

# 방사광 X-선 반사를 이용한 고분자 표면 및 계면 분석(I)

이문호 · 김상일 · 이승우 · 정재환

## 1. 서 론

X-선 반사법은 중성자 반사법과 더불어 널리 쓰일 뿐만 아니라 반사 측정원리가 서로 비슷하기 때문에 본 강좌에서는 이들을 함께 다루고자 한다. X-선 및 중성자 반사법은 공간 분해능이 뛰어나고 침투력이 높으며, 비파괴적이고 진공과 같은 특수 실험조건이 필요 없기 때문에 고분자의 단층 및 다층 박막의 구조, 표면 및 계면 특성 연구에 널리 이용되고 있다.<sup>1-7</sup> 일반적으로, 고분자 박막 하나로 연구센터에 중성자 시설이 갖추어져 있어 고분자를 비롯한 첨단 소재의 표면 및 계면 연구를 수행할 수 있다.

여기에서  $\delta$ 는 전자 밀도 또는 중성자 산란길이 밀도에 관련된 인자이고  $\beta$ 는 광원의 흡수에 기인하는 인자이다. X-선의 경우에  $\delta$ 와  $\beta$ 는 다음과 같다:

$$\delta_X = \lambda^2 \left( \frac{\rho_e r_0}{2\pi} \right) \quad (2)$$

$$\beta_X = \lambda \left( \frac{\rho_a}{4\pi} \right) \quad (3)$$

여기에서  $\lambda$ 는 X-선의 파장이고  $\rho_e$ 는 전자밀도이며,  $r_0$ 은 전자 반지름이고,  $\rho_a$ 는 질량흡수상수이다. 또한, 중성자의 경우에  $\delta$ 와  $\beta$ 는 아래와 같이 나타낼 수 있다:

$$\delta_N = \lambda^2 \left( \frac{N_A \rho}{2\pi} \right) \left( \frac{b_M}{m_M} \right) \quad (4)$$

$$\beta_N \approx 0 \quad (5)$$

## 2. 굴절율과 반사 및 굴절 현상<sup>1-3</sup>

X-선 및 중성자 반사에 있어서 가장 중요한 성질은 고분자 시편의 X-선 또는 중성자 굴절율이며, 이들 굴절율( $n$ )은 다음과 같은 일반식으로 나타낼 수 있다:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (1)$$

여기에서  $N_A$ 는 Avogadro 수이고  $\rho$ 는 밀도이며,  $b_M$ 과  $m_M$ 은 각기 고분자 사슬의 반복단위(또는 단량체)의 산란길이와 질량이다.

이문호	김상일	이승우	정재환
1977 고려대학교 화학(학사)	1986~ 서울대학교 화학(학사)	1990~ 영남대학교 공업화학	1993~ 포항공과대학교 화학
1979 한국과학기술원 고분자화학(석사)	1990~ 서울대학교 화학(석사)	1997 (학사)	1997 (학사)
1982~ Univ. of Massachusetts	1992 SKC중앙연구소 연구원	1997~ 포항공과대학교 고분자	1997~ 포항공과대학교 고분자
1987 고분자화학(박사)	1996~ 포항공과대학교 고분자	현재 화학(석사과정)	현재 화학(석사과정)
1987~ IBM Almaden Research	현재 화학(박사과정)		
1988 Center (Postdoc)			
1988~ IBM Advanced Packag-			
1993 ing Lab.			
1993~ 포항공과대학교 화학과			
현재 부교수			

### Characterization of Polymer Surfaces and Interfaces by Synchrotron X-Ray Reflection(I)

포항공과대학교 화학과(Moonhor Ree, Sang Il Kim, Seung Woo Lee, and Jae Hwan Jung, Department of Chemistry, Pohang University of Science & Technology, San 31, Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea)

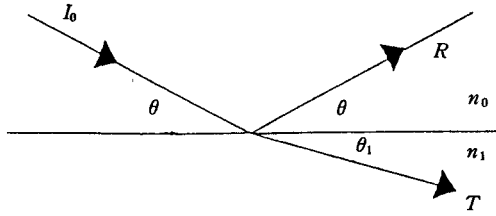


그림 1. A wave passing from a medium of refractive index  $n_0$  to one with refractive index  $n_1$ .<sup>1</sup>

위에서 알아본  $\delta$ 와  $\beta$ 는  $\sim 10^{-6}$ 의 값을 가지는 것으로 알려져 있기 때문에 X-선과 중성자에 대한 고분자 소재의 굴절율은 일반적으로 1보다 약간 작은 값을 갖는다.

굴절율  $n_0$ 의 매질 0에 있는 광원이 굴절율  $n_1$ 의 매질 1로 입사할 때 일어나는 반사 및 굴절 현상을 그림 1에 나타내었다. 계면을 이루고 있는 이들 두 매질간의 굴절율의 상관관계는 일반적으로 다음과 같은 Snell식으로 나타낼 수 있다:

$$n_0 \cos \theta = n_1 \cos \theta_1 \quad (6)$$

만약에 매질 0이 진공이나 공기( $n_0 \cong 1$ )이고 매질 1의 굴절율이

$$n_1 > 1 \quad (7)$$

라면, 항상  $\theta_1 > \theta$ 이기 때문에 모든 입사각  $\theta$ 에 대하여 굴절 현상이 나타난다. 이에 반해서,

$$n_1 < 1 \quad (8)$$

라면,  $\theta_1 < \theta$ 이기 때문에 입사각  $\theta$ 가 임계각  $\theta_c$ 보다 작을 경우에는 전반사 현상이 일어나고, 입사각이 임계각보다 클 경우에는 굴절과 반사 현상이 동시에 부분적으로 일어난다. 임계각은  $\theta_1 = 0$ 인 경우이므로 아래와 같이 Snell 식으로 쉽게 얻을 수 있다:

$$\cos \theta_c = n_1 \quad (9)$$

특히,  $\theta_c$ 가 작은 경우에는

$$\theta_c \approx (2\delta)^{1/2} \quad (10)$$

으로 나타낼 수 있다. 여기에서  $\delta$ 는 광원의 파장  $\lambda$ 를 포함하므로 임계각은 파장이 커짐에 비례하여 커진다:

$$\theta_c \propto \lambda \quad (11)$$

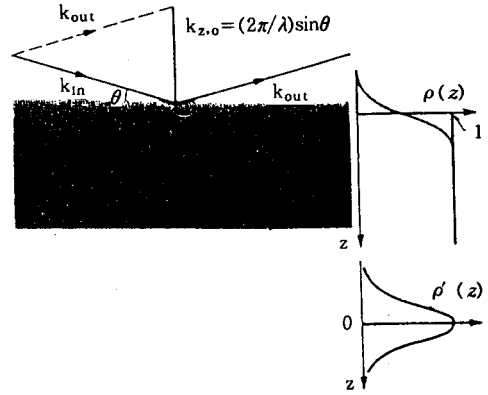


그림 2. The density variation across a surface is indicated by shading in the left part and more quantitatively by the function  $\rho(z)$  in the right part.<sup>2</sup> The reflectivity versus wave-vector transfer  $k$  is related to the Fourier transform of the gradient of the density,  $\rho'(z)$ .

고분자 소재의 경우 대부분 X-선 및 중성자 굴절율이  $n < 1$ 이므로,  $\theta < \theta_c$ 인 경우에 전반사가 일어나지만 실제로 적은 양으로 작은 깊이인 하지만 일부가 '이바니슨스 현상(evanescent phenomenon)', 즉 굴절율의 허수 부분의 작용에 의하여 매질 1로 굴절하여(즉, 침투하여) 들어간다. 또한,  $\theta > \theta_c$ 인 경우에는 계면에서 반사 및 굴절 현상이 함께 일어나는데 반사 현상의 정도는 그림 2에 나타낸 바와 같이 입사파 및 반사파의 파동벡터 차에 영향을 받는다. 진공에서 파동벡터 차의  $z$ -성분  $k_{z,0}$ 은 다음과 같다:

$$k_{z,0} = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (12)$$

진공이 아닌 매질, 즉 중성자 산란길이 밀도 또는 전자 밀도와 전자반경의 곱인  $\rho^e$ 을 가지는 매질  $i$ 에 대한 파동벡터 차의  $z$ -성분은 아래와 같이 나타낼 수 있다:

$$k_{z,i} = (k_{z,0}^2 - 4\pi\rho^e)^{1/2} \quad (13)$$

여기에서 매질  $i$ 와 매질  $i+1$ 이 sharp한 계면을 이루고 있을 때, 이 계면에서 일어나는 반사율(reflectance 또는 reflection coefficient)  $r_{i,i+1}$ 은 다음과 같이 각 매질층의 파동벡터 차의  $z$ -성분들로 이루어지는 Fresnel 식으로 나타낼 수 있다:

$$r_{i,i+1} = \frac{k_{z,i} - k_{z,i+1}}{k_{z,i} + k_{z,i+1}} \quad (14)$$

이때, Fresnel 반사도( $R_F$ )로 불리는 반사도(reflectivity)  $R$ 은 아래와 같이 반사율과 그 복소수의

곱으로 나타낼 수 있다 :

$$R(=R_F) = r_{i,i+1} \cdot r_{i,i+1}^* \quad (15)$$

### 3. 반사도와 단층 및 다층 고분자박막<sup>1-3</sup>

우선 단층 및 다층구조의 고분자 박막을 살펴보기에 앞서서 위에서 일부 언급한 바 있는 반사도를 좀 더 구체적으로 살펴보고자 한다. 그림 1에서 반사도  $R$ 은 아래와 같이 반사된 광의 세기( $I_R$ )와 입사된 광의 세기( $I_0$ )의 비로 나타낼 수 있으며, 또한 투과도  $T$ 는 투과된 광의 세기( $I_T$ )와 입사된 광의 세기의 비로 정의할 수 있다 :

$$R = I_R/I_0 \quad (16)$$

$$T = I_T/I_0 \quad (17)$$

$$1 = R + T \quad (18)$$

만약,  $z$ -축 방향으로 전자밀도 또는 중성자 산란길이 밀도의 변화가 있다면, 이때  $z$ -성분의 파동함수  $\Psi(z)$ 만을 고려할 수 있다. 그리고, 파동이 연속적이고 계면의 깊이를 따라 점차적으로 매끄럽게 변화한다면 계면에서 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\Psi(z) = \partial\Psi(z)/\partial z \quad (19)$$

여기에서,

$$\Psi(z) = \exp(izk_z) \quad (20)$$

이때, 매질 0내에서 파동의  $z$ -방향의 총진폭은 입사파와 반사파의 함수들의 합으로, 그리고 매질 1에서  $z$ -방향의 총파동진폭은 투과파의 함수로 각각 나타낼 수 있다 :

$$\Psi(z, 0) = \exp(izk_{z,0}) + R^{1/2} \exp(-izk_{z,0}) \quad (21)$$

$$\Psi(z, 1) = T^{1/2} \exp(-izk_{z,1}) \quad (22)$$

이들 파동진폭함수들이 계면에서 식 (19)를 만족하는 해를  $R$ 에 대하여 구하면 다음과 같다 :

$$R = \left| \frac{k_{z,0} - k_{z,1}}{k_{z,0} + k_{z,1}} \right|^2 \quad (23)$$

여기에서 파동벡터 차  $k_{z,i}$ 는 식 (12)와 식 (13)에 나

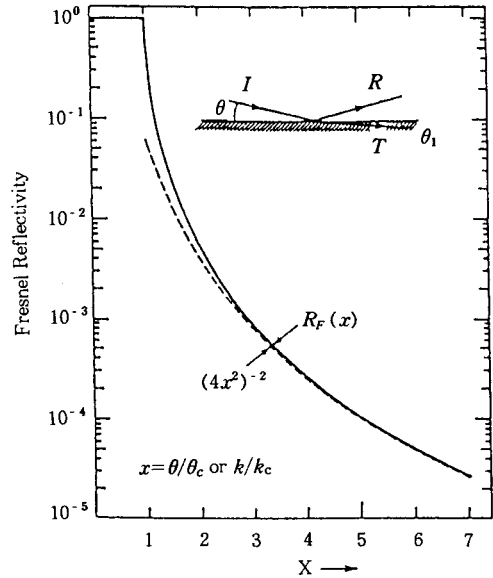


그림 3. The geometry of reflection and refraction is shown in the inset. The solid line shows  $R_F(x)$  versus  $x=\theta/\theta_c$  whereas the dashed line represents the approximation  $(4x^2)^{-2}$  valid for  $x \gg 1$ .<sup>2</sup>

타난 바와 같이 파동수( $2\pi/\lambda$ )의 함수이고,  $2\pi/\lambda=2\pi m \nu/h(h, \text{Planck 상수})$  관계식으로부터  $\nu_1/\nu_2=n_1/n_2$ 의 관계를 얻을 수 있으므로 식 (23)을 다음 식과 같은 변형된 형태로 나타낼 수 있다 :

$$R = \left| \frac{n_0 \sin \theta - n_1 \sin \theta_1}{n_0 \sin \theta + n_1 \sin \theta_1} \right|^2 \quad (24)$$

식 (24)와 식 (1)~(4)으로부터 반사도  $R$ 은 파장  $\lambda$ 와 입사각  $\theta$ 의 함수임을 알 수 있듯이, 반사도는 파장과 입사각의 변화에 따라 변한다. 그림 3은 sharp한 계면에서 일어나는 Fresnel 반사도( $R_F$ )의 입사각에 따른 변화를 나타낸 것으로 임계각 이하에서는 전반사( $R_F=1$ )를 하고, 임계각보다 큰 영역에서는 입사각이 커짐에 따라 반사도가 감소한다.

특히, 매질 0이 진공 또는 공기라면 입사각이 임계각보다 훨씬 큰 영역에서 매질 0의 굴절율과 매질 1에서의 굴절각은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$n_0 \cong 1 \quad (24)$$

$$\sin \theta_0 \cong \sin \theta_1 \quad (25)$$

그러므로, 식 (24)는 다시 아래와 같이 쓸 수 있다 :

$$R_F \cong \left( \frac{1 - n_1}{1 + n_1} \right)^2 \quad (26)$$

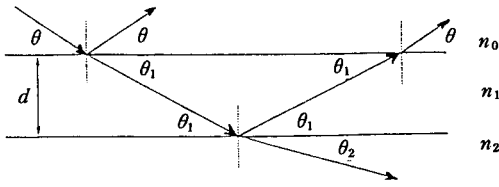


그림 4. The wave passes through a thin film of refractive index  $n_1$  and thickness  $d$  between two media of refractive indices  $n_0$  and  $n_2$ .

$$\cong \left( \frac{1 - n_1}{2} \right)^2 \quad (27)$$

식 (1), (2), (4) 및 (12)들로부터 굴절률  $n_1$ 을 다음과 같이 파동벡터 차의 함수로 나타낼 수 있다:

$$n_1 \cong 1 - \frac{2\pi \rho^s}{k_{z,0}^2} \quad (28)$$

그러므로, 식 (27)은 다음과 같이 파동벡터 차의 함수이다.

$$R_F \cong \left( \frac{2\pi \rho^s}{k_{z,0}^2} \right)^2 \quad (29)$$

즉, 그림 3에 나타난 바와 같이 계면이 sharp한 경우에 Fresnel 반사도는 입사각(즉,  $k_{z,0}$ )의 증가에 따라  $k_{z,0}^4$ 의 함수로 감소한다.

위에서 살펴본 Fresnel 반사도는 단층 및 다층의 고분자 박막에 확대 적용할 수 있다. 우선 먼저 그림 4에 나타난 바와 같이 기질에 코팅된 단층의 고분자 박막으로부터의 반사도를 살펴보고자 한다. 이 경우, 굴절률이 다른 세 가지의 매질층으로 구성되어 있고, 두 가지 다른 계면이 존재하며, 고분자 박막층의 두께가  $d$ 이다. 이 때에도 각 계면에서 식 (19)를 만족하는  $z$ -성분의 파동함수들로부터 반사도를 구할 수 있다. 그 결과로서 반사도  $R$ 은 아래와 같이 나타낼 수 있다:

$$R = \left| \frac{r_{0,1} + r_{1,2} \exp(2i d k_{z,1})}{1 + r_{0,1} r_{1,2} \exp(2i d k_{z,1})} \right|^2 \quad (30)$$

$$= \frac{r_{0,1}^2 + r_{1,2}^2 + 2r_{0,1} r_{1,2} \cos(2 d k_{z,1})}{1 + r_{0,1}^2 r_{1,2}^2 + 2r_{0,1} r_{1,2} \cos(2 d k_{z,1})} \quad (31)$$

그러므로, 반사율  $\gamma$ 은

$$\gamma = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} \exp(2i d k_{z,1})}{1 + r_{0,1} r_{1,2} \exp(2i d k_{z,1})} \quad (32)$$

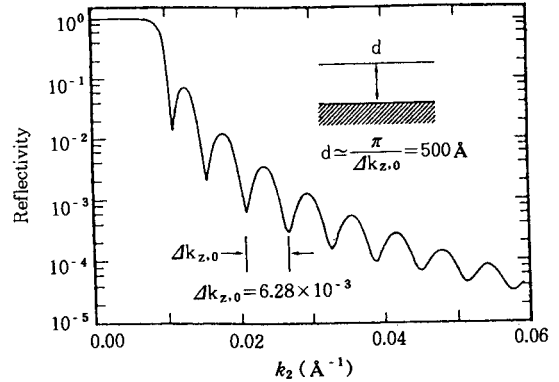


그림 5. Calculated neutron reflectivity profile from a flat film of a deuterated polystyrene(PS-d) with a thickness of 500 Å on a flat silicon wafer.

이며, 여기에서  $r_{i,i+1}$ 은 위에서 일반화된 식 (14)로 나타낸 바와 같이 각 계면에서의 반사율이다. 식 (14)는 다시 각 매질층의 굴절률과 입사각 및 굴절각의 함수로 나타내는 다음식으로 표현할 수 있다.:

$$r_{i,i+1} = \frac{n_i \sin \theta_i - n_{i+1} \sin \theta_{i+1}}{n_i \sin \theta_i + n_{i+1} \sin \theta_{i+1}} \quad (33)$$

또한, ' $d k_{z,1}$ '을 굴절률과 입사각의 함수로 다시 풀어서 다음과 같이 나타낼 수 있다:

$$d k_{z,1} = \frac{2\pi n_1 d \sin \theta}{\lambda} \quad (34)$$

식 (30) 또는 식 (31)을 이용하여 반사도를 계산한 예를 그림 5에 나타내었다. 즉, 실리콘 웨이퍼 기질에 코팅된 두께 500 Å의 폴리스티렌 박막에 대하여 sharp한 계면을 가정하고 Fresnel 반사도를 파동벡터 차의 변화에 따라 계산한 것이다. 그림 5에서 보여준 것처럼 반사도는 파동벡터 차가 증가함에 따라 모듈레이션을 하며 감소한다. 이 모듈레이션의 반복 폭으로부터 아래식을 이용하여 역으로 박막 두께 ( $d$ )를 산출할 수 있기 때문에, 실험적으로 얻은 반사도-파동벡터 차 커브의 모듈레이션으로부터 박막 두께를 얻는 것이 일반적이다:

$$d = \frac{\pi}{\Delta k_{z,1}} \quad (35)$$

$$\cong \frac{\pi}{\Delta k_{z,0}} \quad (36)$$

지금까지 살펴본 기질에 코팅된 고분자 단층막에 이어서, 그림 6에 나타난 바와 같이 다층 구조의 고분자 박막으로부터의 반사도를 알아보고자 한다.

( $n-1$ )번째와  $n$ 번째의 계면에서 일어나는 반사율  $\gamma_{n-1,n}$

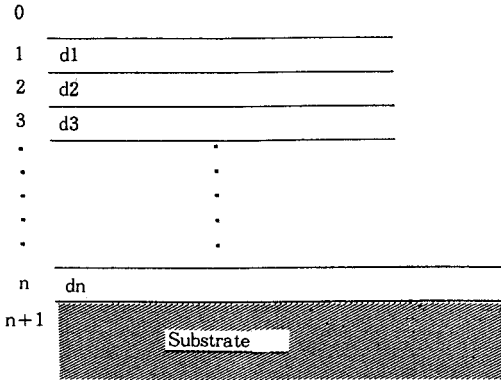


그림 6. A multilayer thin film structure on a substrate.<sup>3</sup>

은 식 (32)으로부터 다음과 같이 쓸 수 있다 :

$$\gamma_{n-1,n} = \frac{r_{n-1,n} + r_{n,n+1} \exp(2i d_n k_{z,n})}{1 + r_{n-1,n} + r_{n,n+1} \exp(2i d_n k_{z,n})} \quad (37)$$

여기에서  $r_{i,i+1}$ 은 두 매질이 이루는 계면에서의 반사율로서 일반화된 식 (14) 또는 식 (33)으로 표현된다.

(n-2)번째와 (n-1)번째의 계면에서 일어나는 반사율  $\gamma_{n-2,n-1}$ 은 위에서와 같은 방식으로 다음과 같이 유도될 수 있다 :

$$\gamma_{n-2,n-1} = \frac{r_{n-2,n-1} + r_{n-1,n} \exp(2i d_{n-1} k_{z,n-1})}{1 + r_{n-2,n-1} + r_{n-1,n} \exp(2i d_{n-1} k_{z,n-1})} \quad (38)$$

같은 방법으로 진공 또는 공기와 계면을 이루는 첫번째 층에서 일어나는 반사율  $\gamma_{0,1}$ 을 유도할 수 있으며 그 결과는 다음과 같다 :

$$\gamma_{0,1} = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} \exp(2i d_1 k_{z,1})}{1 + r_{0,1} + r_{1,2} \exp(2i d_1 k_{z,1})} \quad (39)$$

그러므로, 다층구조 고분자 박막으로부터의 반사도는

$$R = \gamma_{0,1} \cdot \gamma_{0,1}^* \quad (40)$$

$$= \left| \frac{r_{0,1} + r_{1,2} \exp(2i d_1 k_{z,1})}{1 + r_{0,1} + r_{1,2} \exp(2i d_1 k_{z,1})} \right|^2 \quad (41)$$

로 나타낼 수 있다. 이 식은 다층구조의 첫번째 층으로부터의 반사도를 나타내는 것이므로 실제로 위에서 이미 살펴본 고분자 단층으로의 반사도를 나타내는 식 (30)과 동일하다. 즉, 식 (30) 또는 식 (41)은 단층을 포함하는 다층구조 박막의 반사도에 대한 일반식이다.

#### 4. 반사도에 미치는 두께와 표면조도의 영향<sup>1-3</sup>

그림 3에 보여준 바와 같이 계면이 sharp한 경우에 반사도는 입사각 (즉,  $k_{z,0}$ )의 증가에 따라  $k_{z,0}^4$ 의 함수로 감소하며, 또한 그림 5에 나타난 바와 같이 일정 두께의 고분자 박막이 공기와 sharp한 계면을 이루는 경우에 반사도는 박막 두께에 따른 모듈레이션을 하며  $k_{z,0}^4$ 의 함수로 감소한다.

그러나, 계면이 sharp하지 않고 거칠거나 diffuse된 경우의 반사도-입사각 커브는 Fresnel 반사도-입사각 커브로부터 크게 벗어나는 현상을 보이게 된다. 그러므로, 계면 거칠음이나 diffuse된 계면은 z-방향으로 깊이 따른 전자밀도 (또는 중성자 산란길이 밀도)의 변화에 의한 것이므로 거칠고 diffuse된 계면의 반사도 커브로부터 계면 거칠음, 즉 계면 조도의 영향과 diffuse된 계면의 영향을 각기 정량화하기는 매우 어렵다. 또한, 반사도는 고분자 시편내에 조성의 변화에도 민감하게 영향을 받는다. 이러한 특성들 때문에, 반사도를 측정함으로써 고분자 박막의 구조, 표면 및 계면을 분석할 수 있다. 지금까지 알아본 영향 인자들 외에도, 반사도는 X-선이나 중성자의 파장 broadness는 물론, 측정장치의 입사각 및 반사각의 분해능에도 영향을 받기 때문에 양질의 반사도를 실험적으로 얻기 위해서는 단파장의 X-선 또는 중성자와 고분해능의 반사 측정장치가 필요하다.

그림 7은 PMMA 막의 반사도로서 입사각 분해능, 두께 및 표면조도의 영향을 나타낸 것이다. (a)는 표면조도가 0 (즉, sharp한 계면)이고 고분해능일때의 반사도 프로파일이다. (b)는 입사각 분해능에 따른 반사도의 변화를 보여주는 것으로 분해능이 떨어짐에 따라 임계각 및 커브의 형태가 변한다. (c)에서는 표면조도가 커짐에 따라 반사도는 상대적으로 더 급하게 감소함을 보여준다. (d)는 고분자 막의 두께가 증가할수록 반사도에 나타나는 모듈레이션의 반복 폭이 감소함을 보여주고 있고, (e)는 입사각 분해능이 저하됨에 따라 각 반사도 모듈레이션의 골이 상대적으로 높아짐을 보여주고 있다. 그러나, (f)는 표면조도가 증가함에 따라 각 모듈레이션의 골이 상대적으로 깊어지는 현상을 보여주고 있다.

일반적으로, 고분자 박막의 표면이 평탄하지 않고 어떤 조도로 거칠다면, 그 거친 정도를 나타내는 적절한 함수로 전자밀도 또는 중성자 산란길이 밀도  $\rho$ 를 조정하여, 그리고 입사각 분해능이 충분하지 않다면 이에 대한 적절한 함수를 이용하여 입사각을 조정하여 측정된 반사도를 분석함으로써 박막의 표면구조에 대한 정보를 얻는다. 일례로, 고분자 막의 표면조도, 즉 전자밀도 또는 중성자 산란길이 밀도 변화를 나타내는 함수가 Gaussian function이라면, 반사도를 나타내는 식 (29)는 다음과 같이 변형된 형태로 쓸 수 있다 :

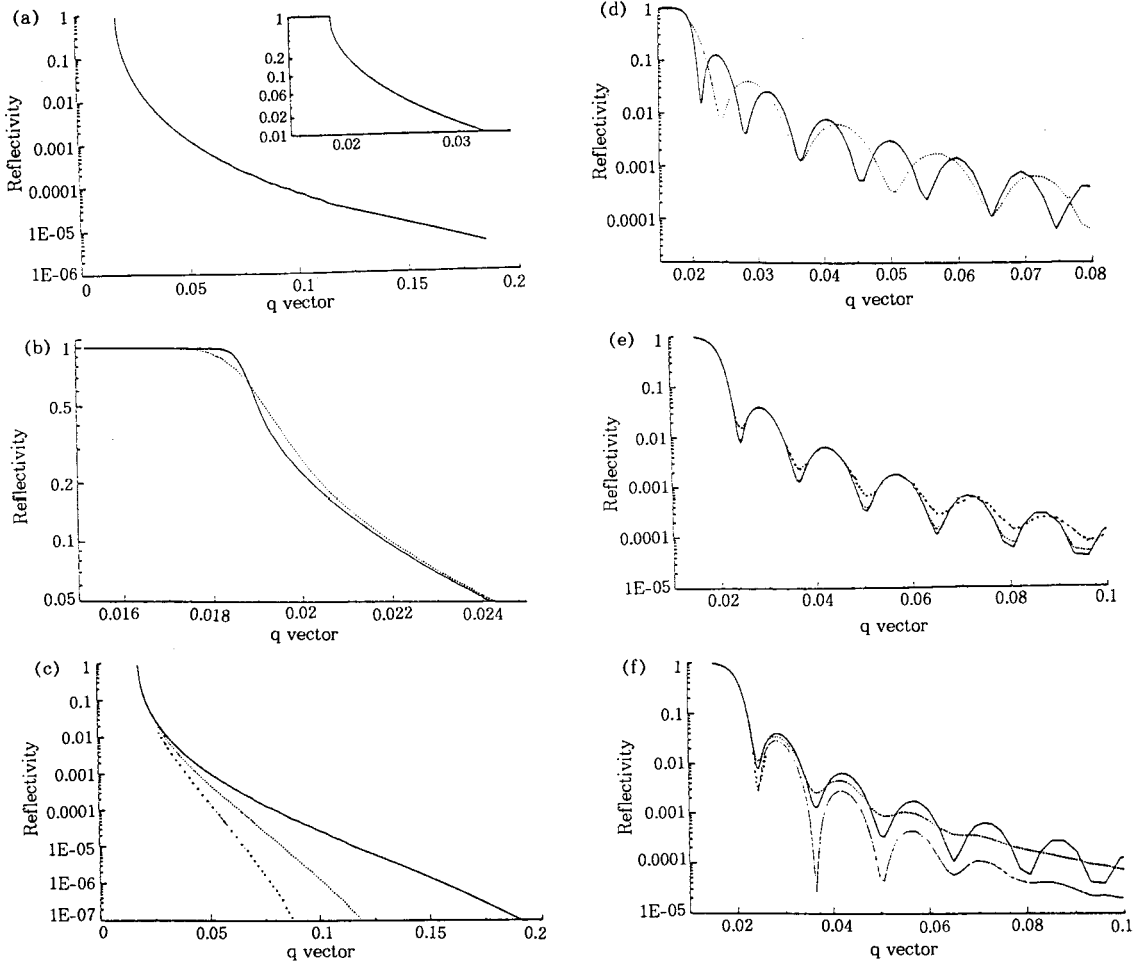


그림 7. Calculated reflectivity profiles from the following surfaces.<sup>1</sup> (a) Flat surface of deuterated poly(methyl methacrylate) (PMMA-d) infinite resolution, (b) Effect of finite resolution on (a) : (—),  $\Delta\theta/\theta=3\%$  ; (---),  $\Delta\theta/\theta=8\%$ , (c) Effect of surface roughness on (a) : (—),  $\sigma=10\text{ \AA}$  ; (---),  $20\text{ \AA}$  ; (· · · · ·),  $30\text{ \AA}$ , (d) A thin film of thickness  $400\text{ \AA}$  (---),  $600\text{ \AA}$  (—) of PMMA-d superimposed on a quartz substrate, (e) The effect of resolution on reflection from a thin film : (—),  $\Delta\theta/\theta=0$  ; (---)  $\Delta\theta/\theta=3\%$  ; (· · · · ·),  $\Delta\theta/\theta=8\%$ , (f) The effect on rough surface on the reflection from a thin film : (—),  $\sigma_{01}=\sigma_{12}=0$  ; (---),  $\sigma_{01}=\sigma_{12}=30\text{ \AA}$  ; (· · · · ·),  $\sigma_{01}=30\text{ \AA}$ ,  $\sigma_{12}=0$ .

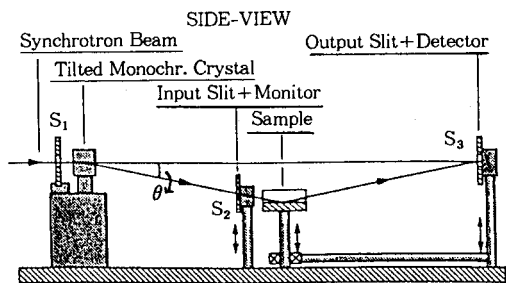


그림 8. A schematic diagram of X-ray reflection measurement set-up with synchrotron radiation sources.<sup>2</sup>

$$R \cong \left( \frac{2\pi}{k_{z,0}} \right)^2 (\Delta\rho^s)^2 \exp(-k_{z,0}^2 \sigma^2) \quad (42)$$

여기에서  $\sigma$ 는 표면조도이고,  $\Delta\rho^s$ 는 계면을 이루고 매질층간의 전자밀도 또는 중성자 산란길이 밀도 차이이다 :

$$\Delta\rho^s = \rho_0^s - \rho^s \quad (43)$$

### 5. 반사도 측정장치<sup>2,3</sup>

일반적인 방사광 X-선 반사도 측정장치의 예를 그림 8에, 중성자 반사도 측정장치의 예를 그림 9에 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 방사광 또는 중성자를 콜리메이터(collimator)를 이용하여 빔의 크기 및 평행성을 조절하고 규소결정, 흑연 등과 같은 것(monochromator)을

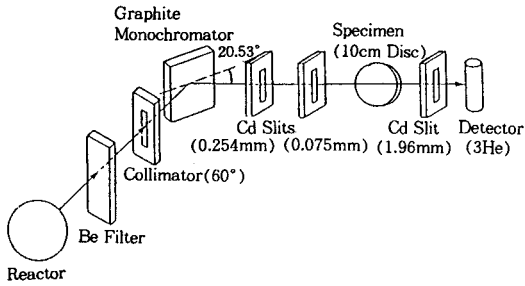


그림 9. A schematic diagram of neutron reflection measurement set-up.<sup>3</sup>

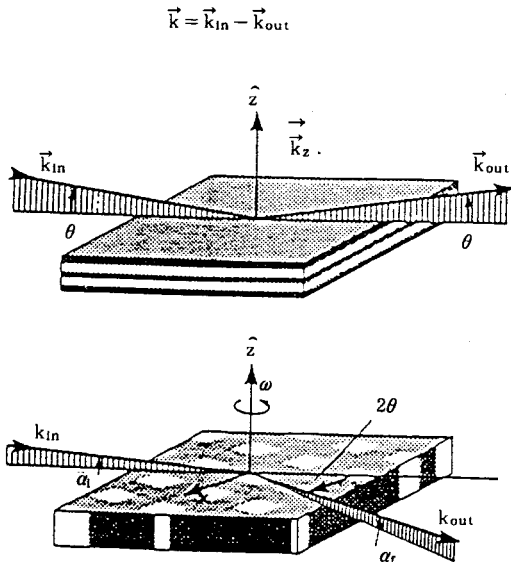


그림 10. (top)Specular reflection measures the density variation across the surface. (bottom)Grazing incidence reflection measures the structure within the surface plane.<sup>2</sup>

이용하여 단색광으로 만들고 슬릿 등을 사용하여 입사각의 분해능을 높이는 한편, 고분자 시편을 반사-모드로, 그리고 입사각을 상하로 조절할 수 있음은 물론 병형상태에서 회전을 할 수 있는 시료대와 시료대의 입사각 변화에 따른 반사각의 변화를 수용할 수 있는 검지기 및 반사각의 분해능을 높이는 슬릿 등으로 구성되어 있다.

측정실험은 그림 10에 나타난 바와 같이 실험 목적에 따라 세 가지 다른 모드로 수행할 수 있다. 즉, 한 가지 방법은 반사도 측정의 가장 일반화된 방법으로서 시편을 특정 회전각에 고정시키고 입사각을 변화시키며 반사도를 측정하는 것으로서, 주로 표면으로부터의 깊이 따른 전자밀도 혹은 중성자 산란길이 밀도의 변화 등을 분석하는데 많이 이용된다. 다른 한 가지 방법은 입사각을 일정한 각으로 고정시키고 시편을 회전시키면서 반사도를 측정하는 것으로, 고분자 막의 표면구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 마지막 세번째 방법은 첫번째와 두번째

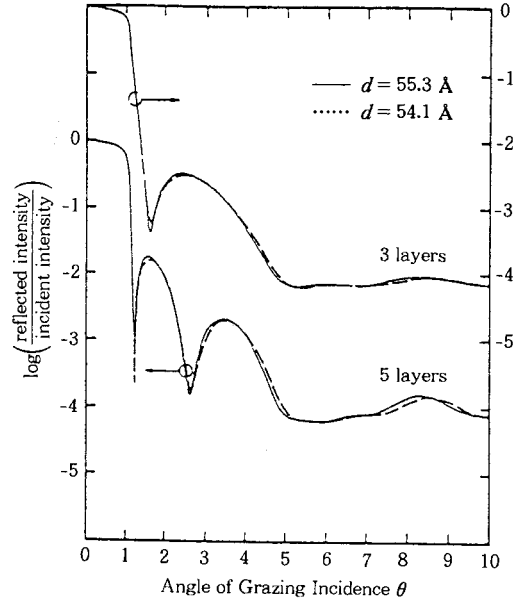


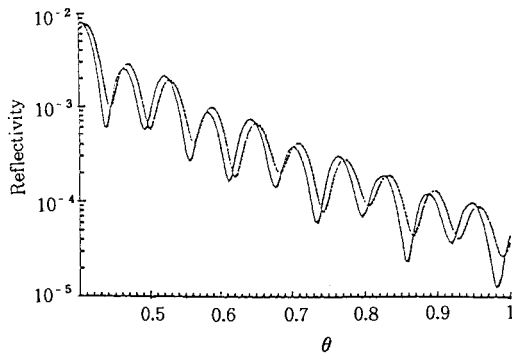
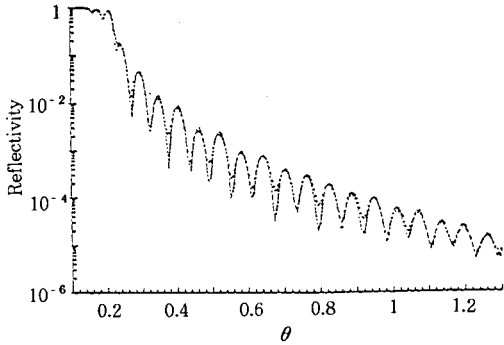
그림 11. Calculated reflectivity profiles for three and five layers of cadmium arachidate for a wavelength of  $\lambda = 7.95 \text{ \AA}$ .<sup>4</sup>

방법의 혼합 방법으로 입사각과 회전각을 변화시키며 반사도를 측정하여 분석하는 것으로서, 시간이 더 걸리기는 하지만 표면구조에 대한 가장 많은 정보를 얻을 수 있다.

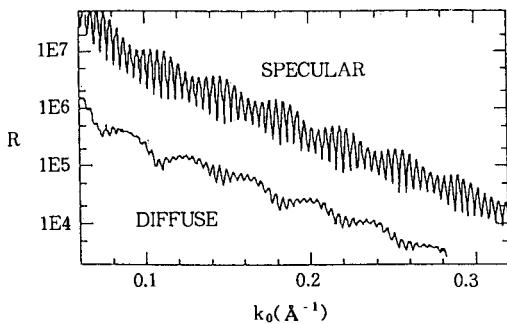
## 6. 반사도 측정 분석의 응용 예<sup>1-7</sup>

여기에서는 방사광 X-선과 중성자 반사도의 몇 가지 응용 예들을 살펴보고자 한다. 그림 11은 cadmium arachidate 분자막의 다층구조에 대한 것으로 분자층의 갯수가 늘어남에 따른 X-선 반사도 커브의 변화를 나타낸 것이다. 즉, 반사도 측정을 이용한 다층 구조 박막의 분자층의 두께 및 갯수를 분석하는 한 예이다. 그림 12는 계면을 이루고 있는 PS와 PBrS 박막에 대한 X-선 반사도 커브로서 두 층간의 고분자 사슬의 확산이 일어나기 전과 후의 반사도 커브들을 서로 비교 분석함으로써 계면을 통한 분자 섞임현상을 연구한 것이다. 그림 13은 중성자 반사도 커브로서 PS와 PMMA 박막이 서로 계면을 이룰 때 형성된 계면구조에 대한 정보를 알려주고 있다. 그림 14는 170 °C에 72시간 열처리한 P(S-b-d-MMA) 블록 공중합체 박막의 중성자 반사도 커브를 나타낸 것으로 상분리로 형성된 PS와 PMMA 성분층 및 계면 특성에 대한 정보를 알려주고 있다.

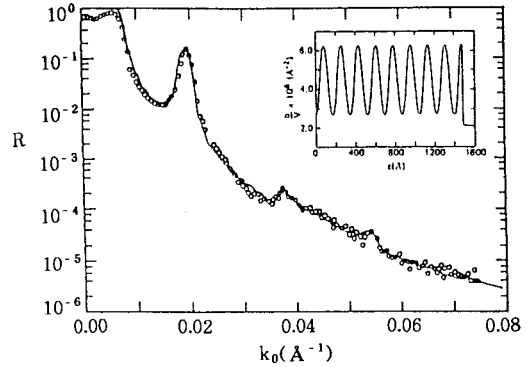
그림 15는 상전이온도 근처에서의 네마틱 액정분자 박막의 X-선 반사도를 나타낸 것으로, 상전이온도에 근접함에 따라 박막 표면에는 스팅택 구조의 형성 및 이들의 배향 현상이 뚜렷하게 나타나는 반면에, 상전이온도에서



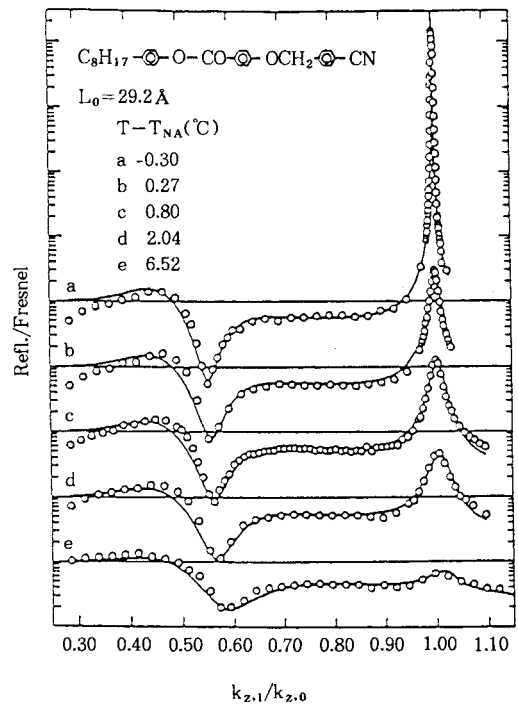
**그림 12.** (top) Measured X-ray reflectivity profiles of a polystyrene (PS)/poly(bromostyrene) (PBrS) bilayers on a glass slide as compared to a model fit: solid line, experimental data; dashed line, model fitted data.<sup>5</sup> The layer thickness was 40 nm for PS and 31 nm for PBrS. The surface roughness was 1.0 nm for PS and 0.7 nm for glass slide. The interface broadening was 1.0 nm. The wavelength of radiation source was 1.541 Å. (bottom) Measured X-ray reflectivity profiles of a PS/PBrS bilayer before (solid line) and after annealing at 136 °C for 180 min (dashed line).



**그림 13.** Specular and non-specular (diffuse) reflectivity scans from a 7.5 PS/PMMA bilayer film with 8.5 integral layer islands.<sup>6</sup> The top curve is showing the average film thickness and the beating between the 2 discrete thicknesses. In the bottom curve, the long wavelength phase shifted oscillation is due to steps of integral height, while the weaker rapid oscillation is due to the conformality of the roughness of the top of the polymer film with a roughness of substrate at very long wavelengths.



**그림 14.** Neutron reflectivity profile of a poly(styrene-b-deuterated methacrylate) [P(S-b-d-MMA)] diblock copolymer film annealed on a silicon wafer for 72 hrs at 170 °C where the total copolymer molecular weight is ca. 30 k  $\bar{M}_w$ .<sup>7</sup> The points are the measured reflectivity profiles, whereas the solid line is the calculated reflectivity profile using the scattering length density profile shown in the inset.



**그림 15.** X-ray reflectivity data of a liquid crystal molecule at various temperatures:  $T$ , the measurement temperature;  $T_{NA}$ , phase transition temperature.<sup>2</sup> The reflectivity data showing structure around  $k_{z,1}/k_{z,0} = 1$  and 0.5 correspond to the smectic layering irrespective of molecular orientation and polarized smectic layering, respectively.

네마틱상으로 이동할수록 스멕틱 구조 형성은 점차적으로 사라지고 있음을 보여주고 있다. **그림 16**의 왼쪽 그



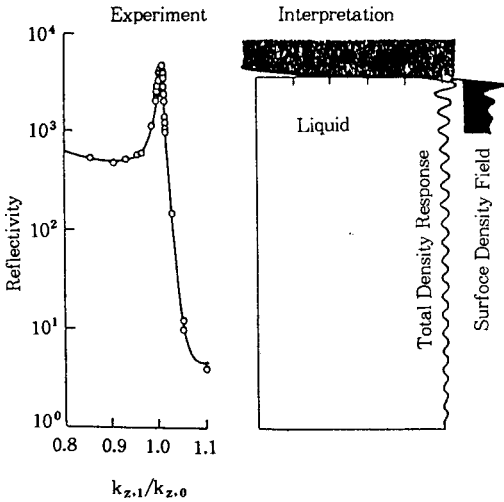


그림 16. X-ray reflectivity profile 80CB liquid crystal molecule in the nematic phase (left) and the corresponding density profile (right).<sup>2</sup> This is considered as the response in the nematic phase to smectic layering imposed by the first top layers.

림은 상전이온도 근처의 80CB 액정분자의 반사도 커브로서 표면에서의 스멕틱 구조가 표면에 형성되었음을 나타내고 있으며, 오른쪽 그림은 이 액정분자 박막의 전자 밀도 분포를 모식도로 나타낸 것이다.

이상에서 살펴본 바와 같이 X-선과 중성자 반사법을 이용하여 고분자 박막의 구조, 표면 및 계면 특성은 물론 구조, 표면 및 계면의 생성과 붕괴의 메커니즘을 연구할 수 있다.

### 참 고 문 헌

1. W. Schommers and P. V. Blanckenhagen, eds., "Structure and Dynamics of Surface II : Phenomena, Models, and Methods", chapter 5, Springer-Verlag, New York, 1987.
2. J. S. Higgins and H. C. Benoit, "Polymers and Neutron Scattering", chapter 10, Oxford Science, Oxford, 1994.
3. 한국방사광이용자협의회 SAXS 전문위원회, Proceeding of "Small Angle X-Ray Scattering Working Group Tutorial Course", 포항가속기연구소, 포항, 1995.
4. W. Jark, G. Comelli, T. P. Russell, and J. Stohr, *Thin Solid Films*, **170**, 309 (1989).
5. M. Stamm, G. Reiter, S. Huttenbach, and M. Foster, *Polymer Preprints*, **31(2)**, 73 (1990).
6. E. B. Sirota, G. L. Hughes, and S. K. Sinha, *Polymer Preprints*, **31(2)**, 81 (1990).
7. S. K. Satija, C. F. Majkrzak, S. H. Anastasiadis, and T. P. Russell, *Polymer Preprints*, **31(2)**, 104 (1990).