

광산란에 의한 결정구조 해석(II)

이 창 형 · 이 용 무 · 최 형 기

전 보에 이어 본 보에서는 구정내 결정 피브릴의 규칙성이 높은 경우의 광산란에 의한 내부구조 해석에 대하여 설명한 후 부록에서는 광산란 장치의 종류 및 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

4. 구정내 결정 피브릴의 규칙성이 높은 경우¹³

구정내 결정 피브릴의 규칙성이 높을 경우, H_V 광학계에서는 전 보의 **그림 1(c)**와 같은 four-leaf clover 패턴이 나타난다. 본 절에서는 구정 내부구조의 규칙성이 높은 PET를 예로 들어 설명하고자 한다.

PET의 등온결정화 거동을 H_V 광학계 산란으로 추적한 산란 패턴이 **그림 15**이다. Four-leaf clover 패턴이 초기(a)부터 출현하여 결정화 시간이 증가함에 따라 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 결정화 초기에 rod형이 아닌 구정이 생성된다는 것을 의미한다. **그림 16**은 방위각 45° 에서의 1차원 H_V 산란 프로파일이다. 산란각 θ_m 에서 산란피크를 갖고 있다. 이러한 산란피크 발생은 결정화 과정 중에 four-leaf clover 패턴이 출현한다는 것을 의미한다. 이는 **그림 15**의 결과를 뒷받침한다. 산란각 θ_m 에 의해

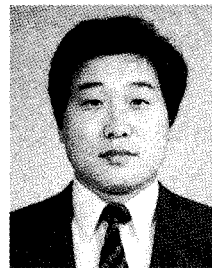
구정의 평균반경 R_s 는 다음 식에¹⁴ 의해 구할 수 있다.

$$4.09 = 4\pi(R_s/\lambda) \sin(\theta_m/2) \quad (22)$$

구정의 숫자가 일정하고 결정화 과정 중에 서로 충돌이 일어나지 않는다면 구정체적분율 ϕ_s 는

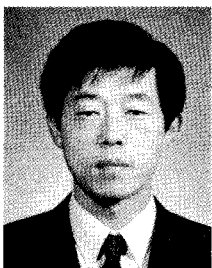
$$\phi_s = (R_s/\bar{R}_m)^3 \quad (23)$$

에 의해 구할 수 있다. $\bar{R}_m$ 은 구정 서로간에 충돌이 일어나기 직전에서의 구정 반경이다. Avrami식을 결정화 초기에 적용하면 ϕ_s 의 시간변화는 식 (8)로 나타낼 수 있



이용무

1982 단국대학교 화학공학과(학사)
1986 단국대학교 화학공학과(석사)
1995 단국대학교 고분자공학과(박사)
1995~ 국립기술품질원 화학부
현재 공업연구원



이창형

1985 한양대학교 섬유공학과(학사)
1985 한국섬유기술연구소
1993 일본동경공업대 유기재료공학과(석사)
1996 일본동경공업대 유기재료공학과(박사)
1996~ 한국과학기술연구원
1997 (Postdoctor)
1997~ 국립기술품질원 화학부
현재 위촉연구원



최형기

1981 한양대학교 공업공학과(학사)
1985 한양대학교 공업공학과(석사)
1990 한양대학교 공업공학과(박사)
1992~ 국립기술품질원 화학부
현재 공업연구원

Light Scattering Analysis on Crystalline Structures in Polymer(II)

국립기술품질원 화학부(Chang Hyung Lee, Yong Moo Lee and Hyeong Ki Choi, Dept. of Chemistry, National Institute of Technology & Quality, 2, Jungang-Dong, Kwacheon-Si, Kyunggi-Do 427-010, Korea)

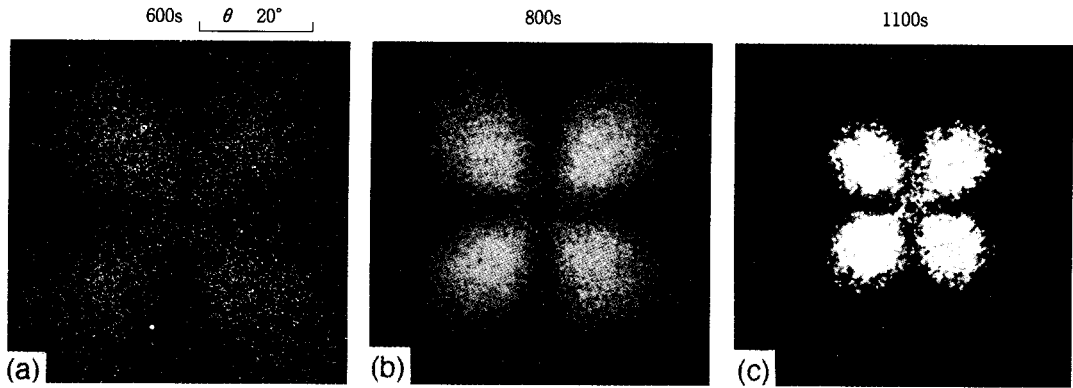


그림 15. Series of H_V light scattering patterns during the crystallization at $T_c=120\text{ }^\circ\text{C}$: obtained by CCD camera, subtracting the background intensity from the observed one.

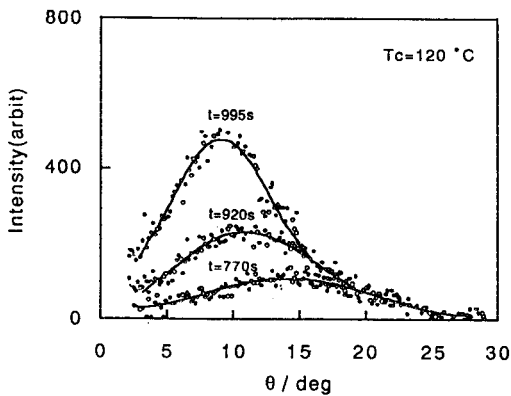


그림 16. Light scattering profiles for various crystallization times.

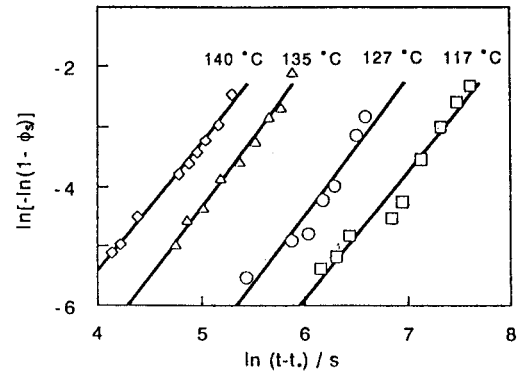


그림 17. Avrami plots.

다. 여러 온도에서의 결정화 초기에 대한 Avrami plot 을 그림 17에 나타냈다. 모든 온도에서 직선을 보여주고 있는데 이는 a 가 결정화 시간과 함께 변하지 않는다는 것을 나타낸다. 즉 결정형태(모양)가 결정화 시간에 따라 변하지 않는다는 것을 의미하며, 이는 구정이 결정화 초기부터 생성되어 모양의 변형없이 성장한다는 그림 15의 결과를 뒷받침한다.

그림 18은 PET를 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 등온 결정화시켰을 때 시간에 따른 Q_{Hv} , Q_{Vv} 변화를 나타내고 있다. $\langle \eta^2 \rangle (\propto Q_{Vv})$ 는 $t=t_0$ 에서 시작되고 Q_{Hv} 는 시간이 좀더 지난 후인 $t=t_1$ 에서 시작된다. 이는 time lag(t_1-t_0) 사이에 등방체(isotropic domain)가 존재한다는 것을 암시한다. 그 등방체의 크기는 V_V 산란 프로파일로부터 구할 수 있다. V_V 산란패턴이 초기에는 방위각 의존성이 없는 원대칭이기 때문에 다음 식으로 주어지는 Debye-Bueche 이론을³ V_V 산란 프로파일에 적용할 수 있다.

$$I(q) = \left(\frac{1}{A+Bq^2} \right)^2 \quad \text{단, } A, B \text{는 상수} \quad (24)$$

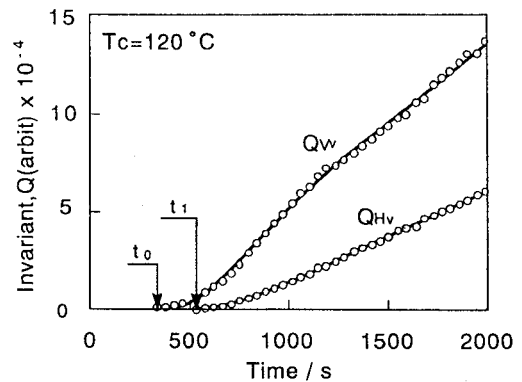


그림 18. Time variations of the invariants Q_{Hv} and Q_{Vv} .

그 등방체의 반경 R_{iso} 는 Debye-Bueche 상관거리 $a = (B/A)^{1/2}$ 와 체적분율 ϕ_s 로부터 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$R_{iso} = \frac{3a}{4(1-\phi_s)} \quad (25)$$

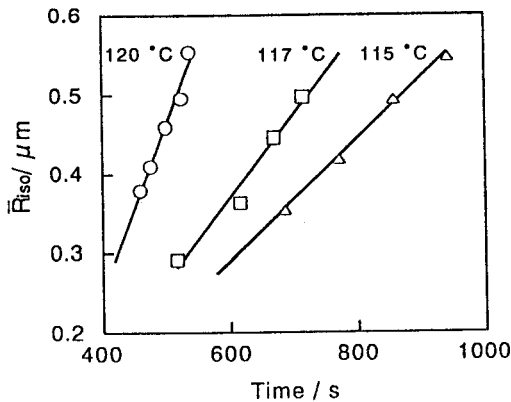


그림 19. Time variation of the radius of the isotropic domain

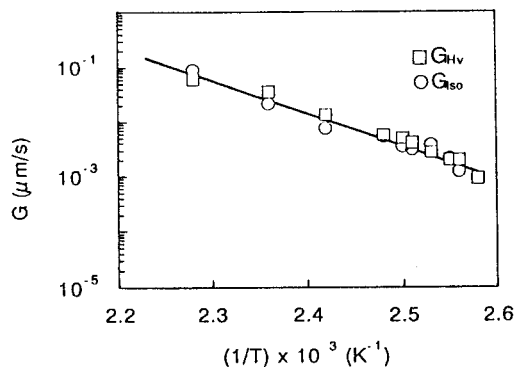


그림 20. Temperature dependence of the growth rate of the isotropic domain and that of the spherulite.

t_1 은 아주 초기에 가깝기 때문에 $\phi_s \approx 0$ 으로 가정할 수 있다. 등방체의 시간변화가 그림 19이고, 선성장속도는 그림의 기울기 $G_{iso}(=dR_{iso}/dt)$ 로부터 구할 수 있다. 그 G_{iso} 와 H_V 산란피크로부터 구해진 구정반경의 선성장속도 G_{Hv} 의 온도의존성을 나타낸 것이 그림 20이다. 똑같은 온도의존성을 보여주고 있는데 이는 등방체가 결정전 구체화라는 것을 암시한다.

구정 내부의 상대결정화도 ϕ_{cs} 는 Q_{Hv} 및 Avrami식을 사용하면 다음과 같이 주어진다.¹³

$$\phi_{cs} = \frac{\phi_{sc}(t)}{\phi_{sc}(\infty)} = \frac{\langle \delta^2 \rangle t^{1/2}}{\langle \delta^2 \rangle_{\infty}^{1/2} [\phi_s]^{1/2}} \quad (26)$$

$\phi_{sc}(\infty)$ 는 결정화가 종료되었을 때의 구정내부 결정화도이다. 그림 21은 식 (26)로부터 구한 ϕ_{cs} 의 시간변화인데 시간에 따라 ϕ_{cs} 가 증가한다는 것을 알 수 있다. 한편 구정내부의 무질서도파라미터 ξ 도 2.2절에서 서술한 것처럼 $\omega=4$ 와 $\omega=15$ 의 강도비로부터 구할 수 있다. 그 결과가 그림 22인데 시간에 따라 ξ 가 감소하는 것을 알

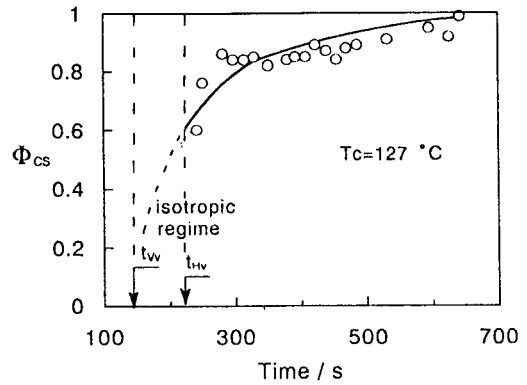


그림 21. Time variation of the relative crystallinity ϕ_{cs} .

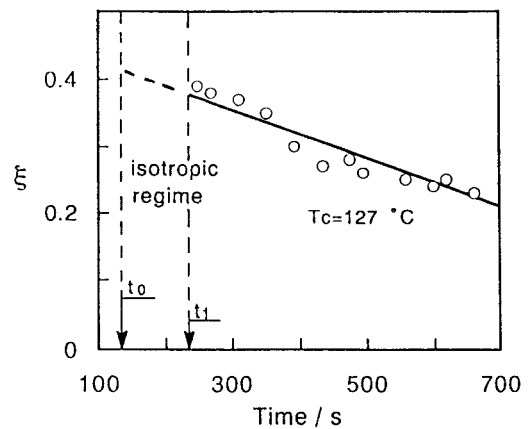


그림 22. Time variation of disorder parameter ξ .

수 있다. 이는 구정이 성장하면서 내부구조의 규칙성 즉, 결정 피브릴의 규칙성이 높아진다는 것을 의미한다.

5. 부록 : 광산란 장치의 종류 및 특성

5.1 사진법

사진법은 오랜 역사를 갖고 있으며 가장 간단한 광산란 측정방법이다. 편광자를 통해 선편광된 레이저빔을 시료에 조사시키고 그 때 발생하는 산란광을 검광자로 검출한 후 사진필름에 노출시키거나 불투명 유리 등의 스크린에 투영함으로써 육안으로 관찰할 수 있다. 산란광 이외의 외부빛으로부터의 영향을 최대한 배제시키기 위하여 광차단용 암막 등으로 장치전체를 보호하는 것이 바람직하다. CCD 카메라나 VTR을 연결, 기록함으로써 시간에 따라 변화하는 산란패턴을 관찰할 수 있으며 또한 컴퓨터를 이용하여 각종 데이터를 기록함으로써 산란광을 용이하게 해석할 수 있다.

5.2 강도법

강도법은 산란광의 강도를 여러 센서를 이용하여 측정함으로써 산란광을 정량적으로 측정하는 방법이다. 편광 조건 및 검광자 배열에 관한 것은 사진법과 동일하다. 이용되는 센서 및 데이터 수집에 대해서는 다음 기회에 설명하기로 한다. 산란에 의해 시료의 구조를 조사하기 위해서는 산란각도의 산란각도 의존성을 측정하는 것이 중요하다. 산란각도 의존성을 측정하는 방법은 다음 절에서는 하겠지만 이용되는 광센서에 따라 여러 가지가 있다.

5.3 데이터 보정

측정된 산란강도는 몇 가지의 데이터 보정을 필요로 한다. 우선 시료 전면에 광이 입사될 때와 산란될 때 광의 굴절을 고려하지 않으면 안된다.¹⁴⁻¹⁶ 이는 정확한 산란각을 얻기 위하여 필수적이다. 뿐만 아니라 시료 표면에서의 입사광과 산란광의 반사, 다중산란(multiple scattering),¹⁷ 광학계 장치의 보정이 필요한 경우도 있다. 또한 산란광의 입사에 의해 시료의 입사체적이 변화할 경우에도 보정을 해야 한다. 다중산란이 과도하게 발생하면 산란상은 회미해지며 이 때의 보정방법은 없다. 산란패턴을 관측하고자하는 시료는 최소한 그 시료를 통하여 상대쪽의 모양이 보일 정도의 투명성을 갖지 않으면 안된다. 그렇지 않으면 강하게 광을 산란시켜 다중산란이 일어난다. 따라서 산란이 너무 강할 경우에는 얇은 시료를 사용해야 될 것이다. 또한 시료 내부에 불순물이나 기포 등의 이물질이 있을 경우 광은 강하게 산란되기 때문에 가능한한 이물질이 혼입되지 않도록 시료 제작에 유의해야 한다. 시료 표면에 작은 요철이 생길 때의 표면산란은 보정이 불가능하기 때문에 시료 표면을 평평하게 해야 되며, 이것이 불가능할 경우에는 시료와 동일한 굴절률을 갖는 액체에 침적시켜 측정한다. 물론 이 경우에 사용되는 액체는 측정 중 시료가 팽윤 혹은 용해되지 않는 것이어야 한다. 시료를 항온조에 넣어서 온도를 변화시키며 측정할 때에는 항온조 window재료로부터의 산란이 허용 한도 내에 있는지 충분히 주의를 기울여야 한다. 특히 저온에서 측정할 때 window에 결빙 혹은 물방울, 서리 등이 부착되면 이에 의한 산란을 시료로부터의 산란으로 오인할 수도 있으므로 주의해야 한다. 광원강도의 변동을 강도모니터로 측정하여 강도를 보정한다.

5.4 검출기 및 데이터 집적

표 1에 광산란 측정에 사용되는 대표적인 검출기인 광전 증폭관(photomultiplier), 일차원 검출기인 포토다이오드 어레이(alley), 2차원 검출기인 CCD 카메라의 특징을 각각 비교하여 나타내었다. 광전 증폭관은 이를 그대로 광전자의 증폭기능을 내장하고 있는 고감도 검출기이므로 미약한 산란광까지 비교적 용이하게 측정할 수 있고, 다이내믹레인지, 직선성 또한 양호하다. 단, 광전 증폭관을 이용할 때에는 기종에 따라 정해진 적절한 전압을

표 1. 광전 증폭관과 포토다이오드 어레이의 특징

항 목	PM	PDA	CCD 카메라
다이내믹스범위	○	◎	×
직 선 성	◎	◎	△
위 치 측 정	점	1차원	2차원
시 분 할 측 정	△	◎	○
집 적 회 로	용이	복잡	내장
검출기의 크기	中	小	大~中

PM(photomultiplier) : 광전 증폭관.

PDA(photodiode alley) : 포토다이오드 어레이.

가하여야 하며 광전위의 증폭회로에도 충분한 주의를 기울이지 않으면 노이즈(noise) 등에 의해 본래 가지고 있는 성능을 발휘시킬 수 없다. 또한 시분할 측정의 경우 증폭회로의 응답속도도 고려해야만 한다. 포토다이오드(photodiode)는 다이내믹레인지와 직선성은 양호하지만 출력전류가 미약하기 때문에 증폭회로 구성에 많은 것을 고려해야 한다. 그러나 최근의 반도체기술 혁신에 의해 예전에는 상상도 할 수 없을 정도의 고성능 IC가 개발되어 포토다이오드용 고정밀 광전류적분회로의 사용이 가능하게 되었다.

이상에서 언급한 이유 때문에 광전 증폭관과 포토다이오드 어레이는 광산란의 정량적인 측정에 적합하다. 그러나 이들 검출기는 하나의 수광면에 입사한 광을 검출하기 때문에 광산란 강도 프로파일을 측정하기 위하여는 검출기를 움직여서 산란각을 변화시킬 필요가 있다. 검출기의 움직임에는 일정 시간이 걸리기 때문에 이 방법은 빠른 모폴로지 변화 측정에는 적합하지 않다. 그러나 수십초 이상의 time scale이라면 시분할 측정에도 유효하다. 산란 각 측정을 위해 검출기가 움직일 때 광원의 강도가 변하면 정확한 산란강도 프로파일을 얻을 수 없기 때문에 강도모니터에 의해 항상 광원의 강도를 측정하여 측정강도를 보정한다. 이 광산란 광도기의 각도분해능을 향상시키기 위해서는 입사범위의 크기와 편광을 작게 하면 되지만 이러한 경우 시료의 조사 단면적이 작게 되어 시료의 극히 일부의 평균정보 밖에 얻을 수 없을 뿐만 아니라 소위 speckle 영향이 커져 바람직한 데이터를 얻을 수 없다. 그러나 광전 증폭관 앞에 렌즈와 조리개를 함께 설치하면 산란각 이외의 산란광이 광전 증폭관에 입사되는 것을 방지할 수 있기 때문에 전술한 문제점을 해결할 수 있어 높은 각도분해능이 얻어진다. 이 방법은 1차원 혹은 2차원 검출기에서는 이용이 곤란하기 때문에 아주 높은 각도 분해능을 필요로 할 경우(초소각산란)에서는 이런 검출기 움직임형 광산란 장치가 유일한 방법이다. 보다 빠른 시분할 측정을 목적으로 광전 증폭관이나 포토다이오드를 다수 배열시켜 검출기를 움직이지 않고 여러 산란각도의 산란광을 동시에 측정할 수도 있다. 그러나 광전 증폭관의 경우에는 적어도 두께가 10 mm 정도이기 때문에 검출기 크기 등의 제한에 의해 산란각 180° 중에 50~100

소자를 배치하는 것이 최대 한계이다. 또한 광전 증폭관은 가격이 고가라는 단점이 있다. 이런 측면에서는 포토다이오드가 많은 소자를 사용할 수 있어 유리하다. 하나의 칩에 많은 포토다이오드 소자를 1차원상으로 배열한 포토다이오드 어레이가 시판되고 있다. 단 일반에 시판되고 있는 포토다이오드 어레이는 이미지 스캐너 등의 센서로 이용되는 것으로 약한 광산란 측정에는 적합하지 않다. 광산란용에는 분광측정용으로 개발된 소자의 수광면적이 넓은 것이 적당하다. 최근에는 1024소자 분광측정용 포토다이오드 어레이도 시판되고 있다. 다이내믹레인지는 16비트 AD변환기를 이용하여 약 4자리 숫자의 산란강도 변화에도 대응할 수 있도록 되어있다. 또한 적분시간의 변경에 의해서도 산란강도 변화에 대응할 수 있어 전체적으로는 6자리 숫자정도의 다이내믹레인지가 가능하다. 특히 최근에는 AD변환기 및 제어용 마이크로프로세서의 고속화가 진행되고 있어 포토다이오드 어레이를 이용한 빠른 시분할에 의한 광산란 측정이 장래 개발될 것으로 생각된다.

여기에서 각 검출기에 대한 데이터 보정에 대하여 설명하고자 한다. 광전자 증폭관이나 한 개의 포토다이오드는 앞서 언급한 것처럼 입사광량과 출력에 뛰어난 직선성이 있기 때문에 증폭회로 등에 충분한 주의를 기울이면 그 보정은 필요없으므로 암전류(광이 입사되지 않은 때의 출력전류)를 빼는 것으로 충분하다. 여러 개의 검출기를 사용할 경우 즉 1차원, 2차원 검출기의 경우에는 각각의 소자감도가 다르기 때문에 강도가 일정한 빛을 입사시켜 강도보정 데이터를 얻은 후 이에 근거하여 소자감도 보정을 하지 않으면 안된다. 상기의 포토다이오드 어레이나 여러개의 광전 증폭기를 사용할 경우에 검출소자 하나하나에 전용의 증폭기 혹은 적분기를 사용할 때는 증폭기 등을 포함한 감도보정이 필요하다.

2차원 검출기를 이용하면 빠른 시분할 측정이 가능하다. 광산란은 X-선산란과는 달리 산란체 광축의 배향산란이 있으면 비록 평균배향이 랜덤하더라도 비등방적인 산란상이 얻어지기 때문에 이런 경우에는 2차원 검출기 사용이 바람직하다. 그 대표적인 것이 CCD 카메라이다. 다이내믹 레인지에서는 광전 증폭관이나 포토다이오드에 비하여 훨씬 뒤떨어진다. 다이내믹 레인지는 세자리 숫자에 지나지 않아 광량의 변화에 대하여 조리개를 사용하고 있다. 이 때문에 광산란의 정량적 측정에 한계가 있다.

그러나 2차원적인 산란패턴을 간단히 측정할 수 있다는 것은 매력적이라고 할 수 있겠다. CCD카메라를 이용할 때 어려운 점은 소자의 유효면적이 작기 때문에 렌즈 등 산란광을 집광시키는 수단이 필요하지만 광각까지 집광시킬 수 있는 적당한 방법이 없기 때문에 어느 정도 작은 각도 측정에만 한정된다. 2차원 광검출기를 사용할 경우 1차원 광검출기와 마찬가지로 각 소자의 감도가 다르기 때문에 보정이 필요하다. 그러나 1차원과는 달리 수 많은 소자 모두를 보정한다는 것은 거의 불가능하다. 2차원 광검출기는 앞서 언급한 것처럼 고도의 정량적인 측정이 불가능하기 때문에 소자감도의 엄밀한 보정은 아무런 의미가 없다고 할 수 있겠다.

6. 결 론

레이저를 이용한 광산란 측정법에 대하여 간단히 설명하였다. 이 분야에서는 전자기학, 컴퓨터기술의 진보에 힘입어 측정기술이 비약적으로 발전하고 있다. 광산란에 있어서 파장이 다른 여러 종류의 레이저를 이용하여 각 파장에 상응하는 크기의 모폴로지를 관찰할 수 있다. 또한 레이저의 광강도(출력)도 종류에 따라 다르기 때문에 용도에 맞는 것을 선택할 수 있을 것이다. 지금까지 광산란에는 주로 He-Ne레이저, Ar레이저 등의 가스레이저가 사용되어 오고 있다. 반도체 레이저는 적외선에서부터 단파장에 이르는 광범위한 파장을 갖고 있어 장래 모폴로지 측정범위가 아주 넓은 광산란 장치가 등장할 것으로 기대하는 바이다.

참 고 문 헌

13. C. H. Lee, H. Saito and T. Inoue, *Macromolecules*, **26**, 6566 (1993).
14. R. S. Stein and M. B. Rhodes, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1873 (1960).
15. R. S. Stein and J. J. Keane, *J. Polym. Sci.*, **17**, 21 (1955).
16. S. Clough, J. J. Aartsen and R. S. Stein, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3072 (1965).
17. E. R. Prud'homme, L. Bourland, R. J. Natarajan and R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1955 (1974).