

X-선 현미경에 의한 연성물질 연구

Soft Matter Studies with X-ray Microscopy

조 건 · 원병목 | Kun Cho · Byung Mook Weon

Soft Matter Physics Laboratory, School of Advanced Materials Science and Engineering,
SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University,
2066, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea
E-mail: bmweon@skku.edu

1. 서론

연성물질(soft matter) 또는 연성재료(soft materials)는 현대의 삶과 기술 속에 점점 더 결정적인 역할을 하고 있다.¹ 음식, 약물, 청정제, 페인트, 플라스틱과 같은 연성재료들은 마이크로 및 분자단위에서 매우 복잡한 구조를 가지고 있으며 여러 종류의 분자와 미세입자로 구성되어 있다. 연성재료는 일반적으로 약한 힘에 의해 결합되어 있으며 이 힘들은 상온에서 형상을 변형시키기에 충분히 강하지 않다. 이것이 연성재료가 연성(soft)인 이유를 설명해준다. 즉, 연성계는 순수한 분자 재료들에 비견될 만큼 외부의 역학적인 섭동에 매우 민감하게 반응한다.^{2,3} 연성재료는 우리의 일상생활의 거의 모든 면에서 나타나며, 연성재료과학은 중요한 기술혁신을 촉진하는 연구 분야로 빠르게 성장해가고 있다. 최근 많은 연구가 연성재료와 이의 실제 응용에 관련된 물리화학적 특성의 이해에 중점을 두고 있다. 거품, 물방울, 콜로이드, 생물학적 재료와 같은 연성물질들은 다양한 놀라운 역동성을 보여준다. 연성물질의 독특한 동역학적 특징은 상온의 열적 요동 보다 약간 작거나 비슷한 상호작용에 기인하여 발생한다. 이러한 근본 특성은 연성물질의 동역학에 있어서 복잡성을 부여해준다. 연성물질의 동역학적 특성을 잘 이해하기 위해서는 보다 자세한 특성 분석이 필요하다. X-선 현미경은 매우 작은 파장(~0.1 nm)을 이용하므로 불투명하고 두꺼운 매질이라 할지라도 쉽게 투과하여 직접적인 영상획득 및 정량분석을 가능하게 하여 매우 유용한 정보를 줄 수 있다.^{4,8}

현재 X-선 촬영방법이 빠르게 성장하고 있기 때문에 X-선 현미경을 이용한 연성물질의 연구는 더욱 빠르게 발전할 것이다. 액체 내부에서 일어나는 나노입자의 성장이나 상변화 등의 반응을 X-선 현미경으로 실시간으로 관찰하면 나노상의 성장과 관련된 복잡한 화학적, 물리적 특성을 이해할 수 있다.^{9,10} 액체 속 콜로이드 입자가 역동적으로 움직이는 실제 모습을 관찰하는데도 매우 유용할 것이다.¹¹ 본 글에서는 연성물질과학에 적용되는 X-선 현미경 최근 연구 사례에 대해서 고찰하고자 한다. X-선은 연성물질의 물성을 제어하는데도 매우 유용하다. 초고속 고해상도 X-선 위상차 현미경과 단층 촬영을 이용한 연성물질의 연구 가능 주제에 대해서도 추가로 고찰하고자 한다.

2. X-선 현미경과 연성물질 연구의 최근 동향

2.1 연구 동향

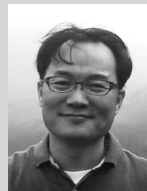
그림 1은 X-선 영상, X-선 현미경, 연성물질, 연성재료 주제로 출판된 최근 논문과 인용 통계에 관한 개

Author



조 건

2013 성균관대학교 신소재공학부 (학사)
2014-현재 성균관대학교 신소재공학부 (석박연계)



원병목

1997 성균관대학교 금속공학과 (학사)
1999 포항공과대학교 신소재공학과 (석사)
1999-2005 LG전자 선임연구원
2008 포항공과대학교 신소재공학과 (박사)
2008-2010 하버드대학교 물리학과 박사후연구원
2010-2013 포항공과대학교 신소재공학과 연구조교수
2013-현재 성균관대학교 신소재공학부/SAINT 조교수
2013-현재 Scientific Reports 편집위원

요를 보여준다. 이 통계는 톰슨사의 'Web of Science' 데이터베이스를 기반으로 만든 것으로, X-선 현미경과 연성물질에 관한 연구가 최근 5년간 빠르게 성장하고 있음을 나타내고 있다. 특히, 이 분야에 대한 연간 인용 횟수가 급격히 증가하고 있다는 사실은 X-선 현미경과 연성물질 분야가 과학계에서 영향력이 커지고 있음을 의미한다. 결과적으로 연간 평균 인용 횟수가 X-선 영상은 4.38개, X-선 현미경은 7.45개, 연성물질은 7.83개, 연성재료는 8.61개로 확인되었다. 그러나 X-선 현미경과 연성물질 개별 분야의 빠른 발전에도 불구하고, 연성재료과학에 X-선 현미경을 활용하는 사례는 아직 많지 않다. X-선 현미경과 연성물질 모두를 충분히 능숙하게 연구하는 전문가들이 아직 소수임을 알 수 있다. 환경과 조건에 제약 받지 않고 연성물질의 실제적, 비파괴적, 직접적 영상을 획득하는 것은 연성물질의 근본적인 특성과 공정을 이해하는데 매우 중요하다.¹

지난 다년간의 다양한 연성물질 시스템의 연구에서 우리는 X-선 현미경이 연성물질의 다양한 정역학 및 동역학을 연구하는데 매우 유용한 방법이라고 생각한다. 최근 연구 성과들은 X-선 광자와 연성물질의 고유 상호작용에 기반한 다상계(multiphase) 제어와 실시간 관찰을 위한 새로운 가능성을 열어가고 있다.

2.2 연성재료, 연성물질, 연성응집물질 그리고 복잡 유체

연성물질이란 무엇인가? 학계에서는 연성물질을 연성재료, 연성응집물질과 동격으로 사용하고 있다. 연성물질의 정의는 그림 2에서 묘사한 대로 (a) 재료의 연한 상태(soft states)와 (b) 복잡 유체(complex fluids)로 구분할 수 있다.

(a) 연성상태: 실제로 대부분의 연성물질 과학자들은 유리, 액체, 기체와 같은 비결정 상태를 포함한 연성상태에 관심이 많다. 어떻게 연성상태를 정의할까? 연성물질은 반데르발스 힘 또는 수소결합과 같은 비공유결합에 의한 상호작용

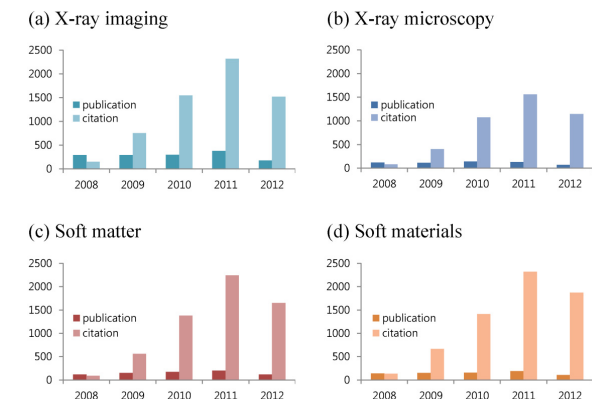


그림 1. Total annual number of publications and total annual number of citations based on Web of Science database in the topics of (a) X-ray imaging, (b) X-ray microscopy, (c) soft matter, and (d) soft materials.

에 의해 결합되어 있다. 전형적인 에너지 크기는 상온의 열에너지 $k_B T$ 이다. 여기서 k_B 는 볼츠만 상수이고 T 는 주변의 절대 온도이다. 일반적으로 상온에서 $T = 300$ K이므로 $k_B T$ 는 4.1×10^{-21} J = 4.1 pN·nm이다. 이 작은 에너지 크기 때문에 연성물질 시스템은 본질적으로 역동적이며 열적 요동에 의해 구조 변화가 일어나 자기조직화(self-organize)할 수 있다. 콜로이드 서스펜션의 경우, 콜로이드 사이의 상호작용이 없다면, 핵심 제어 인자는 체적분율(volume fraction) ϕ 이며 체적분율은 콜로이드 입자가 차지하는 부피의 비율이다. 통계역학적 관점에서 자유에너지 $F = (3/2)Nk_B T - TS$ 는 전적으로 엔트로피 S 에 의해 조절된다.¹² 그 이유는 입자의 수 N 이 고정되어 있기 때문이며 그 결과 ϕ 가 유일한 제어 인자가 된다. 상태도에서 서스펜션은 $\phi = 0.494$ 이하이면 액체가 되고, $\phi = 0.545$ 이상이면 결정이 된다. 물리학자들은 오랫동안 연성물질의 물리적 특성을 이해하기 위해 재료의 연성상태에 많은 관심을 가져왔다.

(b) 복잡 유체: 연성물질과 '복잡 유체'는 거의 동의어이다. 복잡 유체라는 용어가 쓰일 경우는 길이 스케일이 매우 상이한 시스템(마이크로와 메조)과 관련된 경우를 좀 더 강조할 때이다. 복잡 유체는 2가지 유체(용질, 용매)의 혼합물로 간주할 수 있다. 복잡 유체는 공학적인 측면에서 중요하다. 실제로 욕실용품(치약, 샴푸, 화장품 등), 식품(샐러드 드레싱, 요구르트, 푸딩, 케첩 등), 페인트, 컴퓨터 디스플레이 속의 액정, 모터기름, 또는 맥주 거품까지 복잡 유체는 일상 생활에서 우리에서 널리 알려져 있다. 연성물질의 물리학은 생물학과도 밀접한 관계가 있다.¹³ 결과적으로 생물체는 복잡 유체로 이루어져 있으며 체내 유체는 1 μ m 이내의 생체

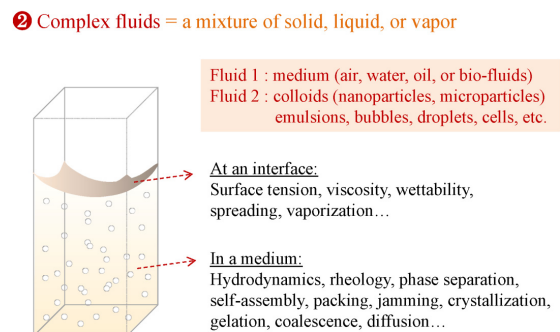
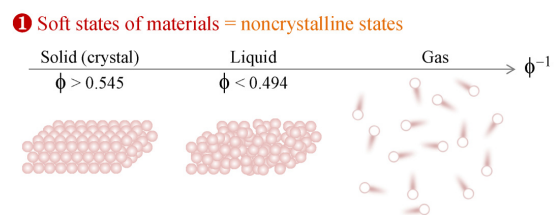


그림 2. What is soft matter? Two categories are suggested as below: (a) soft states, defined by the volume fraction ϕ , and (b) complex fluids, relevant to various important phenomena.

구조물을 함유하고 있다. 물리학자들은 콜로이드, 고분자, 액정, 그리고 비누 같은 분자를 포함한 용액 등의 복잡 유체를 오랫동안 연구해 왔다.

연성물질물리학에서는 콜로이드 입자를 원자를 모방하는 모델로서 사용해 왔다. 콜로이드는 용어는 대략 10 nm ~ 10 μm 크기의 입자들이 연속 상 내에 균일하게 분포하고 있는 다상계 물질을 묘사하는 말이다. 이와 같은 크기 범위의 콜로이드 입자는 양자역학적인 효과를 거의 무시할 수 있는 '고전적인' 원자의 계로서 거동하며, 그럼에도 불구하고 반데르발스 인력 같은 양자 현상의 역할을 이해하는데에 중요하게 활용될 수 있다. 콜로이드는 매우 작아서 열적 요동에 매우 민감하게 반응할 수 있고, 또한 실험적으로 현미경을 사용하여 영상으로 관찰하기에 용이할 만큼 충분히 크다.

2.3 X-선 위상차 현미경

X-선 현미경은 연성재료를 시각화하는 광학현미경, 홀로그래프현미경, 비디오현미경, 공초점레이저현미경(CLM), 원자간력현미경(AFM), 투과전자현미경(TEM), 주사전자현미경(SEM)과 경쟁적이며 상호보완적인 방법이다. 재료과학에서 가장 널리 알려진 기술은 SEM이지만, 이 기술은 본질적으로 특정 표면을 관찰한다. SEM으로 결정 내부 구조의 일부를 관찰하는 유일한 방법은 결정을 절단하고 절단면을 관찰하는 방법밖에 없다. 하지만 절단하는 과정에서 결정 구조가 변화될 수 있다. 재료 연구에 TEM을 이용한 관찰은 전자의 침투 깊이가 기껏해야 몇 백 nm이기 때문에 제한적이다. 흔히 쓰이는 CLM을 이용한 방법은 형광물질이 들어있는 마이크로미터 정도의 직경을 가진 콜로이드 입자를 관찰하기에는 우수하지만 콜로이드 결정체가 건조 상태거나 공기를 접하고 있으면 콜로이드 입자를 관찰할 수 없다. X-선 위상차 현미경은 콜로이드 입자를 시각화하기에 유리하기 때문에 콜로이드 입자의 이해를 발전시키기 위해서 매우 경쟁력이 있다.

X-선 위상차 현미경의 포괄적이고 자세한 설명은 최근 리뷰에서 찾아볼 수 있다.^{8,14} 여기서 우리는 X-선 위상차 현미경의 간단한 원리를 소개하고자 한다. 샘플을 통과하는 X-선의 거동은 복소굴절율(complex index of refraction)을 사용하여 설명할 수 있다. X-선에서 굴절률(n)은 1에서 약간 어긋난다. 복소굴절율은 $n = 1 - \delta - i\beta$ 로 나타내며, β 는 X-선의 흡수 효과를 나타내고 위상차 효과는 굴절효과를 나타내는 δ 와 관련되어 있다. 일반적으로 경 X-선 에너지 영역(> 10 keV)에서 이상적인 위상차 변이(phase-shift)는 $\sim 10^{-7}$ 정도이며 흡수 효과 $\sim 10^{-10}$ 보다 약 1,000배 이상 크게 나타날 수 있다. 실제의 위상차 변이는 연성재료를 X-선 위상차 현미경으로 촬영할 경우 이상적인 값보다 약간 더 작은 것으로 알려져 있다. 따라서 경 X-선을 사용하면 흡수 콘트라스트가 얻어질 수 없는 대부분의 연성물질 경우에도 효과적으로 위상차 콘트라스트를

얻을 수 있다. 연성재료의 경우, 경 X-선의 위상차 발생 원리는 연성재료를 시각화하기에 매우 유용하다. 왜냐하면 대부분의 연성재료들은 이질 경계면에서 밀도의 차이가 거의 나지 않아 흡수 콘트라스트를 기대할 수 없기 때문이다.

그림 3은 근접장(near-field; 시료와 검출기 거리가 작은 경우)에서 X-선 파면(wavefront)의 전파에 기초를 둔 X-선 위상차 현미경을 묘사하고 있다. 실험 장비는 X-선 광원, 광학, 검출기로 이루어진 비교적 간단한 방법이다(그림 3a). 광원은 부분 간섭광(coherent light)을 제공해야 하며 따라서 방사광 가속기의 높은 휘도는 매우 유용하다. X-선을 많이 쬐여준 샘플의 경우, 샘플의 구조 가장자리는 샘플과 검출기 사이의 거리를 변화시킴으로써 콘트라스트를 향상시킬 수 있다. 검출기는 신틸레이터(scintillator)/거울을 사용하여 X-선을 가시광선으로 전환하고 일련의 광학렌즈를 거쳐 CCD 칩에 투영한다. 일렬(in-line) 위상차 설정은 매우 융통성이 있어서 압력, 스트레스, 온도, 자기장 같은 다양한 환경에서도 콜로이드 샘플에 관해 실시간으로 연구할 수 있다.

일렬 위상차 촬영에서 검출기는 샘플 뒤에 충분히 멀리 배치한다. 여기서 샘플에 의해 생성된 파면의 왜곡은 검출기에서 간섭무늬를 만든다. 샘플과 검출기 사이의 거리를 적절히 조절하면 이러한 간섭무늬는 이미지에서 윤곽선을 더 강화하는데 기여한다. X-선 위상차 영상의 샘플-거리 최적화는 실험에서 중요한 요소이다. 샘플과 검출기 사이의 거리 증가는 X-선 빔 파면의 왜곡으로부터 간섭무늬가 증가하도록 하여 결과적으로 경계면의 가시성을 향상시킨다. 위상차를 이용한 기술은 현재 물리 및 생물과학을 탐구하는 X-선 현미경 분야에서 가장 보편적인 전략 중 하나이다.

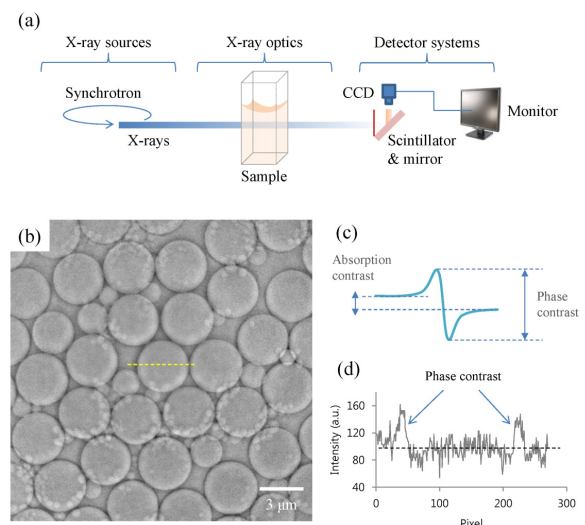


그림 3. Direct visualization of colloidal particles with X-ray microscopy. (a) Typical set-up of X-ray phase-contrast imaging, (b) a snapshot of PMMA colloids, (c) an illustration of intensity profile, and (d) actual example for intensity profile, taken at the dashed line in (b). This profile shows that phase contrast is more useful than absorption contrast.

상 복구(phase retrieval) 소프트웨어는 밀도가 알려진 샘플의 정량적 정보를 복구하기 위해 제공될 수 있다. 이 방법을 쓰면 3차원 단층 영상 재구성 작업을 현저히 개선할 수 있다. X-선 단층 촬영은 샘플에서 서브 마이크로 해상도에 이르기까지 여러 각도의 평면 영상으로부터 3차원 영상을 재구성하는 것이다. 콜로이드 입자의 직접 영상화의 예는 그림 3b에서 볼 수 있다. X-선 위상차 현미경은 직경 3.6 μm 인 PMMA(polymethyl methacrylate) 콜로이드 입자를 명확하게 촬영했다. 흡수 및 굴절(위상차) 콘트라스트는 그림 3c의 광도 프로파일로부터 측정할 수 있다. 그림 3b에 점선 부분인 실제 광도 프로파일은 위상차 콘트라스트가 흡수 콘트라스트보다 콜로이드 입자를 영상화하는데 더 유용하다는 것을 보여준다(그림 3d).

X-선 포토티크 분야는 X-선이 발견된 이래로 초고휘도(ultrabright) X-선 광원의 사용으로 영상 성능이 급격히 향상됨에 따라 최근 몇 년 동안 비약적인 성장을 거듭하고 있다. 나노 및 마이크로 크기의 X-선 영상은 응용물리학, 재료 과학, 생의학영상, 환경분석, 고고학, 고생물학, 문화유산 복원 등의 분야에 큰 파급효과가 있다. X-선 현미경은 내부 구조 및 구성 원소의 직접적인 영상화 뿐만 아니라 비파괴적 분석 방법이기 때문에 매우 유용하다. 다음 절에서는 최근 몇 년 동안 X-선 현미경과 연성재료 과학에 중요한 업적 중 몇 가지를 간략히 설명하고자 한다.

3. X-선 현미경과 연성재료과학의 최근 업적

3.1 기포가 터지는 동안의 분사 과정

연성재료에 많은 흥미로운 문제는 기포와 관련이 있다. 기포가 액체 내부에 있을 때 부력에 의해 기포가 상승하게 되고 공기와 액체의 계면에 도달하게 된다. 결국 기포가 터지게 되며 이 과정에서 액체 파편을 공기 중으로 분사(jet)하면서 에어로졸(aerosol)을 만든다(그림 4). 기포가 터지는 현상과 액체가 분사되는 현상은 바다에서 파도가 부서지면서 발생된 수많은 기포로부터 에어로졸을 생성하는 기본 반응이며 기후와 건강에 영향을 준다. 기포가 터지는 현상은 반경이 $R \gg 100 \mu\text{m}$ 정도의 큰 기포에서 주로 관찰되었다. 바닷물 속의 실제 기포의 대부분이 작은 기포($R < 100 \mu\text{m}$)임에도 불구하고 작은 기포에 관한 연구는 얼마 없다. 최근 연구된 바로는 분사를 만드는 주요 인자가 기포 크기임을 알게 되었다.¹⁵ 즉, 분사는 임계 크기보다 작은 기포가 터지는 과정에서는 관찰되지 않는다. 오직 액체의 물성에 의해 결정되는 임계 기포의 크기는 기포가 터지는 과정을 제어하며 임계 유체역학 상수가 에어로졸 형성 과정을 결정한다. 초고속 X-선 및 광학 이미징 방법을 사용하여 분사-이분사 상태를 결정할 수 있다. 기포가 터질 때 발생하는 분사 현상이 액체가 충돌하여

유착(coalescence)이 되는 과정과 물리적 관점으로 볼 때 매우 유사하다. 유착 메커니즘과 임계 기포 크기의 존재 규명은 분사형성을 억제하거나 에어로졸 생성에 관련된 기후 모델을 개선하는데 상당히 유용할 것이다.

실제로 X-선 위상차 현미경은 수면 바로 아래에서 기포의 역동적인 표면이 변화하는 과정을 규명하는데 결정적인 역할을 했다. 점도가 낮은 액체에서는 기포가 터지면서 분사될 때 임계 크기가 존재함을 입증하려면 기포의 크기가 매우 작은 기포($< 100 \mu\text{m}$)에서 실험하는 것이 필요했다. 이렇게 작은 기포는 기존의 현미경으로는 볼 수 없었다. 연구의 주요 결과는 기포가 터지면서 분사되는 과정이 액체방울의 유착 메커니즘과 유사한 임계 오네소르게 상수(Ohnesorge number)에 의해 기술되는 모세관 파의 수렴과 관련 있다. 게다가 기포가 터지면서 분사되는 과정과 액체-액체가 유착되어 끊어지는(pinch-off) 과정 사이의 물리적 유사성이 존재하며 기포가 터지는 현상을 기체-기체가 유착되는 현상으로 일반화하여 이해할 수 있다. 이 연구의 주요한 기여는 기포와 에어로졸과 관계된 물리학을 규명한 것이며 산업 공정에서 기포가 터질 때 나타나는 현상을 제어하는 실질적인 실현 가능한 방법을 암시하고 있다는 것이다. 예를 들면, 계면활성제 또는 기능성 성분을 추가하여, 표면장력, 점도, 밀도 등을 조절함으로써 청량음료 속의 기포가 터지는 공정을 효과적으로 제어할 수 있다. 특히, 에어로졸 생성을 위한 임계 크기는 높은 점성, 낮은 표면장력, 또는 낮은 밀도가 될수록 증가하도록 제어할 수 있다.

3.2 크기 불균등에 의한 유착 선호성

연성물질에서 핵심적이고 흥미로운 과정 중 하나는 연성 재료가 서로 접촉하여 그 표면에너지를 최소화하기 위해 노력할 때 발생할 수 있다. 이 과정은 유착(coalescence)으로 정의된다. 기포와 물방울은 연성재료의 유착을 연구하는 대표적인 모델 시스템이다. 일반적으로 접촉하고 있는 두 개의 기포 또는 두 개의 물방울은 빠르게 유착이 일어난다. 이 현상은 물속의 기포 경우 수 마이크로 초(microseconds) 동안

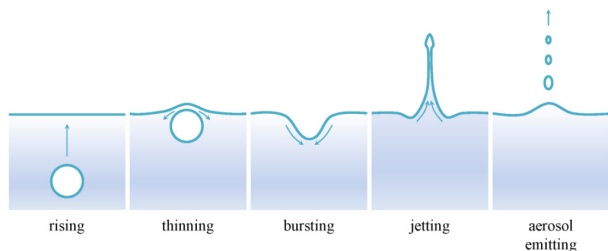


그림 4. A schematic illustration for liquid jet and aerosol emission during bubble bursting. A bubble rises up to the liquid surface, by a buoyant force, and bursts by thinning. The bursting dynamics induces the formation of liquid jets and aerosols.

일어난다. 유착 과정은 단순히 표면에너지 최소화 결과지만, 역학적인 거동에 대해서는 아직 덜 알려져 있다. 유착 역학은 많은 산업 공정에서 연성재료의 더 나은 조절을 위해 제어될 필요가 있다.

두 개의 구체(sphere)가 있을 때 불균등한 크기에 의해 압력 차이가 발생한다는 것은 일반적인 공통 의견인 반면 병합된 구체가 우선적으로 큰 구체 가까이 위치하는 경향에 대해서는 아직도 그 이유를 명확히 알 수 없었다. 이 퍼즐을 해결하려면 X-선 위상차 현미경을 기반으로 유용한 실험적 프로토콜의 확립이 필요하다. 두꺼운 액체를 통과하는 X-선 광자의 높은 투과력 덕분에 매우 정밀하게 유착 현상을 관찰할 수 있다. 이 프로토콜의 장점을 활용하여 처음으로 유착 선호성을 연구하였고 X-선 현미경에 의해 기름-물 계면에서 기포가 유착되는 과정을, 광학현미경에 의해 기름 속에 잠긴 물방울의 유착 과정을 직접적으로 촬영하여, 유착 선호성이 모체(parent)의 크기 비율의 함수로 나타낼 수 있음을 확인하였다.¹⁶

최근 연구의 주요 결과는 그림 5에 나타난 바와 같이 병합된 구체의 위치가 모체 크기의 비율 r_L/r_S (여기서 $r_S < r_L$)에 의해 결정된다. 병합된 구의 선호적인 위치는 작은 모체와 큰 모체 위치로부터 a_S 와 a_L 의 상대적인 길이의 지수법칙 $a_L/a_S \sim (r_L/r_S)^{-5}$ 으로 설명된다. 이 지수법칙은 $(r_L/r_S)^{-3.0}$ 으로 예상되는 기존 질량중심(center-of-mass) 이론으로는 설명되지 않으며, 새롭게 제안된 운동에너지 비율 $k_L/k_S \sim (r_L/r_S)^{-5.3}$ 함수로 표현된 표면에너지 방출(surface energy release) 이론과 잘 일치한다. 유착 선호성은 실제로 지수법칙으로서 처음 공식화되었으며 다양한 연성재료에서 보편적으로 중요하다. 이 선호성은 유착 과정의 본질을 이해하는데 매우 중요하다. 보편적인 유착 선호성의 본질은 유체의 젖음성 또는 점도의 관점에서 더 연구되어야 한다.

3.3 X-선에 의한 콜로이드 소결

연성재료의 물리화학적 특성을 조절하는데 X-선 광자를 사용하는 것은 매우 흥미로운 일이다. 콜로이드 입자는 최근 부상하는 다양한 연구와 응용 중에서 자기조립(self-assembly)

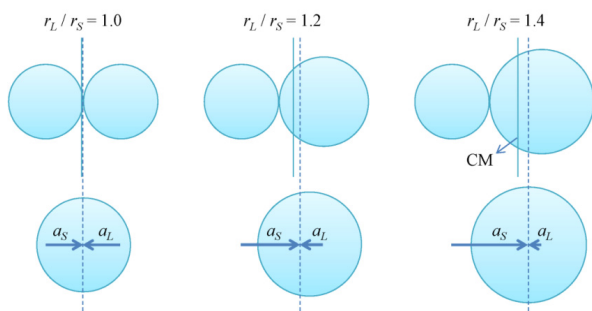


그림 5. Coalescence preference (a_L/a_S) depends on size inequality (r_L/r_S) with a power-law relation: this relation is different with the center of mass(CM).

블록의 하나로서 많이 연구되고 있다. 예를 들면, 콜로이드솜(colloidosome)은 기름과 물의 계면을 따라 배치된 콜로이드 입자를 열을 가하여 조립하여 만들어졌다. 하지만 가열에 의한 콜로이드 소결은 열 손상에 취약한 생체 콜로이드 입자에는 적합하지 않다. 소결이나 유착은 하나의 성체로 조립하기 위한 기본적인 공정이며 콜로이드솜이나 광결정(photonic crystal) 같은 혁신적인 구조물을 조립하기 위해 여전히 중요한 공정이다. 유착의 본질적인 원동력은 표면 자유에너지 감소이며 물질 전달을 유도하는 과잉에너지가 소결 공정에 필요하다.

최근의 한 연구는 대기압 및 상온 조건에서 콜로이드 입자를 소결하는 X-선 광자를 활용한 새로운 프로토콜을 제안했다.¹⁷ 이 연구는 다음과 같이 기존에 확립된 지식을 바탕으로 했다: (i) X-선 광자는 열 손상 없이 광화학 절단을 유도할 수 있다. (ii) 특히 PMMA는 X-선 조사에 의해 체인 절단(chain scission)의 수율(yield)이 높다. 마지막으로 (iii) 절단은 대부분 PMMA의 에스터(ester) 그룹의 손실 때문이다. X-선 광자와 PMMA의 상호작용에 관한 이러한 사실은 고분자의 빠른 체인 절단을 통해 X-선 광자에 의한 무열용삭(athermal ablation) 공정으로 이해될 수 있다. 그림 6은 X-선 조사에 의한 PMMA 구체의 유착 현상을 묘사한 그림이다. 여기서 사용된 실험조건은 모두 동일하다. 물질 전달의 물리적 메커니즘은 다음과 같다: (i) 광화학 절단은 분자량과 동시에 유리전이온도를 감소시킨다. 여기서 전이온도는 X-선 조사량의 함수이다. (ii) 전이온도의 감소는 결과적으로 유착 과정을 유도하는 표면장력과 점도를 감소시킨다. X-선 위상차 실시간 영상에 기반을 둔 접촉면(neck bridge)의 관찰은 X-선에 의한 콜로이드 유착이 점탄성(viscoelastic) 유착과 유사하다는 것을 제안하고 있다. 이러한 결과는 X-선 조사에 의한 콜로이드 소결의 처음 증거이며 X-선 포토닉스에 의한 열 손상 없는 소결과 고분자 용접을 통해 나노제조의 새로운 가능성을 열었다. X-선과 소자 제작을 위한 상용화 가능성 재료 사이의 상호작용은 적어도 2005년 이후로 새로운 연구 분야로 각광받고 있다.

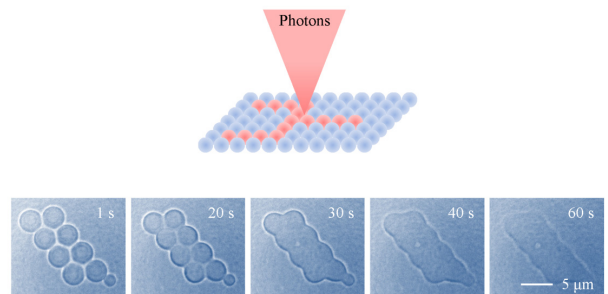


그림 6. An illustration for photonic sintering of colloidal particles with X-rays: see a concept (위) and an example of X-ray-induced sintering in PMMA colloids (아래). This can be used for nonthermal and selective sintering with atomic resolutions.

3.4 X-선을 이용한 액체 이동 제어

광자의 조사에 의한 액체의 이동 제어는 미세유체와 분자 전달이 가능한 응용 분야에서 매우 중요한 주제이다. 작은 액체방울의 거시적인 이동에 기본적인 구동력은 표면장력의 불균형이다. 원칙적으로 표면장력의 약간의 치우침은 매우 작은 액체방울을 방향성 있는 거시적인 이동을 하도록 유도하기에 충분하다. 특히 광자에 의한 액체 이동은 액체 전달의 정확한 원격제어를 위해 널리 연구되었으며 광자 조사는 고체-액체 또는 액체-기체 사이의 계면 장력을 조절하기 위해 활발히 연구되었다.

X-선 광자가 흡수될 때 X-선의 광전자 흡수가 주로 발생한다. 그 결과 원자의 외곽 궤도로부터 전자가 방출되고 원자의 이온화가 진행된다. 이온화는 종종 습윤성과 같은 본래의 재료 특성을 변화시킨다. 이 현상은 자연과 산업 공정에서 에어로졸이나 작은 물방울에 있어서 중요하다. 최근 어림한 계산에 따르면 10^3 m^{-2} 보다 큰 전하밀도 변화는 물방울의 습윤성 변화를 유도할 수 있다. 물방울의 전진부 접촉각 변화는 물방울 내부의 라플라스 압력 치우침을 유발하여 X-선의 선택적 조사에 의해 감소하고, 그림 7(위)과 같이 액체방울의 전진부가 표면을 따라 기어가듯이 이동한다. 액체방울의 전진부 습윤성을 높이는 구동력은 물방울 후반부의 수축을 초래하여 이동 방향으로 계속 나아가게 만든다. 그림 7(아래)는 X-선 조사에 의한 액체 이동 제어의 예를 보여준다. 거시적인 액체의 움직임은 분명하게 X-선을 조사하는 과정 동안 고체 표면에서 볼 수 있다.

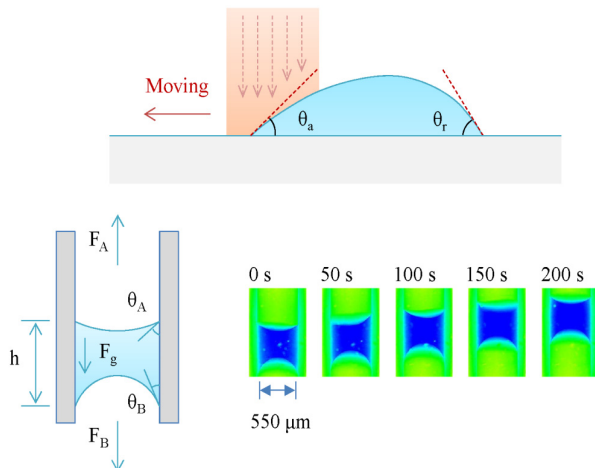


그림 7. (위) A concept of liquid motion by selective irradiation of X-rays. (아래) A rising liquid plug within a microfluidic channel by X-ray irradiation. When the liquid plug rises upward, the lift force, F_{lift} , is larger than the net force of capillary and gravitational forces, $(F_g + F_B - F_A) = 2\gamma/R(\cos\theta_B - \cos\theta_A) + \rho gh$, where γ is the water surface tension, R is the capillary radius, ρ is the water density, and g is the gravitational acceleration.

4. X-선 현미경과 연성재료과학의 새로운 가능성

4.1 콜로이드 나노입자의 접촉각 측정

계면에 흡착된 콜로이드 나노입자의 접촉각 측정은 연성 재료과학에서 매우 중요한 문제이다. 왜냐하면 나노입자의 접촉각을 측정하기 위해 나노스케일의 이미징이 필요하기 때문이다. 특히 기름과 물의 계면과 같은(그림 8) 복잡 유체 계면에 흡착된 콜로이드 입자나 나노입자들은 나노기술과 생명공학 분야에서 과학적인 관심과 높은 파급 효과 때문에 널리 연구되어 왔다.

계면활성제 분자들과 같은 역할을 하는 콜로이드 입자들은 액체-기체 또는 액체-액체와 같이 혼합되지 않은 복잡 유체 사이의 계면에 자발적으로 흡착되어 쌓일 수 있다. 계면에 흡착된 입자의 최초 발견은 약 100여 년 전에 Ramsden과 Pickering의 선구적인 연구에 기초를 두고 있다. 복잡 유체 계면에 콜로이드 입자의 비가역적 흡착은 유체와 기포를 안정화 할 수 있는 유망한 전략이다. 이 비가역적 흡착은 잘 정의된 방법으로 계면에서 자기조립화하는 콜로이드에 대해 널리 연구되어 왔다.

최근 두 가지 미시적인 방법으로 콜로이드의 습윤성에 대한 유용한 연구가 발표되었다.¹⁸ (i) 기름과 물 사이의 계면을 X-선 현미경으로 영상화하여 관찰하고 (ii) 형광 물질이 함유된 계면을 공초점 현미경으로 영상화하여 관찰할 수 있다. 흥미롭게도 두 방법은 콜로이드와 유체 계면 장력에 대해 일관된 측정 결과를 보여준다. 이 결과는 공초점 현미경에 필요한 형광 염색을 하지 않고도 콜로이드 입자의 습윤성을 연구하는 것이 가능한 프로토콜로서 X-선 현미경 가능성이 있음을 시사하고 있다. 기름과 물의 계면에서 직접적으로 접촉각 θ 값을 구하기 위해, 최근 연구는 입자가 비가역적으로 흡착된 형광염료나 계면활성제를 첨가하지 않은 기름-물 계면에서 X-선 위상차 현미경을 이용하여 콜로이드 나노입자를 영상화하는 가장 간단한 방법을 제안하였다.

콜로이드와 계면을 연구하는 과학 분야에서 콜로이드 본래의 특성을 규명하는 것은 여전히 중요하고 어려운 과제이

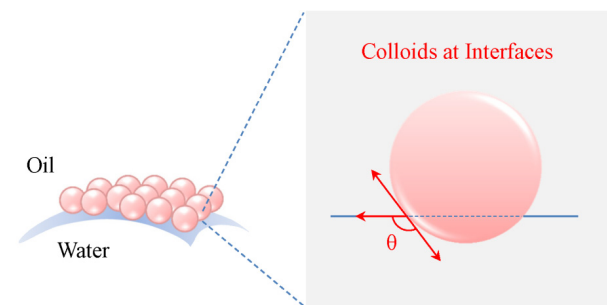


그림 8. An illustration of colloids adsorbed at an oil-water interface. Direct measurement of the particle contact angle θ (through water) with X-ray microscopy is a great challenge in soft materials science.

다. X-선 현미경으로 나노 크기의 콜로이드를 영상화하는 것은 경 X-선 현미경의 해상도를 현저히 개선함으로써 해결할 수 있는 과제이다. 유체 계면에서 콜로이드 나노입자의 흡수성을 측정하는 것은 콜로이드 자기조립 현상을 이해하고 제어하는데 중요한 요소이다. 다양한 콜로이드 나노입자에 대한 X-선 현미경 응용은 더 연구할 가치가 충분히 있다.

4.2 X-선 현미경의 다른 가능성들

다양한 연성재료를 고려해 보면 X-선 현미경의 장점을 활용할 수 있는 다른 중요한 연구 분야가 있다. 그런 분야 중 몇 가지 예들이 나노와 마이크로 크기의 연성물질(예: 나노와 마이크로 입자, 나노와 마이크로 다공성 물질 등), 거시적인 크기의 연성물질(예: 고분자, 젤, 합성물 등), 생체 조직과 세포 등이다. 첨단 재료 제작 분야에서 X-선이 최근 광학결정, 나노입자 성장, 화학적 표면 변형, 세라믹과 고분자의 미세 가공, 미세유체소자와 미세바늘 제작, 기관 제어 형태학, 생체 효소를 포함한 여러 가지 응용에 활용 가능하다.

최근 리뷰에 따르면 개발 단계에 있는 많은 다양한 X-선 촬영기법들이 있다.^{19,20} 그러한 새로운 기술들은 X-선 티코 그래피(ptychography), X-선 홀로그래피(holography), 분광 형상 X-선 현미경, 텔봇(Talbot) 위상차 X-선 현미경, 프레넬 렌즈(Fresnel-lens) X-선 현미경을 포함한다. 이러한 전파 기반 및 격자 기반의 방법으로 구현된 고속 X-선 위상차 촬영은 앞으로 연성물질 연구에 유용할 것이다. 현재 경 X-선을 기반으로 하는 X-선 현미경은 전형적으로 10-50 nm 범위에서 실질적인 해결책을 제공할 것이다. 해상도 향상을 위해 X-선 나노빔(5-100 keV)을 발생시키는 광원을 사용하여 X-선 현미경에 장착하는 것이 앞으로 중요한 사안이다.

X-선의 가장 큰 장점은 수중이나 후막으로 덮여 있는 매체를 통과하거나 성분과 구조를 동시에 추적하는데 필요한 고휘도 X-선 같은 까다로운 환경 및 조건에서도 샘플을 조사하는 것이 가능하다는 것이다. 또한 X-선 영상은 3차원 영상을 구현하는 것이 가능한데 순차적으로 단층촬영으로 획득한 이미지를 프로그램을 활용하여 3차원으로 계산, 복원하여 얻을 수 있다. 3차원 X-선 촬영기법은 최근 몇 년 동안 현저하게 발전하고 있다. X-선의 높은 투과력은 탐침을 사용하지 않는 비침습적인 방법으로서 거시적인 물체의 내부를 자세히 볼 수 있다. 방사광 가속기를 기반으로 하는 고휘도 X-선 마이크로 단층 촬영기법은 100 nm 보다 더 나은 고해상도에서 연성물질의 3차원 영상을 얻을 수 있는 수준으로 발전하고 있다. X-선 현미경을 이용한 3차원 영상화에 대한 가능성은 연성물질에 대한 새로운 연구 주제를 열어갈 것이다.

5. 결론

이번 리뷰에서 우리는 연성물질 시스템에 X-선 위상차 현미경을 적용하는 최근 연구 사례에 대해 설명했다. X-선은 연성물질의 영상화 뿐만 아니라 연성물질의 물성 변화를 유도할 수도 있다. X-선 촬영과 연성재료는 최근 몇 년 동안 급속도로 성장하고 있으며, 연성재료과학에서 X-선 현미경의 응용은 아직 시작에 불과하다. 우리는 연성재료에 대한 다양한 연구 주제를 보여주기 위해 X-선 현미경 활용의 몇 가지 가능성을 논의했다. X-선 위상차 현미경은 연성물질의 근본적인 물성에 대한 이해를 증진시키기에 매우 유용하며 연성물질과학 분야에서 그 응용성을 넓혀갈 것이라고 믿는다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부 주최, 포항가속기연구소 주관의 4세대 방사광가속기 구축사업의 재정 지원에 의함.

참고문헌

1. J. K. Hobbs, N. Mullin, C. H. M. Weber, O. E. Farrance, and C. Vasilev, *Mater. Today*, **12**, 26 (2009).
2. H. Lowen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, R415 (2001).
3. P. T. Mather, *Nat. Mater.*, **6**, 93 (2007).
4. S. W. Wilkins, T. E. Gureyev, D. Gao, A. Pogany, and A. W. Stevenson, *Nature*, **384**, 335 (1996).
5. A. Momose, T. Takeda, Y. Itai, and K. Hirano, *Nat. Med.*, **2**, 473 (1996).
6. Y. Hwu, W. L. Tsai, A. Groso, G. Margaritondo, and J. H. Je, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, R105 (2002).
7. R. Meuli, Y. Hwu, J. H. Je, and G. Margaritondo, *Eur. Radiol.*, **14**, 1550 (2004).
8. B. M. Weon, J. H. Je, Y. Hwu, and G. Margaritondo, *Int. J. Nanotechnology*, **3**, 280 (2006).
9. T. A. Waigh and C. Rau, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **17**, 13 (2012).
10. G. E. Ice, J. D. Budai, and W. L. Pang, *Science*, **334**, 1234 (2011).
11. Y. Sun, *Mater. Today*, **15**, 140 (2012).
12. G. L. Hunter and E. R. Weeks, *Rep. Prog. Phys.*, **75**, 066501 (2012).
13. W. Poon, T. McLeish, and A. Donald, *Phys. Education*, **37**, 25 (2002).
14. J. S. Lee, B. M. Weon, and J. H. Je, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**, 494006 (2013).
15. J. S. Lee, B. M. Weon, S. J. Park, J. H. Je, K. Fezzaa, and W.-K. Lee, *Nat. Commun.*, **2**, 367 (2011).
16. B. M. Weon and J. H. Je, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 224501 (2012).
17. B. M. Weon, J. T. Kim, J. H. Je, J. M. Yi, S. Wang, and W.-K. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 018301 (2011).
18. B. M. Weon, J. S. Lee, J. T. Kim, J. Pyo, and J. H. Je, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **17**, 388 (2012).
19. A. Sakdinawat and D. Attwood, *Nat. Photonics*, **4**, 840 (2010).
20. J. N. Clark, X. Huang, R. Harder, and I. K. Robinson, *Nat. Commun.*, **3**, 993 (2012).