

POSS를 함유한 PMMA 박막의 유리전이온도 및 등온 물리적 시효

진실로 · 이종근[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2012년 1월 11일 접수, 2012년 2월 1일 수정, 2012년 2월 17일 채택)

Glass Transition Temperature and Isothermal Physical Aging of PMMA Thin Films Incorporated with POSS

Silo Jin and Jong Keun Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
#1 Yangho-dong, Gumi-City, Gyungbuk 730-701, Korea

(Received January 11, 2012; Revised February 1, 2012; Accepted February 17, 2012)

초록: 순수 PMMA와 methacryl-polyhedral oligomeric silsesquioxane(Ma-POSS)를 5 wt% 첨가한 PMMA를 박막 (~650 nm)과 초박막(~50 nm)으로 제조하였으며, 유리전이온도(T_g)와 등온 물리적 시효에 미치는 박막의 두께에 미치는 POSS의 첨가 효과를 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 조사하였다. 초박막화와 Ma-POSS의 첨가로 인해 T_g 감소가 관찰되었다. 또한 등온 물리적 시효에 의한 엔탈피 완화값(ΔH_{Relax})도 초박막화 Ma-POSS를 첨가하였을 때 감소하였다. 시효시간에 따른 ΔH_{Relax} 데이터에 KWW(Kohlrausch-Williams-Watts)식을 적용하여 최대 엔탈피(ΔH_{∞}), 이완시간(τ) 그리고 이완시간의 분포상수(β)를 결정하였으며 이를 비교 분석하였다.

Abstract: Thin (~650 nm) and ultrathin (~50 nm) films of neat PMMA and PMMA containing 5 wt% of methacryl-polyhedral oligomeric silsesquioxane were prepared in this work. The effects of film thickness and POSS on glass transition temperature (T_g) and isothermal physical aging were investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC). T_g depression was observed as film thickness was decreased and Ma-POSS molecules were incorporated. Enthalpy relaxation (ΔH_{Relax}) due to the isothermal physical aging was reduced by ultra-thin film thickness and the addition of Ma-POSS. KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) equation was used to fit ΔH_{Relax} vs. aging time data providing the fitting parameters; maximum enthalpy recovery (ΔH_{∞}), relaxation time (τ) and non-exponentiality parameter (β).

Keywords: PMMA, thin film, POSS, glass transition temperature, isothermal physical aging.

서 론

최근 고분자 박막은 보호코팅, 광학코팅, 절연층, 나노리소그래피 공정 등 여러 산업분야에서 널리 사용되고 있으며 나노기술이 발전함에 따라 사용되는 박막의 두께가 점차 감소하고 있다. 박막의 두께가 감소함에 따라 무정형 고분자 물질에서 중요한 유리전이온도(T_g)가 변화하는 것으로 알려져 있으며,¹⁻¹⁶ 이와 관련된 연구가 freestanding 상태 혹은 기질(substrate)에 코팅된 상태(supported film)에서 spectroscopic ellipsometry,¹⁻⁷ X-ray reflectivity,⁸ Brillouin scattering,⁹ differential scanning calorimetry^{10,11} 등을 사용하여 지속적으로 진행되고 있다. Freestanding polystyrene (PS, $M_w=767000$) 박막의 경우 두께 변화에 따른 T_g 를 측정된 결과 박막의 두께

가 약 70 nm 이하에서 T_g 가 감소하기 시작하여 약 30 nm에서는 70 °C의 T_g 감소를 보였고,^{2,6} freestanding PMMA 박막의 경우도 100 nm 이하의 두께에서 T_g 가 감소하기 시작하여 약 30 nm 두께에서 20 °C 정도 T_g 가 감소한다는 보고가 있다.⁷ 이와 같은 T_g 감소는 열경화성 수지에서도 관찰되는데 에폭시 수지 박막에서 두께가 40 nm로 감소하면서 약 15 °C의 T_g 감소를 보였다.¹¹ 이러한 박막화에 따른 T_g 감소에 대한 설명으로 박막의 밀도감소,¹¹ 사슬 얽힘의 감소,¹² 표면층으로 사슬 말단의 이동,^{13,14} 그리고 표면층의 사슬유동성 증가^{15,16} 등이 보고되어 있다.

고분자 박막에 대한 유리전이 뿐만 아니라 물리적 시효(physical aging)에 기인한 구조적 완화(structural relaxation)에 대한 연구도 많이 진행되고 있다.¹⁷⁻²¹ 물리적 시효는 T_g 이하의 온도에서 열역학적 비평형 상태로 존재하는 무정형 고분자가 시간이 경과함에 따라 부피(volume), 엔탈피(enthalpy),

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jklee@kumoh.ac.kr

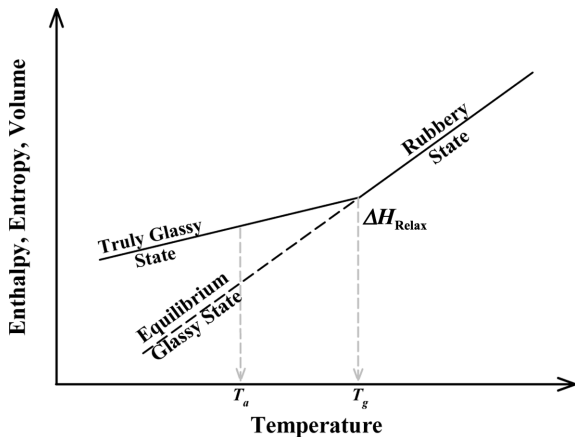


Figure 1. Schematic of physical aging process.

엔트로피(entropy)가 평형 상태로 접근하는 현상이다(Figure 1 참조). 고분자 사슬의 유동성(chain mobility)과 밀접한 관련이 있는 물리적 시효는 전기적, 광학적, 열적/기계적 성질에 영향을 미치는 것으로 잘 알려져 있다.²² 물리적 시효의 진행은 나노구속(nanoconfinement)의 형상과 물질의 종류에 따라 가속되거나 지체된다.¹⁹⁻²³ 나노크기의 기공(nanopore)에 낮은 분자량을 갖는 물질을 넣어 물리적 시효를 관찰한 결과 시효가 가속되는 것이 관찰되었고,¹⁹ 실리카 기질에 코팅된 PMMA 박막의 경우는 PMMA의 에스터 그룹과 실리카 기질 표면의 하이드록시 그룹간의 인력에 의해 분자 유동성이 제한을 받게 되어 물리적 시효가 지체되는 것이 관찰되었다.²⁰ 또한 20 nm 두께의 PS 박막의 경우 시효온도가 $T_a = T_g - 71$ °C(여기서 T_g 는 두께가 두꺼운 필름상태의 시료에 대한 유리전이 온도임.) 일 때 시효속도는 벌크상태와 비슷하였지만, 보다 높은 시효온도인 $T_a = T_g - 10$ °C에서는 시효가 진행되지 않았다.²⁰ 이것은 앞서 언급하였던 바와 같이 박막화에 따라 T_g 가 감소하여 시효온도가 박막의 T_g 보다 높아 평형상태에 있기 때문이다. 또한 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)와 polysulfone에서는 박막의 두께가 감소하거나 시효온도가 증가함에 따라 시효속도가 증가하였다.^{23,24}

고분자 물질에 탄소나노튜브(CNT), 실리카, 알루미늄, POSS 등이 첨가된 나노복합체의 물리적 시효 연구도 많이 진행되고 있다.²⁵⁻³³ 에폭시에 POSS를 첨가한 경우 POSS가 평형상태로 접근하는 시간과 시효속도를 지체시킨다고 보고되었고,²⁵ 실리케이트(silicate)가 첨가된 경우 또한 시효속도를 지체시키고 시효에 의한 완화시간의 분포가 넓어진다고 하였다.^{26,27} 또한 PMMA와 PS에 POSS를 첨가하여 시효를 관찰한 결과 시효량의 감소가 관찰되었으며,^{28,29} SWNT와 아민(amine)기로 치환된 SWNT를 첨가한 경우 더 짧은 시효시간에 평형상태의 엔탈피에 도달하는 결과가 나타났다.³⁰ 이러한 나노물질의 첨가는 고분자 내 사슬의 운동성에 영향을 미치게 되고 대부분의 경우 분자의 운동성을 감소시키는 역할을 하는 것

으로 보고되어지고 있다. 앞서 언급한 바와 같이 박막화에 따른 T_g 변화와 벌크상태에서의 복합체에 대한 물리적 시효가 활발히 연구되고 있지만, 나노물질이 첨가된 나노복합체의 박막에 대한 연구는 거의 찾아볼 수 없다. 본 연구에서는 PMMA에 유무기 나노물질인 methacryl-polyhedral oligomeric silsesquioxane(Ma-POSS)을 첨가하여 박막을 제조하고, DSC를 사용하여 T_g 와 물리적 시효를 관찰하였다.

실 험

나노복합체 박막 제조. 본 실험에서는 고분자 물질로 분자량이 996000 g/mole인 PMMA(Sigma-Aldrich, USA)와 용매로 chloroform(Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였다. 또한 첨가제로 유무기 나노물질인 methacryl-polyhedral oligomeric silsesquioxane(Ma-POSS, Hybrid Plastics™, USA)을 사용하였으며 Ma-POSS의 화학적 구조는 Figure 2에 나타내었다.

박막은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저 순수 PMMA와 5 wt%의 POSS를 혼합한 PMMA를 chloroform으로 상온에서 3시간 동안 자석 교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 완전히 용해시켰다. POSS가 첨가된 것은 균일한 분산을 위해 초음파 분산기(Homogenizer, VCX750, Sonics & Materials, USA)를 이용하여 진폭 20%로 총 30초(pulse on = 3초, pulse off = 2초) 동안 처리하였다. 이때 용액의 농도는 0.25와 2 wt%로 하였다. 이와 같이 준비된 용액으로 스핀 코팅기(spin coater, SPIN12000D, MIDAS, Korea)를 이용하여 박막을 제조하였으며, 이때 코팅을 위한 기질(substrate)은 실리콘 웨이퍼($\phi=2$ -inch, n-type, Semi-Materials, Korea)를 사용하였고 초음파 세척기를 이용하여 10분간 표면을 세척한 다음 사용하였다. 세척된 실리콘 웨이퍼를 스핀 코팅기에 고정시키고 기질을 충분히 덮을 만큼 용액을 부어 1000 rpm으로 60초 동안 회전시켰다. 코팅된 박막은 잔류 용매와 잔류 응력을 제거하기 위해 한 시간 동안 140 °C로 유지된 진공오븐에서 열처리(annealing) 하였다.

박막의 두께 측정. 박막의 두께는 Alpha-Step(Alpha-Step IQ, KLA-Tencor, USA)을 이용하여 측정하였다. Alpha-Step은 탐침이 샘플의 표면을 가로질러 움직이면서 단차를 측정

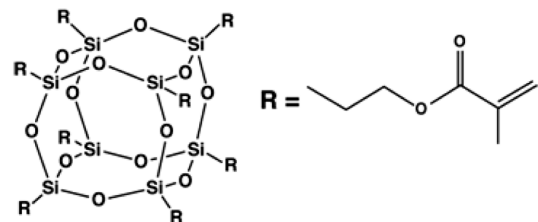


Figure 2. Molecular structure of Ma-POSS.

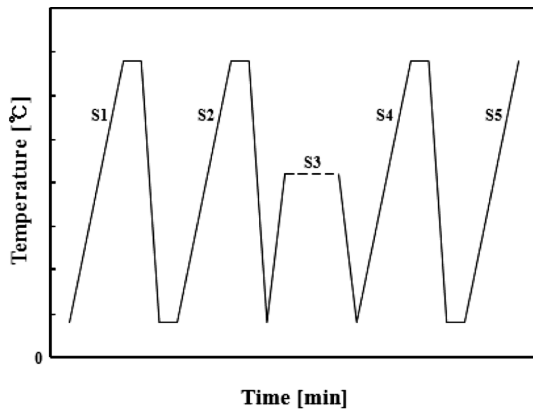


Figure 3. Time-temperature profile.

하는 원리로, 본 실험에서는 실리콘 웨이퍼에 코팅된 필름의 한 부분을 벗겨내어 필름과 벗겨낸 부분의 단차를 만들어 두께를 측정하였다. 본 연구에서 사용한 PMMA와 PMMA/Ma-POSS 용액의 농도인 0.25와 2 wt%에서 측정된 박막의 두께는 각각 47과 51 nm와 698과 626 nm로 측정되었다. 본 논문에서는 얇은 것을 초박막, 두꺼운 것을 박막으로 명명하였다.

시편 준비. 실리콘 웨이퍼에 코팅된 박막을 용이하게 떼어내기 위하여 다음과 같은 방법을 사용하였다. 박막의 경우 (698과 626 nm)는 2 조각, 초박막(47과 51 nm)의 경우는 8 조각으로 나누어지도록 Scotch tape를 코팅된 웨이퍼 위에 접착한 후, 이를 물에 담궈 박막과 기질 사이에 물이 침투하도록 하여 물의 높은 표면장력을 이용하여 기질로부터 박막을 분리하였다. 분리된 박막은 서로 겹쳐서 박막의 경우는 5~6 mg으로, 초박막은 약 3 mg의 시편을 준비하였다.

시차주사열량계 측정. 본 연구에서는 박막의 유리전이온도와 물리적 시효를 측정하기 위해 시차주사열분석기(DSC, different scanning calorimetry, 200F3 Mania®, Netzsch, Germany)를 사용하였으며, 이를 위하여 사용된 시간-온도 프로파일(time-temperature profile)을 Figure 3에 나타내었다. 이 프로파일은 먼저 시료의 열 이력(thermal history)을 제거하기 위해 PMMA의 T_g 위 약 50 °C에 해당하는 170 °C로 가열하여(S1) 10분 동안 유지하였으며, 이를 다시 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 반복하여 S2로부터 T_g 를 측정하였고, 이때 측정된 T_g 를 기초로 그 다음 시효구간(S3)을 위한 시효 온도(T_a)를 결정하였다. 본 실험에서는 T_a 를 $T_g - 15$ °C로 고정하였으며, 이는 본 연구실에서 수행한 이전 연구의 결과 이 온도 부근에서 등온 시효 효과가 가장 크게 나타났기 때문이다.³⁴ 그리고 등온 시효시간(t_a)은 10, 30, 60, 300, 720, 2880, 6480, 14400분으로 하였으며, 짧은 시효시간($t_a = 10, 30, 60$ 분)의 경우는 전 과정이 DSC 셀 내에서 이루어졌고, 긴 시효시간($t_a = 300, 720, 2880, 6480, 14400$ 분)의 경우에는 외부 건조오븐에서 시효(S3)를 진행하였다. 건조오븐에서 시효는

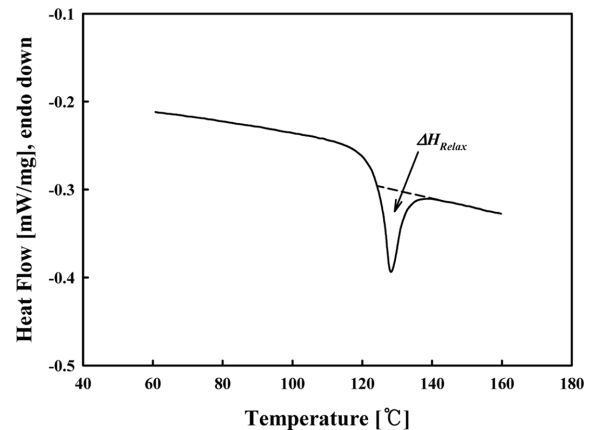


Figure 4. Determination of enthalpy relaxation value due to isothermal physical aging.

본 연구실에서 자체 제작한 셀 내에 시료를 넣은 후, 질소가스를 10분 동안 흘려보내 내부를 불활성 환경으로 만들고, 입구를 막아 그 환경을 유지시킨 상태로 건조오븐에 넣어 원하는 온도와 시간 동안 시효를 실시하였다. 시효가 완료된 후에 상온으로 냉각하고 이를 다시 가열하는 S4에서 Figure 4에서와 같은 흡열 피크가 얻어졌으며 그 면적으로 시효량 즉 ΔH_{Relax} 를 측정하였다. 그리고 S5로부터 T_g 를 한 번 더 측정하여 S2의 T_g 와 비교하였으며, 이는 이전 과정에서 발생할 수 있는 시료의 변화를 확인하기 위해서 이다.

결과 및 토론

유리전이온도. 두께의 효과: 앞서 설명한 바와 같이 박막이 일정 두께 이하로 감소하면 T_g 가 감소한다.¹⁻¹⁶ 본 연구에서는 순수 PMMA와 POSS를 첨가한 PMMA(PMMA/Ma-POSS)에 대하여 Figure 3에 있는 시간-온도 프로파일상의 S2에서 얻어진 DSC 곡선을 PMMA와 PMMA/Ma-POSS의 박막(698과 626 nm)과 초박막(47과 51 nm)에 대하여 Figure 5에 나타내었다. 이 그림에서 보이는 DSC 곡선상의 계단형(stepwise) 전이가 유리전이에 해당하며 순수 PMMA의 경우 박막에 비해 초박막에서 유리전이 영역이 낮은 온도로 이동하는 것을 알 수 있다. 그리고 PMMA/Ma-POSS의 경우도 PMMA와 동일한 현상을 볼 수 있다. Table 1에는 유리전이 영역의 시작온도, 중간온도, 최종온도에 각각 해당하는 $T_{g,onset}$, $T_{g,mid}$, $T_{g,end}$ 값과 유리전이가 나타나는 온도 구간에 해당하는 $\Delta T_g = T_{g,end} - T_{g,onset}$ 값을 수록하였다. $T_{g,mid}$ 값을 보면 PMMA의 경우 두께가 698에서 47 nm로 감소하면서 119.9에서 100.4 °C로 19.5 °C 감소하였으며, 이는 이전 연구 결과의 경향과 동일하다.⁷ PMMA/Ma-POSS에서 626에서 51 nm로 두께가 감소하면서 113.5에서 97.7 °C로 15.8 °C가 낮아졌다. $T_{g,onset}$ 과 $T_{g,end}$ 에서도 유사한 변화 추이가 나타난다. 이러한 초

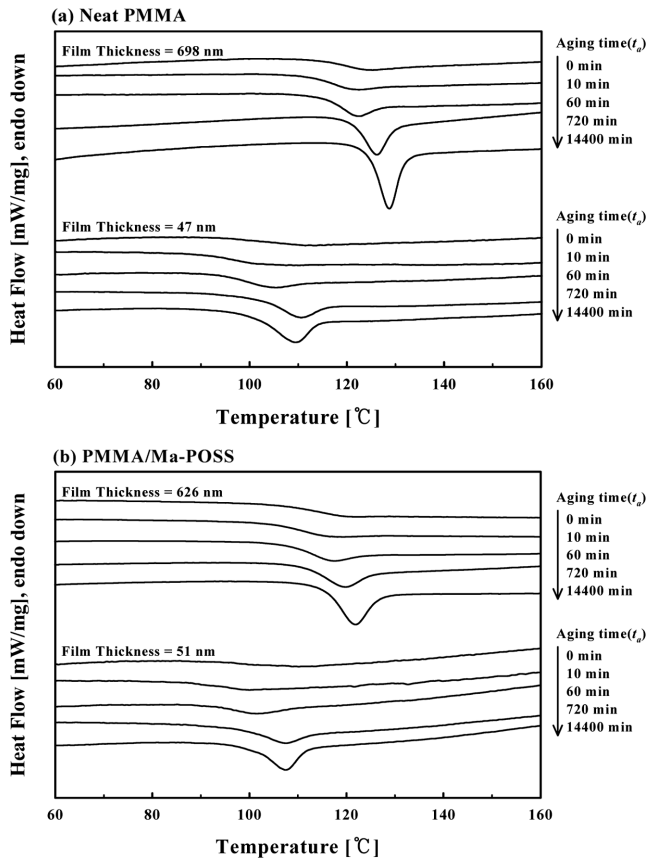


Figure 5. DSC curves after isothermal physical aging for different aging times at $T_{\text{aging}} = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$; (a) Neat PMMA; (b) PMMA/Ma-POSS.

박막에서 나타나는 T_g 감소는 전체 시료 중에 사슬의 이동성 (chain mobility)이 높으며 T_g 가 낮은 자유표면층에 기인하며, T_g 가 높은 자유표면의 내부에 비해 초박막에서 상대적으로 자유표면층의 비율이 커지기 때문이다. 이러한 자유표면의 두께는 약 10 nm로 알려져 있다.⁵

또한 Table 1의 유리전이온도가 일어나는 영역을 나타내는 ΔT_g 를 보면 박막에서 PMMA는 10.3 $^{\circ}\text{C}$ 그리고 PMMA/Ma-POSS는 12.9 $^{\circ}\text{C}$ 의 값을 가지며, 초박막에서는 순수 PMMA는 16.0 $^{\circ}\text{C}$, PMMA/Ma-POSS에서 20.1 $^{\circ}\text{C}$ 의 값을 가진다. 이 결과로부터 초박막에서 그리고 POSS가 첨가된 경우 유리전이가 나타나는 온도 구간이 넓어지는 것을 알 수 있다. 이

는 앞서 T_g 감소의 원인으로 설명한 바와 같이 낮은 T_g 를 갖는 자유표면의 영향으로 설명할 수 있다.

POSS의 효과: 고분자 물질에 다양한 나노물질을 첨가한 나노복합체의 열적 특성에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다.^{28-30,35,36,37} PMMA와 PMMA/Ma-POSS를 박막과 초박막의 형태로 제조하였을 때 열적 특성에 미치는 Ma-POSS의 영향을 관찰하였다. Table 1을 보면 Ma-POSS가 첨가되었을 때 박막의 경우 유리전이온도는 119.9에서 113.5 $^{\circ}\text{C}$ 로 6.4 $^{\circ}\text{C}$ 낮아졌으며 초박막인 경우에는 100.4에서 97.7 $^{\circ}\text{C}$ 로 2.7 $^{\circ}\text{C}$ 의 T_g 감소를 보여 두꺼운 박막보다 POSS 효과가 감소하였다. 그런데 본 연구에서 사용한 시료는 박막의 경우는 72 nm, 초박막의 경우 4 nm의 두께 차이가 있다. 선행연구에⁷ 의하면 PMMA의 경우 필름의 두께 약 100 nm를 기준으로 그 이상의 두께에서는 두께에 따른 T_g 의 변화가 거의 없으며, 그 이하로 두께가 감소하면 약 0.24 $^{\circ}\text{C}/\text{nm}$ 의 선적인 감소를 보인다. 따라서 초박막에서 4 nm의 두께 차이로 인한 T_g 의 변화는 약 1 $^{\circ}\text{C}$ 정도이다. 초박막에서 이와 같은 두께에 의한 T_g 의 변화를 고려하면 POSS 자체의 효과에 의한 T_g 는 감소 약 3.7 $^{\circ}\text{C}$ 가 된다. 이와 같은 T_g 의 감소는 Ma-POSS에 존재하는 methacrylate 유기그룹이 PMMA와 상용성이 우수하여³⁷ 박막 내에서 잘 분산이 되어 낮은 분자량의 유기그룹이 가소제 (plasticizer)의 역할을 해 순수한 PMMA에 비해 T_g 가 감소한 것이다. 그리고 박막과 초박막 모두에서 T_g 값이 Ma-POSS를 첨가하였을 때 증가하는 양상을 보이는데 이 또한 분자량이 낮은 Ma-POSS의 유기그룹이 T_g 를 낮추고 동시에 유리전이가 더 낮은 온도에서 일어나게 하기 때문이다.

등온 물리적 시효. 물리적 시효는 평형상태로부터 벗어난 정도($\Delta T_{\text{aging}} = T_g - T_a$)와 시효온도(T_a)의 함수로 알려져 있다.²² 본 연구에서는 두께 및 나노물질이 시효에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 ΔT_{aging} 를 일정하게 15 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하여 그 거동을 조사하였다.

두께의 효과: 두께가 수십 나노에서 수 나노에 이르는 초박막의 경우 T_g 강하가 일어나므로 벌크 시편의 T_g 를 기준으로 물리적 시효를 가하게 되면 시효온도가 T_g 이상 평형상태에 위치하게 되므로 시효가 나타나지 않는다. 따라서 본 연구에서는 Figure 3의 시간-온도 프로파일에서 나타낸 S2에서 각 시편의 T_g 를 먼저 측정하고 이를 기준으로 시효온도 간격을 $\Delta T_{\text{aging}} = T_g - 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 하여 등온 시효를 진행하였다.

Table 1. Glass Transition Temperatures of Samples

Sample	$T_{g,\text{onset}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{g,\text{mid}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{g,\text{end}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta T_g (T_{g,\text{end}} - T_{g,\text{onset}})$ ($^{\circ}\text{C}$)
698 nm Neat PMMA	114.0	119.9	124.3	10.3
626 nm PMMA/Ma-POSS	106.2	113.5	119.1	12.9
47 nm Neat PMMA	91.8	100.4	107.8	16.0
51 nm PMMA/Ma-POSS	86.2	97.7	106.3	20.1

또한 시효시간은 10분에서 14400분까지 다양하게 하였다. Figure 6(a)와 (b)에는 순수한 PMMA와 PMMA/Ma-POSS에 대하여 박막(698과 626 nm) 그리고 초박막(47과 51 nm) 시료의 시효 전과 시효 후($t_a = 10, 60, 720, 14400$ 분)에 관찰된 DSC곡선을 각각 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 시효가 가해졌을 때 엔탈피 완화에 해당하는 흡열피크가 유리전이온도 구간에서 나타나며 시효시간이 증가함에 따라 그 흡열피크의 크기가 증가하였다. 순수한 PMMA와 PMMA/Ma-POSS 모두 박막에서 초박막으로 두께가 감소하면 흡열피크 크기가 증가하였다. 순수한 PMMA와 PMMA/Ma-POSS 모두 박막에서 초박막으로 두께가 감소하면 흡열피크 크기의 증가 추세가 둔화하였다. 이는 초박막에서 물리적 시효량이 작아지는 것을 의미하며 이와 같이 초박막으로 되면서 물리적 시효량이 줄어드는 것은 T_g 가 낮은 자유표면은 본 연구의 시효온도에서 이미 평형상태에 있으므로 따라서 시효가 발생되지 않기 때문이다.

POSS의 효과: Figure 5(a)와 (b)의 가장 긴 시효시간인 $t_a = 14400$ 분에서의 ΔH_{Relax} 값을 보면 박막의 경우 순수한 PMMA 시편에서 4.08 J/g 이었고, PMMA/Ma-POSS 시편의 경우는 3.27 J/g으로 크게 감소하였다. 이와 같이 본 연구에서 사용한 Ma-POSS가 첨가된 시편에서 엔탈피 완화가 감소하는 이유는 분산된 Ma-POSS가 박막 내에서 효과적으로 사슬의 유동성을 억제하기 때문이다. 이러한 경향은 다른 연구에서 관찰된 나노실리카, POSS, SWNT 등의 나노물질을 고분자에 첨가하여 얻어진 물리적 시효 현상의 결과와 일치한다.²⁵⁻³³ 초박막의 경우에도 순수 PMMA 시편의 경우 ΔH_{Relax} 값이 2.38 J/g이며 Ma-POSS가 첨가되면 2.22 J/g으로 약간 감소하였다.

KWW(Kohlrausch-Williams-Watts) 식의 적용: 일정한 시효온도(T_g)에서 다양한 시효시간(t_a)에 따른 엔탈피 완화(ΔH_{Relax}) 데이터로부터 KWW 식을 적용하여 곡선 맞춤(curve-fitting)을 통하여 물리적 시효 과정을 이해할 수 있고, 평형상태에서의 엔탈피 완화값(ΔH_∞)을 예측할 수 있다.³⁴

식 (1)은 평형으로 접근하는 양상을 $\Phi(t)$ 로 나타내었다.

$$\Phi(t) = \frac{H_t - H_c}{H_0 - H_c} \quad (1)$$

여기서 H_0 , H_t 그리고 H_c 는 각각 초기, 시간 t , 평형에서의 엔탈피 값이다. 또한 평형상태로 접근하는 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (2)$$

여기서 β (non-exponentiality parameter, $0 < \beta \leq 1$)는 완화시간의 분포(distribution of relaxation time)를 나타내며, τ 는 완화시간($\Phi(t) = 1/e$)이다. 또한 t_a 에 따른 엔탈피 완화를 나

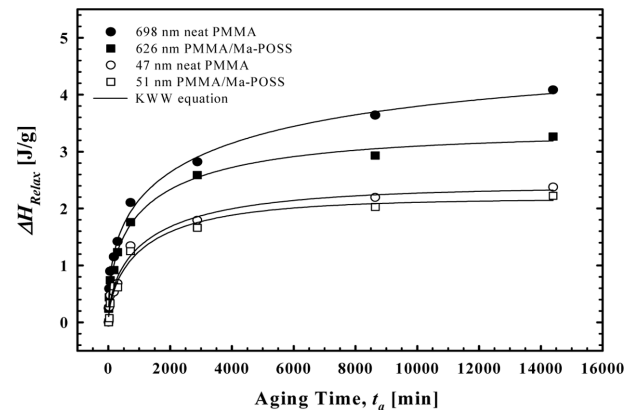


Figure 6. ΔH_{Relax} vs. aging time for different film thicknesses of PMMA and PMMA/Ma-POSS (Solid line represents the curve fitting of KWW equation).

Table 2. KWW Equation Parameters of ΔH_∞ , β , τ

Sample	ΔH_∞ (J/g)	β	τ (min)
698 nm Neat PMMA	4.78	0.4218	3367
626 nm PMMA/Ma-POSS	3.32	0.4992	1351
47 nm Neat PMMA	2.37	0.5815	1406
51 nm PMMA/Ma-POSS	2.17	0.6216	1283

타내는 식은 다음과 같다.

$$\Delta H_{Relax} = \Delta H_\infty [1 - \Phi(t_a)] \quad (3)$$

여기서 ΔH_∞ 는 평형상태에서의 엔탈피 완화값을 나타내며, 곡선 맞춤을 통해 KWW식의 ΔH_∞ , β 그리고 τ 를 결정할 수 있다.

Figure 6에는 PMMA와 PMMA/Ma-POSS의 박막과 초박막에 대하여 $T_a = T_g - 15$ °C에서 다양한 시간 동안 시효를 시킨 ΔH_{Relax} 의 변화를 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 박막의 경우는 짧은 시효시간에서는 ΔH_{Relax} 가 급격히 증가하다가 시효시간이 약 720분 이상에서 증가 양상이 둔화되며, 초박막은 약 300분 이상에서 증가 양상이 더 급격히 둔화된다.

이와 같은 양상을 보이는 본 연구의 두께 및 POSS의 효과에 대한 이해를 돕기 위해 Figure 6에는 위의 KWW식을 적용하여 얻어진 곡선을 ΔH_{Relax} 데이터와 함께 실선으로 나타내었다. Table 2에는 KWW식에서 결정된 비평형 상태에서 평형상태까지 도달했을 때의 엔탈피 값인 ΔH_∞ , 완화시간의 분포와 관련된 β 값과 완화시간인 τ 를 구하여 나타내었다. ΔH_∞ 의 경우를 보면 박막의 두께가 감소할수록 더 작아지며, POSS가 첨가되었을 때 더 작은 값을 나타낸다. 이러한 ΔH_∞ 의 감소는 앞서 설명한 바와 같이 두께 감소에 따른 시효 영역 감소와, POSS에 의한 사슬의 유동성을 저해의 결과로 생

각할 수 있다. β 값은 완화시간의 분포와 역비례 관계가 있어 그 값이 커질수록 분포가 좁아지는 것을 의미한다. 박막의 두께가 감소하거나 POSS를 첨가할 경우 더 높은 β 값을 나타내며 따라서 완화시간의 분포가 좁아진다. 마지막으로 완화시간인 τ 는 큰 값을 보일수록 완화속도가 낮아지는 것을 의미하는 것으로 박막의 두께가 감소할수록, 그리고 POSS가 첨가됨에 따라 τ 가 커지고 따라서 완화시간이 짧아진다.

결 론

PMMA에 Ma-POSS를 5 wt% 혼합하여 chloroform에 용해시킨 후 스핀코팅을 통해 초박막(47과 51 nm) 그리고 박막(698과 626 nm)을 제조하였고, 시차주사열량계를 이용하여 POSS 첨가 및 박막 두께가 T_g 와 물리적 시효 효과에 미치는 영향을 DSC 곡선과 엔탈피 완화값으로 알아보았다.

순수한 PMMA와 PMMA/Ma-POSS 모두 박막에서 초박막으로 두께가 감소함에 따라 순수한 PMMA의 경우 19.5°C의 T_g 감소를 보였고, PMMA/Ma-POSS는 약 15.8°C의 T_g 가 감소하였다. 또한 PMMA/Ma-POSS 박막의 경우 순수 PMMA에 비해 약 6.4°C의 T_g 감소를 보였고, 초박막에서는 약 2.7°C가 감소하여 Ma-POSS의 효과가 줄어들었다. 이러한 초박막에서 T_g 가 감소하는 것은 사슬의 유동성(chain mobility)이 높아 T_g 가 낮은 자유표면층 영역이 초박막에서 상대적으로 커지기 때문이다. 그리고 분자량이 낮은 Ma-POSS의 유기그룹이 가소제의 역할을 하여 T_g 를 감소시킨다.

순수한 PMMA와 PMMA/Ma-POSS 박막과 초박막 물리적 시효 효과를 조사한 데이터에 KWW 식을 적용하여 분자의 거동을 알아본 결과, 두께의 감소와 Ma-POSS의 첨가로 ΔH_∞ 값이 감소하였으며, β 값의 경우는 그 값이 증가하여 더 넓은 완화시간의 분포를 가지며, 완화시간(τ)이 감소하였다. 초박막에서 관찰되는 물리적 시효량의 감소는 본 연구의 시효온도에서 시효가 발생되지 않는 자유표면층의 존재에 기인하며, Ma-POSS가 첨가된 시편에서 엔탈피 완화의 감소는 분산된 Ma-POSS가 사슬의 유동성을 제한하기 때문이다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원(2011K000252)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory, *Europhys. Lett.*, **27**, 59 (1994).
2. J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, and J. R. Dutcher, *Phys. Rev. E*, **56**, 5705 (1997).
3. J. L. Keddie and R. A. L. Jones, *Israel J. Chem.*, **35**, 21 (1995).
4. O. K. C. Tsui and H. F. Zhang, *Macromolecules*, **34**, 9139 (2001).
5. S. Kawana and R. A. L. Jones, *Phys. Rev. E*, **63**, 021501 (2001).
6. K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, and J. R. Dutcher, *Phys. Rev. E*, **63**, 031801 (2001).
7. C. B. Roth and J. R. Dutcher, *Eur. Phys. J. E*, **12** (s01), 24 (2003).
8. O. K. C. Tsui, T. P. Russell, and C. J. Hawker, *Macromolecules*, **34**, 5535 (2001).
9. J. Mattsson, J. A. Forrest, and L. Börjesson, *Phys. Rev. E*, **62**, 5187 (2000).
10. Y. P. Koh, G. B. McKenna, and S. L. Simon, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 3518 (2006).
11. X. Wang and W. Zhou, *Macromolecules*, **35**, 6747 (2002).
12. G. Reiter, *Macromolecules*, **27**, 3046 (1994).
13. H. R. Brown and T. P. Russell, *Macromolecules*, **29**, 798 (1996).
14. K. Tanaka, A. Taura, S. R. Ge, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **29**, 3040 (1996).
15. W. L. Wu, J. H. van Zanten, and W. J. Orts, *Macromolecules*, **28**, 771 (1995).
16. T. Kajiyama, K. Tanaka, and A. Takahara, *Macromolecules*, **30**, 280 (1997).
17. S. Kawana and R. A. L. Jones, *Eur. Phys. J. E*, **10**, 223 (2003).
18. R. D. Priestley, L. J. Broadbelt, J. M. Torkelson, and K. Rukao, *Phys. Rev. E*, **75**, 061806 (2007).
19. S. L. Simon, J. Y. Park, and G. B. McKenna, *Eur. Phys. J. E*, **8**, 200 (2002).
20. R. D. Priestley, C. J. Ellison, L. J. Broadbelt, and J. M. Torkelson, *Science*, **309**, 456 (2005).
21. R. D. Priestley, L. J. Broadbelt, and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **38**, 654 (2005).
22. L. C. E. Struik, *Physical Aging in Amorphous Polymer and Other Materials*, Elsevier, Amsterdam, Chapter 1 (1978).
23. Y. Huang and D. R. Paul, *Polymer*, **45**, 8377 (2004).
24. Y. Huang and D. R. Paul, *Macromolecules*, **38**, 10148 (2005).
25. A. Lee and J. D. Lichtenhan, *Macromolecules*, **31**, 4970 (1998).
26. H. B. Lu and S. Nutt, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 1832 (2003).
27. H. B. Lu and S. Nutt, *Macromolecules*, **36**, 4010 (2003).
28. A. Kotal, S. Si, T. K. Paira, and T. K. Mandal, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1111 (2008).
29. E. T. Kopesky, S. G. Boyes, N. Treat, R. E. Cohen, and G. H. McKinley, *Rheol. Acta*, **45**, 971 (2006).
30. A. L. Flory, T. Ramanathan, and L. C. Brinson, *Macromolecules*, **43**, 4247 (2010).
31. P. Rittigstein and J. M. Torkelson, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 2935 (2006).
32. V. M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, and J. Colmenero, *Macromolecules*, **43**, 7594 (2010).
33. V. M. Boucher, D. Cangialosi, A. Alegría, J. Colmenero, J. González-Irun, and L. M. Liz-Marzan, *J. Noncryst. Solids*, **357**, 605 (2011).
34. J. E. Nam, J. K. Lee, and T. C. Mauldin, *Polym. Bull.*, **65**, 825 (2010).
35. E. T. Kopesky, T. S. Haddad, R. E. Cohen, and G. H. McKinley, *Macromolecules*, **37**, 8992 (2004).
36. L. Zheng, R. J. Farris, and E. B. Coughlin, *Macromolecules*, **34**, 8034 (2001).
37. E. T. Kopesky, T. S. Haddad, R. E. Cohen, and G. H. McKinley, *Polymer*, **46**, 4743 (2005).