

AFM을 이용한 고분자다층박막 개질된 셀룰로오스 표면의 부착력 평가

진성민, 윤혜정, 심규정, 류재호, 이성린
서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서론

종이의 기계적 물성은 섬유의 고유강도, 섬유간 결합, 섬유장 및 너비에 의해 결정된다.¹⁾ 고해는 내외부 피브릴화에 의한 섬유의 유연성 및 결합면적을 증가시켜 종이의 강도를 개선할 수 있으며²⁾ 특성이 상이한 고분자전해질의 흡착을 통해 종이 물성이 조절될 수 있다.³⁾ 이를 포함하여 오늘날까지 종이 물성을 개질하고 그에 영향을 미치는 인자를 찾는 연구가 끊임없이 다각적으로 진행되고 있다. 나노 기술을 활용한 기능성 종이 개발과 종이 강도 개선이 대표적인 예이다. Decher 등⁴⁾에 의해 제시되어 최근 IT, BT 및 다양한 분야에 널리 이용되고 있는 LbL 나노기법은 섬유의 전기화학적 성질을 개질하고 종이 물성을 개선하는 데에 이용되고 있다.^{5, 6)} Lvov 등⁷⁾과 Wågberg 등⁸⁻⁹⁾은 고분자다층박막 개질 섬유를 이용하여 30% 이상의 강도 개선 효과를 보고한 바 있으며 고분자다층박막을 통한 강도 개선의 원인을 분석하려는 연구들도 진행중이다. 일반적으로 지력증강제로 사용되는 고분자전해질은 섬유간 결합이 취약한 부분을 채워 결합부위를 증가시킴으로써 섬유간 결합력을 개선시킨다고 알려져 있다.^{10, 11)} 그러나 이런 해석은 고분자전해질 다층박막 형성으로 인한 종이의 강도 개선 효과를 충분히 설명하지 못한다. 셀룰로오스 표면에 형성된 고분자다층박막은 반대전하를 띠는 고분자전해질이 정전기적 상호작용으로 흡착되어 있기 때문이다. 이전 연구^{5, 6)}에서는 섬유의 전기화학적 성질 변화를 통해 고분자다층박막 형성이 종이 물성에 미치는 영향을 간접적으로 해석하였으나 나노수준에서 일어나는 셀룰로오스 표면간의 정전기적 상호작용을 직접 평가하지 못했다는 한계가 있었다. AFM (Atomic force microscopy)은 나노수준에서 표면의 미세형상을 측정할 수 있을 뿐 아니라 기질의 여러 가지 물리적 성질을 측정할 수 있다. 특히 팁과 표면간에 작용하는 힘을 측정할 수 있기 때문에 물질간의 정전기적 상호작용을 평가하는 데에 널리 이용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 AFM을

이용하여 고분자다층박막 형성으로 개질된 셀룰로오스 표면의 부착력을 평가하고 이를 통해 고분자다층박막 형성이 셀룰로오스 섬유간 결합력에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

나노셀룰로오스 필름 제조를 위해 MCC (Micro crystal cellulose, ~20 μm particle size, Sigma Aldrich)를 사용하였으며, 셀룰로오스의 대조 모델 기질로서 실리콘 웨이퍼 (T525, P-type)를 이용하였다. 각각의 기질에 고분자다층박막을 형성하기 위하여 양이온성의 poly-DADMAC (poly-diallyldimethylammonium chloride, Mw <100,000, Sigma aldrich)와 음이온성의 PSS (poly-sodium 4-styrenesulfonate, Mw <70,000, Sigma aldrich)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 실리콘 웨이퍼 전처리

실리콘 웨이퍼 표면의 이물질을 제거하고 약한 극성을 띠는 표면에 보다 강한 친수성을 부여하여 원활한 고분자다층박막을 형성하기 위해 RCA 식각처리¹²⁾를 실시하였다. 암모니아, 과산화수소, 물을 1:1:5 (부피비)로 배합한 용액에 실리콘 웨이퍼를 55°C에서 10분간 담근 후 탈이온수로 충분히 세척하고 다시 염산, 과산화수소, 물을 1:1:5 (부피비)로 배합한 용액에 같은 조건으로 처리한 후 세척하였다.

2.2.2 셀룰로오스 필름 제조

셀룰로오스 표면에 고분자 박막처리를 실시하기 위해 MCC를 이용하여 얻은 나노셀룰로오스 용액으로 셀룰로오스 필름을 제조하였다. MCC를 60% 황산에 가수분해시키고 수회 원심분리하여 채취한 상등액을 멤브레인 필터에 여과시켜 황산을 분리시켰다. 매우 묽은 셀룰로오스 용액을 진공이 걸린 챔버 내에서 수일동안 농축시켜 0.23%의 나노셀룰로오스 용액을 얻을 수 있었다. 제조된 셀룰로오스 용액을 RCA 처리된 실리콘 웨이퍼 위에 떨어뜨리고 Fig. 1 (a)의 스펀코터 (YS 100MD, Yooil Eng., Korea)를 이용

하여 4,000 rpm 조건에서 60초 동안 회전시켰다¹³⁾. 스핀코팅 후 80℃ 오븐에서 15분간 건조시켜 나노셀룰로오스 필름을 제조하였다. Fig. 1 (b)는 제조된 셀룰로오스 필름의 AFM 이미지 (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)이다.

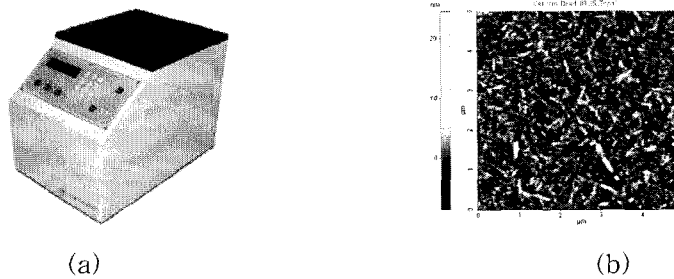


Fig. 1. Spin coater (a) and AFM image of cellulose film on Si wafer (b).

2.2.3 고분자다층박막 형성

스핀법¹⁴⁾을 이용하여 고분자다층박막을 형성시켰다. 1.5 cm \times 1.5 cm 크기의 실리콘 웨이퍼에 3% 농도의 Poly-DADMAC 약 0.1 mL를 떨어뜨리고 400 rpm/sec의 가속도로 4,000 rpm에 도달하여 15초 동안 회전시켰다. 웨이퍼 표면에 불완전하게 흡착되었거나 잉여로 남은 고분자전해질을 제거하기 위하여 같은 조건에서 탈이온수를 떨어뜨리고 회전시켜 세척하였다. 2회 세척 후 음이온성 고분자전해질 PSS를 떨어뜨려 같은 조건에서 흡착 및 세척을 실시하였으며, 이와 같은 과정을 반복하여 20 layer까지 고분자다층박막을 형성하였다. 셀룰로오스 필름 위의 고분자다층박막 역시 같은 조건에서 형성하였다.

2.2.4 표면 형상 관찰

AFM (XE-150, ParkSystems, 반도체공통연구소 보유)을 이용하여 실리콘 웨이퍼 및 셀룰로오스 표면에 형성된 고분자다층박막의 표면 형상을 관찰하고 거치름도를 평가하였다. Si₃N₄ (Silicon Nitride) 팁이 부착된 매우 낮은 스프링 상수 (k=0.12 N/m)를 갖는 캔틸레버 (Veeco Co., USA)를 이용하였으며 컨택모드에서 1.0 Hz의 스캔속도로 5 $\mu\text{m} \times$ 5 μm 의 영역을 스캔하였다. 얻어진 토포그래피를 XEI 프로그램 (ParkSystems Co.)으로 분석하여 표면 거치름도를 평가하였다.

2.2.5 부착력 평가

AFM을 이용하여 Fig. 2와 같은 힘-거리 (Force-distance) 그래프¹⁵⁾를 얻을 수 있으며 이 곡선으로부터 “pull-off” 힘 즉, 결합력을 평가할 수 있다. Pull-off 힘이 크다는 것은 표면의 부착력 (adhesion force)이 강하다는 것을 의미한다. 힘-거리 곡선에서 얻어진 힘은 팁의 곡률반경 (R)으로 나누어 계산하였다. 사용한 Si₃N₄ 팁의 곡률반경 (R)은 10 nm이었다. 스캔속도 및 영역은 토포그래피를 얻을 때와 같은 조건이었으며 팁의 하강 및 상승 속도는 0.20 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 로 하였다.

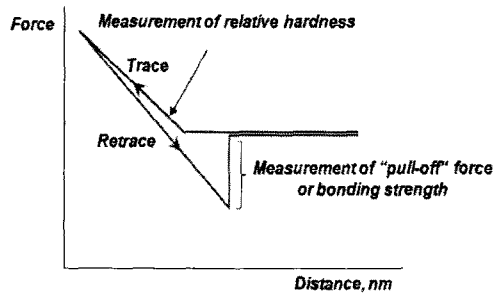


Fig. 2. Typical force-distance curve of AFM measurement.

3. 결과 및 고찰

3.1 고분자다층박막 형성으로 인한 표면 형상 변화

Figs. 3-4는 실리콘 웨이퍼와 셀룰로오스 필름에 poly-DADMAC과 PSS로 구성된 고분자다층박막 표면의 토포그래피이다. 실리콘 웨이퍼의 경우 아무런 처리를 하지 않은 것(Fig. 3 (a), 이하 bare 웨이퍼)에 비해 layer 수가 증가할수록 표면이 불균일해졌다. Fig. 4의 셀룰로오스 필름은 나노셀룰로오스 결정의 크기 때문에 육안으로는 표면 형상의 변화를 판단하기는 어려웠다. 따라서 정확한 거치름도를 평가할 필요가 있었다.

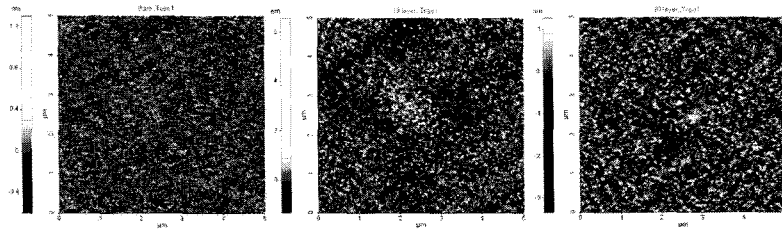


Fig. 3. Topography of bare wafer (a), 10 layered (b) and 20 layered (c) polyelectrolyte multilayer on Si wafer.

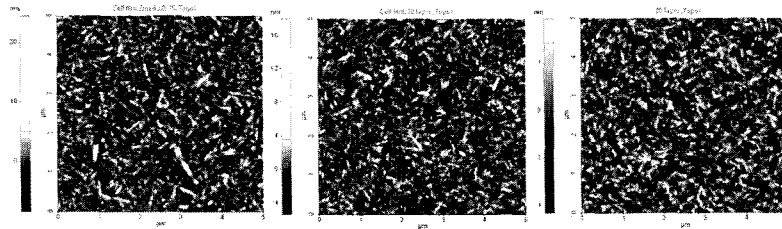


Fig. 4. Topography of cellulose film (a), 10 layered (b) and 20 layered (c) polyelectrolyte multilayer on cellulose film.

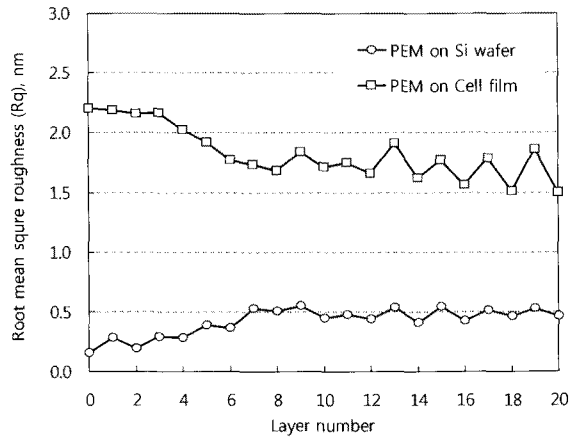


Fig. 5. Root mean square roughness of polyelectrolyte multilayer on Si wafer and cellulose film.

XEI 프로그램을 이용하여 토포그래피로부터 Fig. 5와 같이 표면거치름도 (R_q)를 평가한 결과, 0.16 nm였던 bare 웨이퍼의 거치름도는 9 layer에서 0.60 nm로 증가하였다. 홀수 layer 즉, 최외각에 poly-DADMAC이 흡착되는 경우에서 짝수 layer 즉, PSS가 최외각에 흡착되는 경우에 비해 거치름도가 더 높았다. 이는 poly-DADMAC이 PSS에 비해 벌크한 steric 특성을 갖기 때문으로 생각된다. 웨이퍼는 초기 거치름도가 거의 0에 가까울 정도로 매우 매끈한 상태이기 때문에 Fig. 5의 결과처럼 일정 수준의 layer까지는 거치름도가 오히려 증가하는 양상을 띠는 것으로 생각되며 이는 Seo 등¹⁶⁾의 결과에 의해 뒷받침된다. 이에 반해 2.20 nm였던 셀룰로오스 필름은 3 layer의 고분자다층박막 형성 이후부터 거치름도가 감소하여 20 layer에서 1.50 nm의 거치름도를 나타내었다. 8 layer까지는 고분자의 전하와 상관없이 지속적으로 감소하였으나 8 layer 이후부터는 감소폭이 줄고 웨이퍼의 경우와 마찬가지로 고분자들의 steric 특성으로 인해 poly-DADMAC이 최외각에 흡착되었을 때 더 높은 거치름도를 나타내었다. 웨이퍼와 달리 거치름도가 감소하는 것은 셀룰로오스 필름의 표면이 나노셀룰로오스 결정들이 임의로 분포되어 있고 이들 결정 사이에 존재하는 단차 수준이 고분자 사슬의 직경보다 크기 때문으로 생각된다. 이는 펄프 섬유에 고분자다층박막을 형성할 경우 섬유 표면에 존재하는 크랙이나 피브릴 사이의 거치름도가 상당히 높기 때문에 고분자다층박막에 의해 표면의 형상이 매끄러워지고 거치름도는 감소한다는⁷⁾ 설명에 부합한다. 즉, 고분자다층박막 처리에 의한 표면거치름도의 변화는 기질의 초기 거치름도에 의해 좌우되는 것으로 여겨진다.

3.2 고분자다층박막 개질된 셀룰로오스 표면의 부착력 평가

Fig. 6은 실리콘 웨이퍼 위에 고분자다층박막을 형성한 후 측정된 힘-거리 그래프이다. Bare 웨이퍼에 비해 layer 수가 증가할수록 retrace 곡선이 아래쪽으로 하강하였으며 삼각형 부분의 넓이에 해당하는 접착에너지 (adhesion energy)가 더욱 커졌다. 이 힘-거리 그래프로부터 얻어진 “pull-off” 힘이 Fig. 7에 제시되어 있다. Fig. 6의 그래프 개형과 같이 layer 수가 증가함에 따라 pull-off 힘은 대체로 증가하였으며 bare 웨이퍼에 비해 7 layer에서 pull-off 힘은 59%까지 증가하였다. 즉, 고분자다층박막을 통해 표면간의 접착력을 상당히 증가시킬 수 있었다. 고분자전해질의 전하에 따라 pull-off 힘의 크기가 달랐는데, 홀수 번째 layer의 pull-off 힘이 짝수 번째 layer 즉, 음이온성고분자

처리 시에 비해 높은 값을 나타내었다. Si_3N_4 팁은 표면이 약한 음전하를 띠고 있기 때문에 최외각이 양이온성인 poly-DADMAC으로 흡착된 경우 강한 인력이 작용하여 상대적으로 큰 접착력이 나타난 것으로 보이며, PSS가 최외각층에 자리한 경우는 오히려 척력이 작용하여 pull-off 힘이 다소 감소하는 것으로 여겨진다. 이는 최외각이 양이온성 고분자전해질인 경우 더욱 우수한 종이 강도 개선 효과를 얻을 수 있다는 연구 결과들^{17, 18)}을 뒷받침한다. 셀룰로오스 필름의 초기 pull-off 힘은 웨이퍼에 비해 강했으며 고분자박막이 다층으로 흡착되면서 대체로 증가하였다. 그러나 웨이퍼와는 달리 pull-off 힘이 일정해지는 layer 수가 빨리 나타났으며 최외각에 흡착되는 고분자의 전하에 대한 영향은 미약하였다. 이는 필름 표면의 나노셀룰로오스 결정으로 인해 고분자박막이 흡착되는 부위 및 정도가 웨이퍼에 비해 불균일하기 때문으로 생각되며 이에 대한 규명은 추가 연구를 통해 진행되어야 할 것으로 여겨진다.

그러나 웨이퍼 및 셀룰로오스 표면 모두 최외각에 PSS가 흡착되었을지라도 layer 수가 증가하면서 접착력이 증가하는 것은 layer의 두께가 증가하면서 반데르발스 인력을 결정하는 데 기여하는 기질간의 거리가 작아지기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 고분자다층박막 형성을 통해 정전기적 인력 뿐 아니라 반데르발스 인력을 증가시키는 효과를 얻을 수 있다.

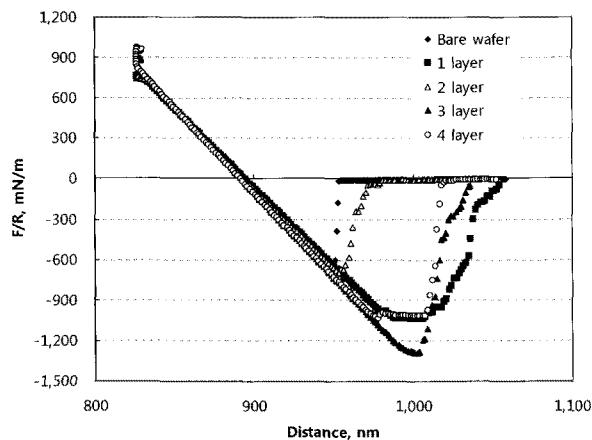


Fig. 6. Force-distance curve of polyelectrolyte multilayer on Si wafer.

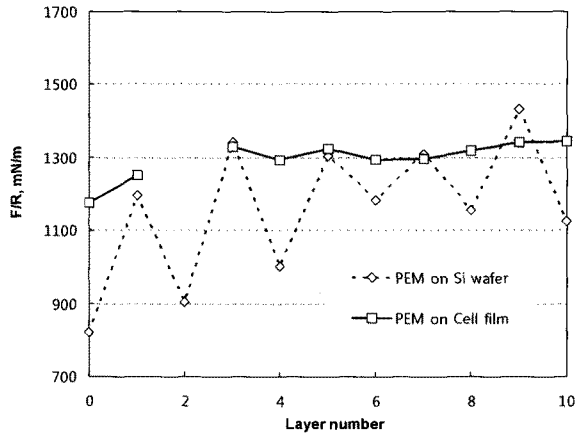


Fig. 7. Pull-off force of polyelectrolyte multilayer on Si wafer and cellulose film.

4. 결 론

본 연구에서는 AFM을 이용하여 고분자다층박막이 형성된 셀룰로오스 표면의 접착력을 효과적으로 평가할 수 있었다. 대조 기질로서 사용한 실리콘 웨이퍼의 경우 고분자다층박막이 형성됨에 따라 표면의 거칠름도가 증가하였으나 셀룰로오스 필름에 고분자다층박막이 형성되면 거칠름도가 감소하였다. Pull-off 힘 측정을 통해 실리콘 웨이퍼 및 셀룰로오스 표면의 접착력을 평가한 결과 표면에 형성된 고분자다층박막의 최외각 고분자의 전하에 따라서 AFM 팁과의 정전기적 상호작용이 달리 나타났으며 팁과 고분자간의 인력이 작용 시 접착력이 증가하였다. 뿐만 아니라 고분자박막의 층수가 증가함에 따라 접착력이 증가하였는데 이는 기질 간의 거리를 단축시켜 반데르발스 인력을 높이기 때문으로 생각된다. 즉, 셀룰로오스 기질에 고분자다층박막 형성 시 셀룰로오스 표면의 거칠름도 감소로 인한 결합부위를 증가시킬 수 있고 최외각층의 고분자 전하에 따라 정전기적 인력과 반데르발스 인력을 조절함으로써 접착력을 변화시킬 수 있음을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 2008년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. R01-2007-000-10791-0).

인용문헌

1. Page, D.H., A theory for the tensile strength of paper, *Tappi* 52(4):674-681 (1959).
2. Emerton, H.W., *Fundamentals of the beating process*, BP and BMA, Tech Sec., London, 83-85 (1978).
3. Wågberg, L, and Lindström, T., Flocculation of cellulosic fibers by cationic polyacrylamides with different charge densities, *NPPRJ* 2(4):152-160 (1987).
4. Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science* 277:1232-1237 (1997).
5. Youn, H.J., Chin, S.M., Ryu, J.H., Kwon, H.S., Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolyte, *J. Korea Tappi* 39(4):53-60, (2007).
6. Ryu, J.H., Lee, S.L., Chin, S.M., Youn, H.J., Electrochemical properties of pulp fiber with LbL multilayering by polyelectrolyte at the different pH and salt concentration, *J. Korea Tappi* 40(4):59-65, (2008).
7. Lvov, Y.M., Grozdits, G.A., Eadula, S., Zheng, Z. and Lu, Z, Layer-by-layer nanocoating of mill broken fibers for improved paper, *NPPRJ* 21(5):552-557 (2006).
8. Wågberg, L, Forsberg, S., Johansson, A. and Juntti, P., Engineering of fiber surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part I: Modification of paper strength, *JPPS* 28(7):222-228. (2007).
9. Eriksson, M., Torgnysdotter, A. and Wågberg, L., Surface modification of wood fibers using the polyelectrolyte multilayer technique: Effect on fiber joint and

- paper strength properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45:5249-5286, (2006).
10. Pelton, R., Zhang, J., Wågberg, L., The role of surface polymer compatibility in the formation of fiber/fiber bonds in paper, *NPPRJ* 15(5):400-406, (2000).
 11. Torgnysdotter, A., Kulachenko, A. Gradin, P. and Wågberg, L., The link between the fiber contact zone and the physical properties of paper: A way to control paper properties, *J. Com. Mat.* 41(13):1619-1633, (2007).
 12. Kern W. Ed., *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology*, p.3, NOYES Publishing Co., New Jersey, (1993)
 13. Lefebvre, J., Gray, D.G., AFM of adsorbed polyelectrolytes on cellulose I surfaces spin-coated on silicon wafers, *Cellulose* 12:127-134, (2005).
 14. Cho, J, Char K, Effect of layer integrity of spin self-assembled multilayer films on surface wettability, *Langmuir* 20:4011-4016, (2004).
 15. Morris, V.J., Kirby, A.R., Gunning, A.P., Ch. 3 Basic principles, *Atomic force microscopy for biologists*, pp44-76, Imperial College Press, (1999).
 16. Seo, J., Lutkenhaus, J.L., Kim, J., Hammond, P.T., Char, K., Effect of layer-by-layer (LbL) deposition method on the surface morphology and wetting behavior of hydrophobically modified PEO and PAA LbL films, *Langmuir* 24:7995-8000, (2008).
 17. Lingström, R., Wågberg, L, and Larsson, P.T., Formation of polyelectrolyte multilayers on fibres: Influence on wettability and fibre/fibre interaction, *J. Col. Int. Sci.* 296:396-408, (2006).
 18. Enarsson, L.E., Wågberg, L, Kinetics of sequential adsorption of polyelectrolyte multilayers on pulp fibers and their effect on paper strength, *NPPRJ* 22(2):258-266, (2007).