절 없이 층간 간격을 조절하거나 열처리 없이 순간적인 층간 상분리 현상을 응용하여 나노 다중층 박막을 제조하는 기술이다. 이와 같은 새로운 방법은 새로운 나노 재료 개발시 공정 단가를 획기적으로 낮출 수 있는 기술적인 기반을 제공할 것이다.

(3) 사회·문화적 측면

원자력을 응용한 기술은 국가 안보 및 에너지에 중요한 요소로 대형 장비를 운용해야 하므로 지속적으로 국민적 관심과 성원이 있어야 성공할 수 있다. 이를 위해 국가 지원 대형 연구시설에서 개발된 기술이 산업체에서 응용되어 고부가가치의 첨단 제품이 생산되어야 하고, 또한 관련 기술을 습득한 공학인이 많이 배출되어 산업체에서 활용되어야 한다. 따라서 나노 박막 분석에 원자력 기술을 활용하여 가시적 성과를 도출하게 되면, 과학기술 발전과 동시에 원자력의 효율적 이용이라는 측면에서 평가 받게 될 것이다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

1. 유사 연구사례에 대한 조사 현황

(1). 외국의 경우

Neutron reflectivity를 사용하여 고분자 이중층 박막의 구조를 분석하는 연구는 세계적으로 여러 그룹에서 수행되어왔다. 몇 가지 예를 보면,

① SUNY at Stony Brook의 M. Rafailovich 그룹은 deuterated polymer를 사용하여 hydrogenated polymer사이의 SLD contrast를 이용하여 이중층 박막사이의 interdiffusion을 측정하였고 (Europhysics Letters, 2002, 60, 559-565 ▲1).

② 그에 앞서 Cambridge의 R.A.L. Jones그룹은 고분자 두층 사이의 interfacial width를 정확히 측정하여 고분자 사이에 capillary wave가 존재함을 처음으로 밝혔다. (Physical Review Letters, 1997, 78, 3693-3696 ▲2).

③ 또한, 이 기법을 응용하여 NIST의 Polymer division에서는 Neutron center의 Dr. S. Satija와 공동으로 광학적 박막을 공기중의 수분으로부터 보호하는 고분자 박막을 개발하는 연구를 몇 년째 지속하고 있다.

이와 같이 고분자 박막 층의 분석에 Neutron reflectivity의 이용은 이미 국제적으로는 정착 단계에 와있으며 그 이용량이 점차 증가하고 있는 추세이다.

(2) 국내의 경우

Reflectometer를 이용한 박막 연구는 포항 방사광 가속기의 X-ray reflectometer 이용하는 그룹은 상대적으로 활발한 것으로 알려져 있으나 중성자 reflectometer는 아직까지는 활발히 이용되지 않고 있는 것으로 알고 있다. 본 연구개발과제와 유사한 연구는 국내에서 서강대학교의 신관우교수 그룹에서 중성자 reflectometer를 이용한 고분자 표면 분석을 수행중인 것으로 알고 있다.

2. 조사한 연구개발사례에 대한 자체분석 및 평가결과

국내에서 중성자 reflectometer를 이용한 분석기술 측면에서는 최근에 많은 진보가 있는 것으로 생각되나 국제적인 수준에 이르기 위해서는 연구자 저변의 확대와 국가의 지속적인 지원이 필요하다고 생각된다.

앞에서 거론한 바와 같이 이미 선진국에서는 중성자 선원을 이용하여 고분자 나노구조 분석을 효율적으로 수행하고 있으나, 국내에서는 사용 경험이 많은 유저층이 확보되지 않아 이 분야의 연구가 선진국에 비해 활발하지 않은 실정이다. 또한 분석 기법도 선진국에 비해 열등한 실정이다. Neutron reflectometer 1대를 기준으로, 사용빈도와 연구성과는 NIST의 reflectometer와 비교하여 볼 때, 약 30% 정도의 수준에 머무르고 있다고 생각된다.

본 연구는 고분자 박막 특히 다중층 분석에 주안점을 두고 있고 더욱이 열처리와 동시에 측정을 하는 In-situ 실험이므로 이를 통하여, 국내에서 고분자 박막 뿐 아니라 다른 재료의 다층 박막 연구에 Neutron reflectivity가 활발히 응용되는 계기가 될 것으로 기대한다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

본 과제에의 주요 연구내용은 예비실험에서 관찰된 현상인 두 비상용 고분자인 Polystyrene (PS)과 Polymethyl methacrylate (PMMA)을 1:1 혼합하여 spin-casting한 결과 박막의 두께가 50nm 전후를 가질 경우 아래위의 두층으로 순간적인 상분리가 일어나는 현상을 체계적으로 연구하여 밝히는 것이다. 실제의 실험에서는 중성자에 대한 contrast를 증진시키기 위해 고분자 중의 수소를 deuterium으로 치환한 deuterated polymer를 사용하였다.

예비실험에서는 분자량 217,000의 deuterated PS (dPS)와 62,000의 PMMA를 사용하여 실험을 하였다. spin-casting에 의해 순간적으로 형성된 약 50nm의 박막에서 PMMA는 아래층으로 PS는 위층으로 분리되어 현상을 보였다. 두층으로 상 분리된 고분자의 순도는 dPS의 경우 약 97%이고 PMMA는 100%의 순도를 갖고 있는 것으로 측정되고 dPS와 PMMA 층간의 계면거리 (interfacial width)는 3.3nm를 갖는 것으로 측정되었다.

이와 같은 순간적인 수직 상 분리 현상은 아직 보고된 바가 없는 현상으로 본 과제에서는 이러한 새로운 상 분리 현상을 체계적으로 연구하는 것을 목표로 연구를 수행하였다. 구체적인 연구 방법으로 순간적인 수직 상 분리 현상을 spin-casting 시 두 고분자내의 용매의 증발속도 차이와 점도의 차이, 계면과의 상호 작용 등을 주된 원인으로 가정하고 실험을 진행하였다.

먼저, 사전실험에서 얻은 결과인 PS층의 97%의 순도와 3.3nm의 계면거리를 개선하기 위해 63,000의 분자량을 갖는 dPS를 사용하고 PMMA의 분자량을 25,000, 62,000, 387,000로 변화시키면서 spin coating 직후와 130°C의 진공에서 일주일간의 열처리 동안 in-situ 측정과 더불어 따로 열처리한 경우의 상 분리 현상을 중성자 반사율장치를 사용하여 분석하였다.

1. Diblock copolymer와 Homopolymer의 혼합 비율과 분자량에 따른 다중층 박막의 두께 조절 현상 규명

Symmetric diblock copolymer인 Polystyrene-block-Poly(methyl methacrylate) (52k-52k, PS-b-PMMA)를 Si-wafer위에 spin coating 하여 수백 나노미터의 박막을 형성한 후 진공 오븐에서 열처리 후에 거의 동일한 간격의 다층 박막을 형성할 수 있음이 알려져있다. 그림 1에서 보이는 바와 같이 PS-b-PMMA로만 구성된 박막은 일정한 간격의 다층 구조를 형성하고 있다. 이때 PS와 PMMA 사이의 SLD contrast가 높지 않아 bragg peak을 나타내고 있지는 않지만 잘 정렬된 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. Diblock copolymer의 PS와 PMMA 각각의 분자량이 같을 경우는 상기와 같이 비슷한 층간의 두께를 갖는 박막을 형성할 수 있지만, PS층과 PMMA층의 간격이 동일하지 않은 다층 박막을 필요로

할 경우는 diblock copolymer의 PS와 PMMA 각각의 분자량을 조절하여서는 얻을 수 없다. PS와 PMMA의 비가 달라지면 박막의 내부에 3차원 구조가 형성되기 때문이다. 광학적 용도로 사용되는 고분자 다층 박막의 경우 각층의 두께가 달라져야 하는 경우가 있는데 이 경우 각층을 하나씩 적층하는 것 이외엔 다른 대안이 없다. 본 연구에서는 PS-b-PMMA diblock copolymer에 소량의 deuterated PS를 첨가하여 박막을 만들고 열처리하여 중성자 반사율장치를 사용하여 측정하였다. 그림1에서 보이는 바와 같이 deuterated PS의 첨가에 따라, 화살표로 표시된 바와 같이, deuterated PS의 첨가에 의해 증가된 Scattering length Density로 인해 reflectivity profile의 resolution이 증가하고 있음을 보이고 있으며 동시에 PMMA층의 두께에 대한 PS 층의 두께가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이 결과로 볼 때, PS나 혹은 PMMA 층의 두께를 diblock copolymer 분자량의 변화 없이 조절할 수 있음을 예상할 수 있다.

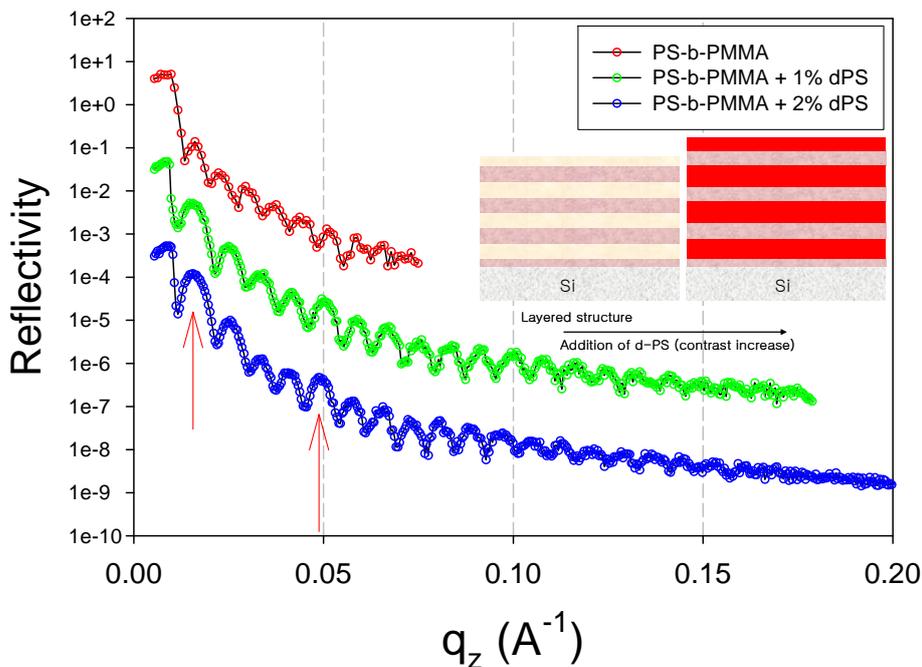


그림 1. PS-b-PMMA (52k-52k), PS-b-PMMA+ 1% and 2% deuterated PS를 Silicon wafer위에 spin coating 한 후, 진공에서 3일간 열처리 한 후 (165C) 측정한 Neutron reflectivity profile. 화살표는 PS layer의 intensity가 증가하고 있음을 나타내고 있다. inset에서는 PS layer가 증가하는 것을 도식적으로 보여주고 있다.

2. 박막에서 비상용성 두 고분자의 순간 상분리 현상 규명

(1). PS와 PMMA 혼합물의 순간적인 상분리에 의한 이중층 형성

서로 비상용성을 갖고 있는 두 고분자인 PS와 PMMA를 혼합하여 spin coating하여 본 결과 두 고분자 혼합물이 spin coating중에 저절로 두층으로 분리되어 지는 현상이 관찰되었다. 그림 2에서 보이는 바와 같이, dPS (분자량 217k)와 PMMA (분자량 62k)를 1:1로 혼합한 용액을 silicon wafer에 spin coating한 직후 Neutron reflectivity를 측정한 결과, dPS와 PMMA가 이중층으로 분리되어 있는 것이 측정되었다. 전체 박막의 두께는 약 45nm이다. SLD profile을 분석한 결과 dPS 층은 약 97%의 순도를 가지고 있고 PMMA층은 거의 100%의 순도를 가지고 있는 것으로 판단된다. dPS와 PMMA가 혼합된 상을 가지고 있을 경우를 simulation해보면, 파란 점선으로 나타난 바와 같이, 측정된 reflectivity profile과는 전혀 다른 형태를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 알려지지 않은 새로운 현상으로 spin coating시 구성 고분자 내에 존재하는 용매 휘발 속도의 차이에서 기인한 것으로 생각되어 진다.

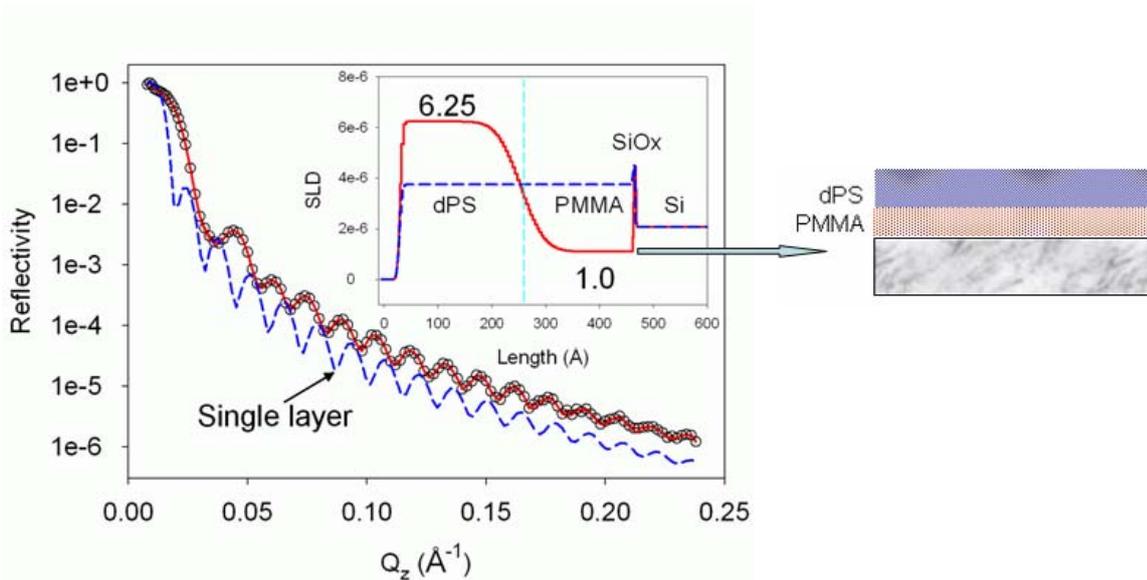


그림 2. dPS와 PMMA 혼합물을 Silicon wafer위에 spin coating한 직후 측정된 Neutron reflectivity profile로 전체 박막의 두께는 약 45nm이다. 빨간선은 fitting line이며 그에 상응하는 SLD profile은 inset에 표시하였다. 파란색 점선은 dPS와 PMMA가 공존할 경우로 simulation한 reflectivity profile이며 그에 상응하는 SLD profile은 역시 inset에 파란색 점선으로 표시하였다.

(2). 열처리와 PMMA 분자량 효과

상기의 실험에서 분리된 PS layer와 PMMA layer 사이의 intermixing layer 두께 (즉 interfacial width)는 5 nm로 측정되었다. 이 수치는 이론적으로 가질 수 있는 값인 2-3nm 보다 크다. 그 이유는 휘발 당시 용매의 존재로 인해 두 고분자 사이의 상용성이 증가하였기 때문으로 생각된다. 따라서 원래 비상용성을 가진 두 고분자의 비상용성에 의해 가질 수 있는 interfacial width를 측정하기 위해 spin coating후 130C에서 진공 열처리를 하며

동시에 neutron reflectivity를 측정된 결과 (즉, In-situ Neutron reflectivity), 열처리가 진행됨에 따라 interfacial width가 감소하는 것을 보였다. 그림 3에서 보이는 바와 같이, 217k PS와 62k PMMA 혼합물에 의해 만들어진 이중층은 130°C에서의 열처리에 의해 interfacial width가 점차 줄어들고 있음을 보이고 있다. 열처리 시간이 40시간에 이르면 interfacial width는 4 nm로 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 섞이지 않는 두 고분자가 glass transition temperature 이상에서 열운동에 의해 서로간의 비상용성을 나타내기 때문이다. 그림3의 dPS 층의 Scattering length density를 보면, dPS가 갖는 SLD인 6.4×10^{-6} 에 비하여 낮은 수치인 5.8×10^{-6} 를 갖고 있는 것으로 보아 dPS층 내부에 PMMA가 소량 섞여 있는 것을 알 수 있고 이로 인해 이론적인 두 고분자 간의 interfacial width인 2-3nm에 비해 큰 수치를 갖고 있는 것으로 생각된다.

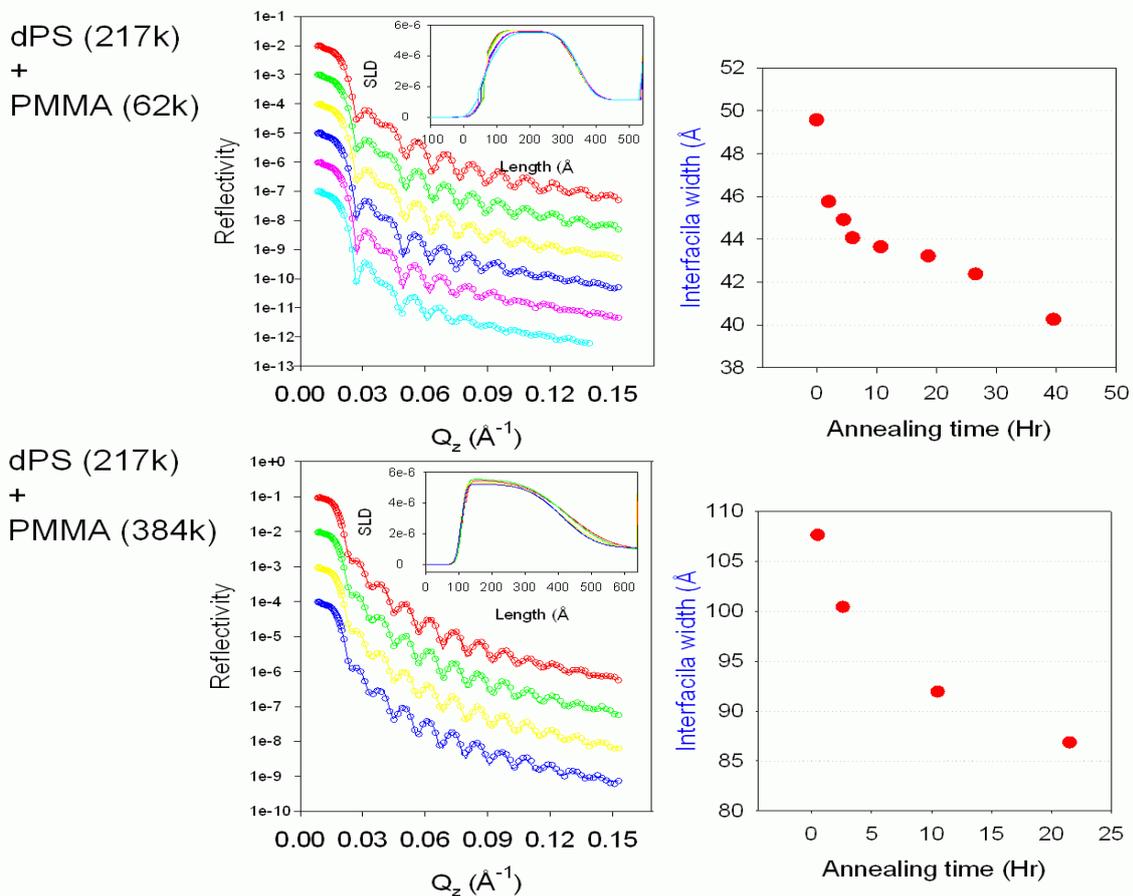


그림 3. PMMA분자량이 이중층 형성에 미치는 효과와 열처리 시의 interfacial width의 변화. 윗그림은 PMMA 62k를 아래는 PMMA 384k를 사용한 결과이다. 진공에서 열처리를 하 며 동시에 Neutron reflectivity를 측정하였다. 각 reflectivity profile에 해당하는 SLD profile은 inset에 나타나 있고, fitting 결과 열처리 시간에 따라 측정된 interfacial width는 우측에 plot하였다.

Spin coating 시, 용매가 휘발하는 순간 두 고분자에 대한 용매 (toluene)의 증발 속도의 차이에 의해 PS가 위로 이동하며 상대적으로 PMMA가 아래쪽으로 이동할 때, PMMA의

이동속도는 PMMA 용액의 viscosity에 반하는 경향을 가질 것으로 예측이 된다. 그러므로 PMMA 분자량이 클 경우 dPS와 PMMA의 분리는 저분자량을 사용할 경우에 비하여, 같은 spin coating 속도의 경우, 둔화될 것으로 예측이 된다. 그림 3에서 보이는 바와 같이 62k PMMA의 경우 interfacial width가 약 5nm이었으나, 387k의 경우 약 11nm로 증가하였다. 이결과는 PMMA의 분자량이 증가함으로 인해 용매의 휘발 시 PMMA의 높은 점도로 인해 충분한 상분리가 발생하지 못하였음을 알 수 있다. 62k PMMA의 경우와 마찬가지로 진공에서 열처리한 결과 interfacial width는 11nm에서 8.5nm로 감소하고 있음을 알 수 있다. 그림3의 Scattering length density를 보면 SLD가 4.6×10^{-6} 로 나타나 62k PMMA에 비하여 두층이 충분히 분리되지 않고 있음을 알 수 있다.

(3). PS와 PMMA 분자량의 효과

상기 두 실험의 결과를 볼 때, 217k dPS를 사용한 경우 dPS와 PMMA사이에 spin coating에 의한 순간적인 상분리가 완벽하게 일어나지 않으며 또한 장기간의 열처리에 의해서도 상분리가 완전하게 일어나지 않고 있음을 알 수 있었다. 이는 용매의 휘발당시의 점도가 매우 높아 일어난 현상으로 생각된다. 따라서 저분자량의 dPS를 사용하여 동일한 실험을 진행하였다. 이 경우 dPS의 분자량은 63k이며 같이 사용할 PMMA의 분자량으로 25k, 62k, 387k를 사용하여 실험하였다.

그림 4a, b, c는 63k dPS와 1:1로 혼합한 25k, 62k, 387k PMMA로 이루어진 박막의 spin coating 직후와 130°C의 진공에서 일주일 간의 열처리 이후의 reflectivity profile을 보이고 있고 그에 상응하는 SLD profile을 보이고 있다. 그림 4d는 열처리 전후의 interfacial width와 dPS layer의 SLD 값을 나타내고 있다. 먼저 interfacial width의 변화를 살펴보면, dPS63k-PMMA25k에서 dPS와 PMMA사이의 interfacial width가 spin coating 직 후 1.85nm이고 130°C에서 일주일 간의 열처리를 한 결과 2.16nm로 증가하였다. 이는 용매가 휘발하는 동안 발생한 두 고분자간의 상분리는 열역학적인 상분리보다 더욱 완전하게 일어났음을 알 수 있다. dPS의 SLD 값을 보면 이론적인 SLD인 6.4×10^{-6} 를 나타내고 있어 완전한 상분리가 일어났음을 검증할 수 있다. dPS63k-PMMA62.1k 경우에는 dPS와 PMMA사이의 interfacial width가 spin coating 직 후 2.85nm이고 130°C에서 일주일 간의 열처리를 한 결과 2.68nm로 감소하였고 dPS의 SLD를 보면 6.4×10^{-6} 를 보이고 있어 완전한 상분리가 일어난 것으로 생각된다.

반면에 dPS63k-PMMA387k 경우에는 dPS와 PMMA사이의 interfacial width가 spin coating 직 후 6.24nm이고 130°C에서 일주일 간의 열처리를 한 결과 5.95nm로 감소하였고 dPS의 SLD는 4.5×10^{-6} 를 4.9×10^{-6} 로 증가하는 현상을 보이고 있으나 열처리 이후에도 완전한 상분리가 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상들은 spin coating 중에 발생하는 용매의 휘발 속도가 고분자에 따라 다르게 나타나 일어난 현상으로 생각되며 상분리의 정도는 고분자의 분자량이 감소함에 따라 점도가 감소함으로서 증가함을 알 수 있다.

이와같은 현상은 학계에서 처음 보고되는 현상으로 실제적인 응용이 기대되고 있다.

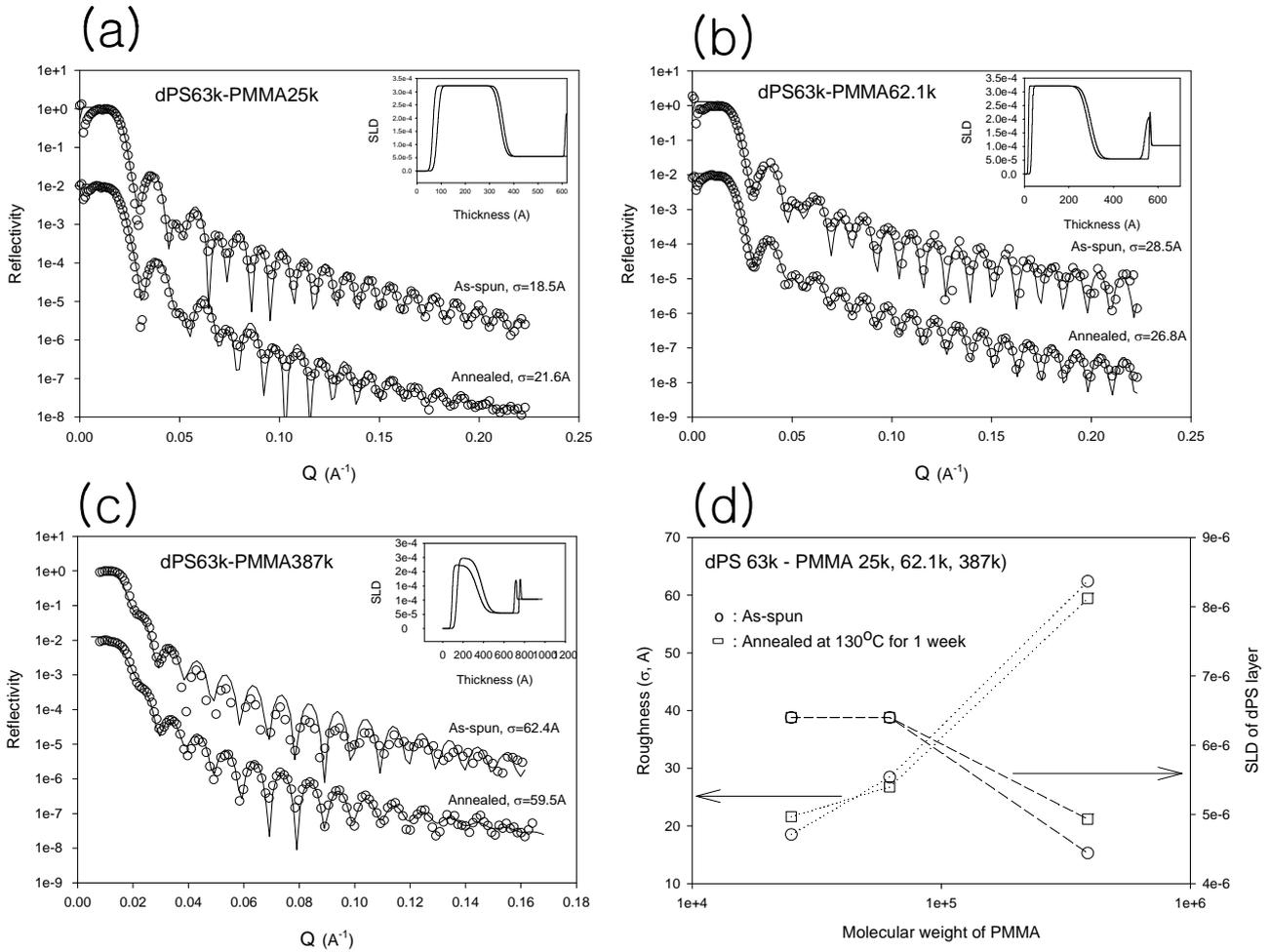


그림 4. 63k deuterated PS와 25k, 62.1k, 387k PMMA의 혼합물의 상분리 현상. (a) 63k deuterated PS와 25k PMMA의 열처리 전후의 reflectivity profile과 corresponding SLD (b) 63k deuterated PS와 62.1k PMMA의 열처리 전후의 reflectivity profile과 corresponding SLD (c) 63k deuterated PS와 387k PMMA의 열처리 전후의 reflectivity profile과 corresponding SLD (d) 열처리 전후의 interfacial width와 scattering length density의 변화.

(4). Polystyene-deuterated PMMA 1:1 혼합물의 경우 : 하나로 중성자 반사울장치를 이용한 SLD profile의 변화에 따른 resolution의 변화 측정

상기의 연구는 PS와 PMMA간의 상분리 현상을 중성자 반사울장치를 이용하여 밝히기 위해 두 고분자간의 SLD contrast를 증가시키어 resolution을 증가시키기 위해 deuterated PS와 PMMA간의 상분리 현상을 측정하였다. 동일한 현상이 PS와 deuterated PMMA간에도 발생할

것이므로 SLD profile의 변화에 따라 중성자 반사율 장치의 resolution을 검증하고 상기의 순간 상분리현상을 검증하기 위해 200k PS와 49.1k deuterated PMMA 1:1 혼합물을 사용하여 실험하였다. 그림 5에서 보이는 바와 같이, 두 고분자 사이의 interfacial width는 spin coating 직후에 2.38nm에서 130°C에서 일주일 간의 열처리를 한 결과 2.05nm로 감소하는 결과를 보이고 있으며, PS layer의 SLD는 이론적인 값인 1.0×10^{-6} 을 갖고 dPMMA layer의 SLD 역시 7.1×10^{-6} 으로 이론값을 갖고 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서 그림 5의 그림과 같이 PS가 윗층 dPMMA가 아래층을 이루는 상분리 구조를 갖고 있음이 밝혀졌다.

이상의 결과를 볼 때, SLD profile상의 변화에 따라 하나로 중성자 반사율 장치의 resolution에는 변화가 없이 정밀하게 0.1 nm의 resolution을 가지고 계면의 거칠기를 측정하고 있음을 알 수 있다.

또한 상분리 현상에서 특이한 점은 63k dPS-PMMA62.1k 경우에는 dPS와 PMMA사이의 interfacial width가 spin coating 직후 2.85nm이고 열처리 후에는 2.68nm이 있으나 200k PS-49.1k dPMMA의 경우는 2.38nm에서 2.05nm로 감소하는 것으로 보아 순간적인 상분리현상이 PS보다는 PMMA 분자량에 더욱 민감한 것을 알 수 있다.

이상의 현상으로 볼 때, 저분자량의 PMMA위에 고분자량의 PS를 이중층으로 올리는 공정에서 열처리가 필요 없이 쉽고 유용하게 적용할 수 있음을 알 수 있다.

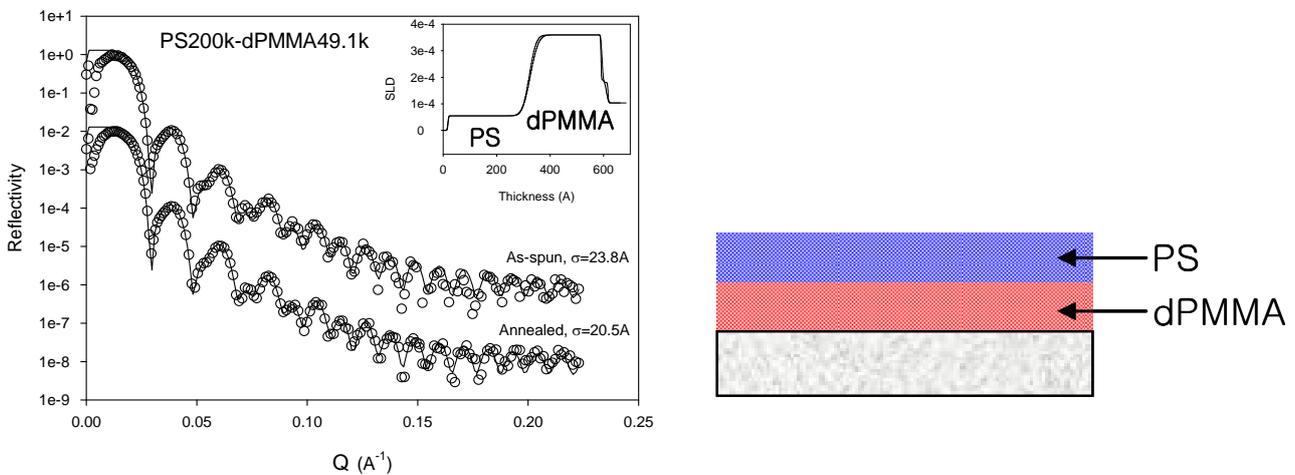


그림 5. 200k PS와 49.1k deuterated PMMA의 혼합물의 상분리 현상. 우측: 상분리 이후 고분자 이중층 박막의 구조. 좌측: 열처리 전후의 reflectivity profile과 corresponding SLD profiles.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

세부연구목표	주요 연구개발 실적 ¹⁾	가중치 (%) ²⁾	연구목표 달성도 ³⁾ (%)	비고 ⁴⁾
Diblock copolymer와 Homopolymer의 분자량과 혼합 비율에 따른 다중층 박막의 두께 조절 현상 규명	고분자 분자량과 혼합비율에 따른 상분리 현상 규명	10	80	제한된 빔사용으로 분자량의 효과분석 미비
박막에서 비상용성 두 고분자의 순간 상분리 현상 규명	1. 고분자 분자량에 따른 상전이 현상 규명 2. 고분자 조합에 따른 상전이 현상 규명	50	100	분자량의 효과와 조합에 대한 연구 완료
In-situ 분석을 통하여 열처리 온도에 따른 상분리 전이 현상 규명	In-situ 열처리조건에 따른 상전이 현상 규명	20	100	열처리 효과 분석 완료
나노 박막의 Depth profiling 분석 기법 구축	다층구조 model fitting process 확립	20	100	model fitting 분석 완료
총계 ⁵⁾		100	97	

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1. 다층 나노 박막 구조 분석 기술/나노 계면 측정기술

산업체에서 이미 사용되고 있는 고분자 박막 기술은 박막 두께의 균일성과 박막의 두께가 나노단위가 됨에 따라 표면의 거칠기의 조절의 측면에서 중요한 기술적 요소가 되고 있다. 이에 따라 정밀한 분석 방법의 필요성이 더욱 커지고 있다. 나노크기의 유기물 다층 박막은 X-ray나 광산란을 이용하여 분석하는데 한계를 가지고 있다. 그 이유는 유기물간의 전자밀도 차이가 크지 않아 층간의 간격을 측정하기에 충분한 SLD contrast를 가질 수 없기 때문이다. 반면에 중성자 reflectivity를 이용한 다층 박막 구조 분석은 유기물의 contrast를 임의로 조절함으로써 가능하다.

중성자 reflectivity를 이용한 다층 나노박막 구조분석 기술은 다층구조 박막의 두께와 계면의 거칠기를 0.1nm 정도의 정확도로 측정할 수 있는 분석기술로서 다양한 박막 구조분석에 응용할 수 있는 기술적인 기틀을 제공하여 산업체에서 새로운 박막형 나노재료를 개발하는데 있어서 유용하게 사용될 것이다. 아직 국내의 학계나 산업체에서 중성자 reflectivity를 이용한 고분자 박막 분석 기술이 적극적으로 사용되고 있지 않으므로 관련 학회등을 통해 공개하여 관련 연구자와 산업체들에게 공유될 수 있도록 할 예정이다.

2. 순간 이중층 박막 제조 기술

Spin coating 시 순간적으로 발생하는 용매의 휘발과 고분자와 기재간의 상호작용이 만들어 내는 새로운 상분리 현상인 순간적인 층분리 현상을 이용하여 고분자 나노 이중층 박막을 제조하는 기술은 고온의 열처리나 장기간의 열처리 공정이 필요 없고 고가의 재료를 사용하지 않고 나노크기의 간격을 갖는 이중층을 만들 수 있는 기술이다. 이와 같이 기술은 새로운 나노 재료 개발시 공정 단가를 획기적으로 낮출 수 있을 것으로 기대한다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

본 연구와 관련한 새로운 연구 결과가 발표된 바가 없는 것으로 알고 있음.

제 7 장 참고문헌

▲1 (Europhysics Letters, 2002, 60, 559-565).

▲2 (Physical Review Letters, 1997, 78, 3693-3696).