

Combinatorial 방법을 이용한 고분자 코팅 및 박막 특성 분석

한중탁

1. 서론

R. A. Fisher(1890~1962)에 의해 combinatorial 기법이 고안된 이래 고성능(high-throughput) 분석 방법은 새로운 물질의 합성, 배합 및 분석뿐만 아니라 물질의 조합 등의 연구분야에서 집중적으로 이루어지고 있다. 이러한 연구를 통해 재료의 발견에서부터 공정과 제작, 피집성, 자기조립, 전도성, 발광특성에 이르는 현상에 대한 기초연구를 진행할 수 있는 도구로 활용되고 있다.¹ 일찍이 combinatorial 기법을 이용한 재료연구는 ternary metal alloys나² 무기재료의³ 상거동 측정을 위해 스퍼터링 방법을 이용해 재료의 조성구배 라이브러리를 제조하는 것이었다. 그러나, 컴퓨팅 기술과 기기자동화 기술의 미약으로 발전하지 못하고 최근에 재료와 화학 연구자들이 이러한 combinatorial과 high-throughput 기법에 눈을 돌리면서 제약 및 촉매 산업의 발전에 많은 기여를 하고 있다.³ 신물질/소재 개발연구의 성공 여부 및 경쟁력의 유무는 우리가 얻고자하는 물리적 특성을 보유한 물질을 얼마나 신속하게 획득하고 분석하여 적용하느냐에 달려있다. 즉 신물질/소재 개발의 경쟁력은 선도물질의 확보 및 선도물질의 최적화 단계의 경쟁력과 밀접한 상관관계를 가지게 된다.

고분자 재료는 구조제, 패키징, 마이크로일렉트로닉스, 코팅, 바이오 물질, 나노기술 등 다양한 분야에 응용이 가능하여 고분자재료의 합성 및 특성분석에 대한 기초연구는 매우 중요하다. 최근에는 마이크로 또는 나노미터 수준에서 화학적 형태학적 제어 및 표면구조의 정밀 제어를 요구하고 있다. 이를 위해서는 다성분계의 혼합물, 복합체, 박막소재의 합성 및 가공이 필요로 되고 있다. 그러나, 이러한 시스템은 합성 및 가공에서 근본적으로 상변화, 미세구조, 계면 및 표면구조 등의 아주 복잡한 현상들이 발생할 수 있다. 예열전중합의 경우 콜로이드 화학, 마이셀화, 상변화 등 복잡한 현상이 있다. 코팅 및 박막의 경우 기계적, 광학적 특성, 미세구조, 상변화, 젖음특성 등은 기질의 표면에너지와 박막의 두께에 따라 매우 민감하게 변화할 수 있다. 통상적인 방법에 의해서는 이러한 고분자 소재의 합성과 분석 및 가공에 있어서 하나의 시편을 한번 측정하는 기법(one-sample-one-measurement)을 사용하게 된다. 이러한 기존의 방법은 예상되는 변수가 정해져 있거나 이론적으로 예상이 가능한 경우 용이하다. 그러

나 다성분계(multicomponent), 다상계(multiphase), 생체활성 물질, 고분자 박막 등 복잡한 현상과 수많은 변수를 가지는 시료의 경우에는 기존의 방법은 적당하지 않다. 따라서, 다양한 변화의 조합을 통해 매우 효과적으로 복잡한 물질을 합성하고 분석하는 기법이 필요하게 된다. Combinatorial기법에서는 다양한 변수의 조합을 통해 효과적으로 빠르게 새로운 물질을 개발하고 특성을 측정하기 위해 실험디자인, 라이브러리 형성, 고성능 스크리닝, 정보과학 등을 이용하게 된다.⁴

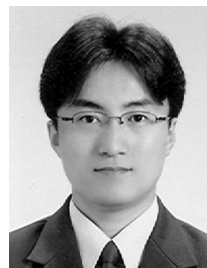
조합기법에 대한 연구는 현재 미국표준연구소 조합기법센터(NIST Combinatorial Methods Center, NCMC)를 중심으로 Georgia공대, Eindhoven 대학 등에서 이루어지고 있으며, 2007년 Applied Physics Letters에 특별 섹션으로 발표되기도 하였다.

본 총설에서는 고분자 재료의 코팅막의 특성 분석에 있어 시간 비용을 단축할 수 있는 combinatorial 기법에 대해 논의하고자 한다. 특히 고분자 박막의 두께 및 농도 구배, 기질의 온도구배 및 표면에너지 구배 등을 구현할 수 있는 방법에 대해 소개하고 이를 이용한 고분자 박막의 특성분석 예를 간략히 소개하고자 한다.

2. Combinatorial 기법을 위한 구배(Gradient) 형성 방법

2.1 두께구배 라이브러리(Thickness Gradient Libraries)

고분자 블렌드, 블록공중합체 등은 두께에 따라 상변화를 일으키므로 두께구배를 통해 박막의 두께에 따른 변화를 하나의 시편에서 손



한중탁

2000 단국대학교 고분자공학과(학사)
2002 포항공과대학교 화학공학과(석사)
2005 포항공과대학교 화학공학과(박사)
2005~2006 포항공과대학교 화학공학과 박사후 연구원
2006 미표준연구소(NIST) 방문연구원
2007~현재 한국전기연구원 선임연구원

Characterization of Polymer Films by Combinatorial Method

한국전기연구원 CNT전극전문연구팀(Joong Tark Han, CNT Electrode Research Group, Advanced Materials & Application Research Division, Korea Electrotechnology Research Institute, 28-1 Sungju-dong, Changwon, Gyeongsangnam-do 641-120, Korea) e-mail: jthan@keri.re.kr

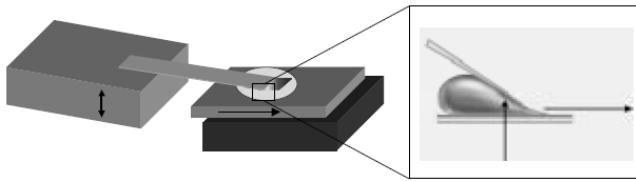


그림 1. 두께구배를 지니는 고분자 박막 제조 장치 개념도.

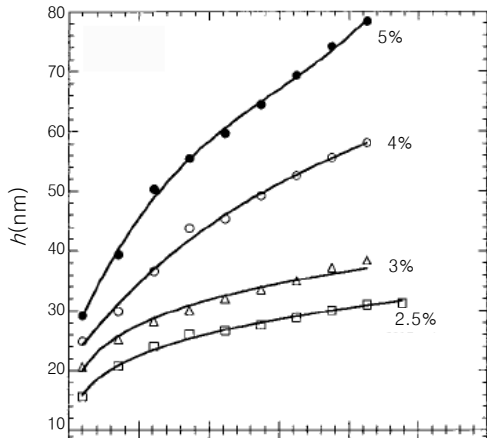


그림 2. 고분자용액의 농도에 따른 위치별 두께 변화. 농도가 진할수록 두께구배가 커짐.

쉽게 연구할 수 있다. 연속적인 두께구배를 가지는 고분자 코팅은 그림 1에서 보는 바와 같이 속도구배가 가능한 나이프 코터를 이용하여 제조가 가능하다. 일정량의 고분자 용액을 나이프 안쪽 가장자리에 떨어뜨리고 나이프를 대략 5도 정도 기울이고 시편이 놓여진 기판을 일정속도로 가속시키면서 이동하게 되면 고분자 박막의 두께를 나노미터 스케일에서 구배조절이 가능하다(그림 2).⁵

2.2 온도구배 라이브러리(Temperature Gradient Libraries)

온도구배는 초기에는 고분자 박막의 dewetting현상이나 경화성 고분자의 경화조건 등에 대한 실험을 주로 행하였다. 그러나 최근에는 열에 의해 자기조립하는 블록공중합체나 전도성 고분자의 온도 영향을 관찰하는 연구에 사용되어지고 있다. 온도구배는 열소스와 냉각 장치가 장착된 금속기판을 이용하게 되는데, 시편의 산화와 대류에 의한 열전도를 최소화하기 위해 기판을 밀봉하고 진공펌프를 연결하여 사용하기도 한다. 그림 3에서 보는 바와 같이 두께구배를 지니는 고분자 시편을 열구배 기판에 위치시켜 두께와 온도에 따른 고분자 박막의 특성을 관찰할 수 있게 된다. 이때 표면의 광학특성은 상하좌우 위상변화를 자동으로 조절되는 스테이지를 장착한 광학현미경을 이용하여 위치에 따른 박막의 정보를 자동으로 저장하게 된다.⁵

2.3 표면 화학구배(Surface Chemical Gradient)

고분자 코팅 및 박막 시스템에서 기질의 친수성과 소수성에 따른 필름 안정성, dewetting 그리고 블록공중합체와 블렌드의 상변화에 대한 연구가 진행되어 왔다. 표면 화학구배는 특히, 최근에 세포, 단백질, 효소 등의 표면에너지에 따른 흡착 및 성장특성을 관찰하는 연구에 유용하게 활용되고 있다. 일반적으로 표면 화학구배는 다음과 같은 두 가지 방법으로 제조될 수 있다. 에너지 빔의 조사나 화학적 에칭 방법으로 기질 최외각의 표면층의 특성을 순차적으로 변화시키는 방법과 자기조립물질이나 얇은 고분자 막의 구배를 주는 두 가지 방법이

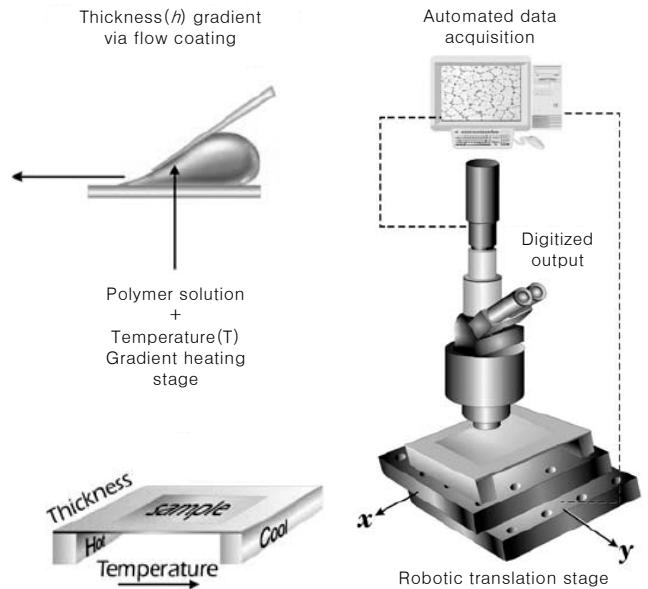


그림 3. 두께구배와 기판의 온도구배 장치의 조합. 조합기법에 의해 제조된 시편에 대한 광학현미경을 이용한 분석과 이미지 데이터에 대한 정보학 분석을 통한 고성능 분류(high-throughput screening).

주로 사용되고 있다. 이에 대해 좀 더 자세히 살펴보면 다음과 같다.

자기조립박막을 이용한 방법은 주로 실리콘산화층을 실란으로 개질하거나 금이나 은 표면을 알칸티올로 개질하는 방법이 있다. 이 때 표면에너지 구배는 기상 또는 액상으로 증착시 자기조립 물질의 농도 구배에 의해 형성된다. 실란을 이용한 방법은 1992년 Chaudhury와 Whitesides에 의해 개발되었다.⁶ 그들은 테실트리클로로실란 파라핀 오일에 용해시키고 이를 실리콘 표면에 증발시켜 농도구배를 지니는 표면으로 제조하였다. 이 방법은 그 후에 Chaudhury와 Genzer에 의해 집중적으로 연구가 되었으며, 고분자 중합 개시제 농도구배에 따른 고분자 브러쉬의 길이 구배를 주는 등의 연구에 응용되기도 하였다.^{7,8}

알칸티올을 구배를 형성시키는 방법은 1995년 Liedberg와 Tengvall에 의해 처음으로 개발되었다.⁹ 이 들은 두 가지 다른 기능성 말단기를 지니는 알칸티올을 이용해 확산법에 의한 농도구배에 의해 표면에너지 구배를 지니는 골드 기질을 제조하였다(그림 4). 또한 2000년에 Terrill과 그 동료들은 자기조립박막으로 완전히 개질된 표면에 전위차를 발생시켜 전기화학적 방법에 의한 자기조립 물질의 탈착에 의한 구배를 형성시켰다.¹⁰ 또는 저에너지 전자나 X-선 빔에 의해 알칸티올을 분해시켜 표면에너지 구배를 형성시키는 기술도 소개된 바 있다.¹¹⁻¹³ 이 방법들은 탈착되거나 분해된 부위에 다른 기능성기를 지니는 자기조립물질을 흡착시킬 수 있어 나노스케일에서 두 가지 물질에 의한 구배를 형성시킬 수 있는 장점을 지니고 있다. 이외에도 diffusion-controlled depletion printing에¹⁴ 의해 자기조립물질 구배를 표면에너지 구배를 형성시킬 수도 있고(그림 5), contact printing에¹⁵ 자기조립물질이 코팅된 스템프를 기질에 접촉시켜 그 반응시간 차이에 따른 구배를 형성시키는 접촉프린팅(contact printing) 방법이 개발되었다.

최근에는 표면에 코로나,¹⁶ 자외선 등에¹⁷ 의해 발생하는 산소라디칼의 조사시간 구배를 적용하여 자기조립박막 및 고분자 표면을 분해시켜 표면에너지 구배를 형성시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 미표준연구소의 NCMC에서는 자외선-오존(UV-Ozone)을 자

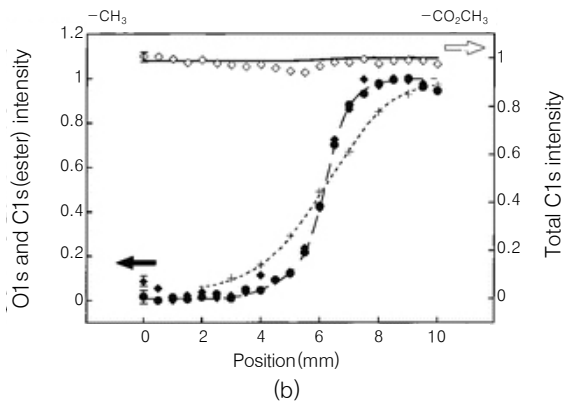
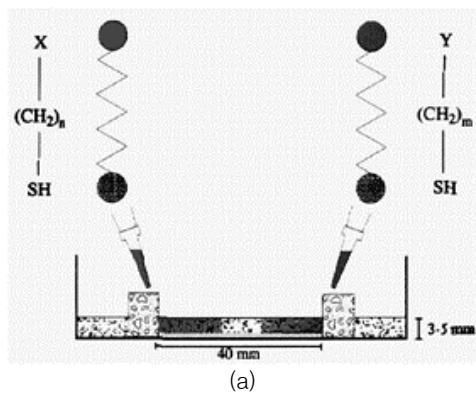


그림 4. Cross-diffusion 방식에 의해 두 가지 다른 관능성기를 지니는 알칸디올 조성 구배를 형성시키는 방법.⁹

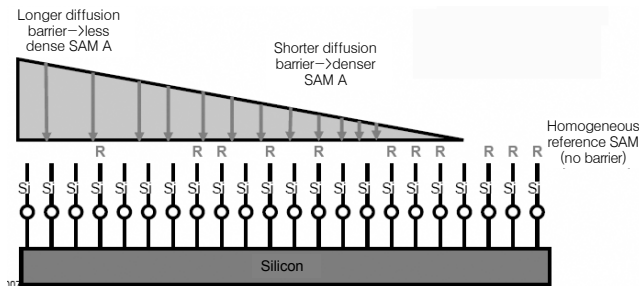


그림 5. Diffusion-controlled depletion printing에 의한 표면에너지 구배 형성 방법.¹⁴ PDMS와 같은 자기조립 물질이 확산될 수 있는 두께구배를 지니는 박막을 처리하고 하는 기질위에 부착시킨 후 자기조립 물질을 확산시킬 경우 기질까지 확산하는 자기조립 물질의 양에 차이가 생기므로 표면에너지 구배를 구현할 수 있음.

기조립박막 표면에 노출시켜 넓은 면적에서 표면에너지 구배를 실현하였다.¹⁸ 이 방법은 프로그램화된 액추에이터를 이용해 시편의 이동을 자유자재로 변화시켜 표면에너지를 선형으로 변화시키거나 파동형태로 변화시킬 수도 있다(그림 6).¹⁹ 이러한 표면에너지 구배 장치를 이용할 경우 그림 7에서 보여지는 바와 같이 소수성 물질로 코팅된 나노구조 표면을 처리할 경우 초발수부터 초친수에 이르는 극단적인 표면에너지 구간을 구현할 수도 있다.²⁰ 이 결과는 유기물 코팅에 의한 마찰 연구에 관심을 받고 있다.²¹

2.4 라이브러리를 이용한 측정에 있어 불확실성과 통계적 고려³

위의 방법으로 두께, 온도, 표면에너지 등의 구배를 지니는 시편을 제조할 경우, 시료의 조성이 일정하지 않은 경우, 측정된 재료의 특성에 편차가 발생할 수 있다. 조합기법에 의해 측정된 많은 특성들은 주

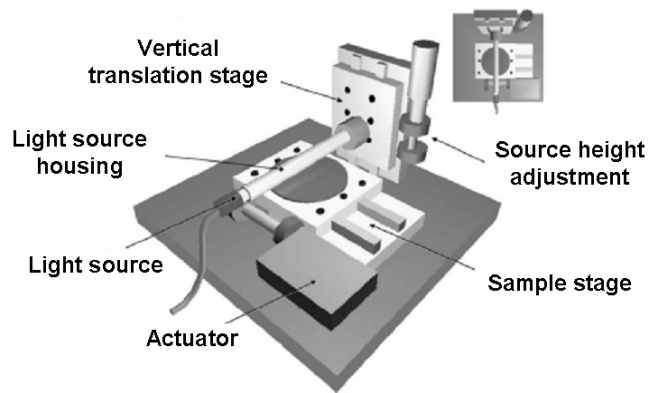


그림 6. Combinatorial 기법에 의해 UV-Ozone을 기질에 조사하여 표면에 너지 구배를 형성시키는 방법.¹⁸

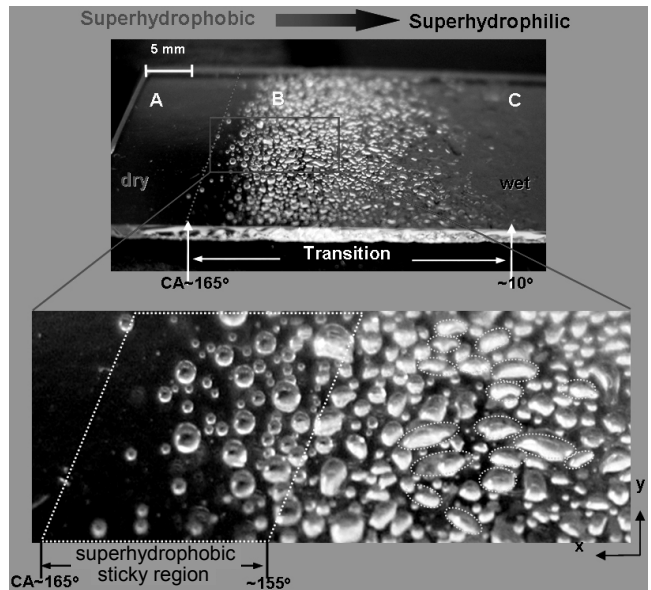


그림 7. 나노입자를 이용해 형성된 소수성 나노구조 표면에 UV-Ozone을 조사하여 초발수에서 초친수에 이르는 표면을 구현하였다.²⁰

로 현미경(광학, 형광, 전자, 전자탐침 등) 또는 분광학(자외선, 적외선)을 이용하게 된다. 이때 라이브러리에서 구배에 따른 수평방향의 불확실성에 대한 이해가 매우 중요하다. 광학이미지를 통한 분석의 경우를 살펴보면 전체 시편에 대해 길이 L 인 가상의 측정사이트로 나누어지고 이에 대해 각각의 측정사이트에 대해 길이 L 에 대한 온도(T)와 조성(ϕ)의 평균 $\langle T \rangle$ 와 $\langle \phi \rangle$ 를 취하게 된다. 여러 가지 구배는 라이브러리 전체적으로 존재하므로 하나의 측정사이트에 대해서도 분산도($\delta\phi$ 와 δT)가 형성되어진다(그림 8). 측정사이트 면적이 클 경우 분산도 역시 커지게 된다. 대체로 $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ 의 이미지인 경우 $\delta\phi = 0.01$ 과 $\delta T = 0.3^\circ\text{C}$ 의 분산도를 가지게 된다. 따라서, L 이 감소할수록 불확실성 또한 감소하므로 샘플링 개수가 감소하게 된다.

이러한 문제로 인해 $\delta\phi$ 와 δT 의 밸런스를 맞추면서 최적화된 L 을 정하는 일이 중요하게 된다. 이러한 여러 인자들이 측정사이트 내에서 어떤 평균 특성 $\langle p \rangle$ 의 분산도에 미치는 영향은 Standard uncertainty propagation으로 설명할 수 있다.

$$\Delta \langle p \rangle = (\partial \langle p \rangle / \partial N) \Delta N + (\partial \langle p \rangle / \partial T) \Delta T + (\partial \langle p \rangle / \partial \phi) \Delta \phi \quad (1)$$

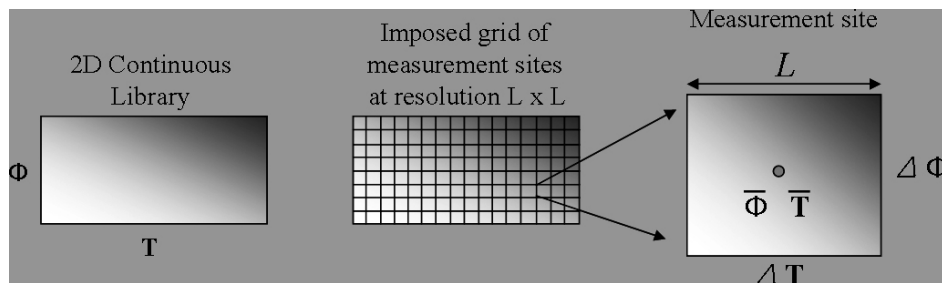


그림 8. 해상도 $L \times L$ 의 분리된 측정 사이트의 분포도. 측정사이트는 구배분산도 $\delta\Phi$ 와 δT 인 평균 T 와 Φ 지닌다.

여기서 $\langle p \rangle$ 는 T 와 Φ 그리고 측정사이트에서의 측정된 관찰 수($N \sim L^2$)이다. 이때 측정사이트에서 마이크로 구조 또한 입자 등의 숫자를 정확히 세었다고 가정한다(즉, $\delta N = 0$). Partial derivative는 측정된 데이터의 finite difference approximation(예, $\partial \langle p \rangle / \partial T = [\Sigma p(T_{i+1}, \Phi_i) - \Sigma p(T_{i-1}, \Phi_i)] / [N(T_{i+1} - T_{i-1})]$)으로부터 계산될 수 있다. $\delta\Phi$ 와 δT 는 각각 $\delta\Phi = m_\Phi L$ 와 $\delta T = m_T L$ 로 나타낼 수 있으며, m_Φ 와 m_T 는 라이브러리 제조과정에서 알고 있는 선형구배의 기울기를 나타낸다. 따라서, 특성 P 에 대한 error propagation은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta \langle p \rangle \sim (m_T + m_\Phi) / L \quad (2)$$

따라서, 라이브러리를 통해 측정하고자 하는 물질 특성의 불확실성은 주어진 온도와 조성에서 측정스케일 L 이 증가하거나 구배정도가 감소(온도 농도 불확실성 감소)하면 감소하게 된다.

조합기법을 위한 실험디자인이나 데이터 분석을 위해서는 다음과 같은 가이드 라인을 따라야 할 것이다.

(1) 측정 스케일 L 은 측정사이트에서 관찰하고자 하는 특징을 구분할 수 있는 범위에서 되도록 크게 한다.

(2) 구배기울기는 불확실성이 1% 이내에서 제어해야 한다.

이러한 불확실성 라이브러리 구배에 의한 것이며 기존 방식의 분석에서 기인한 불확실성은 별도로 고려해야 할 것이다.

3. 조합기법에 의한 고분자 박막 특성 평가에의 응용

3.1 고분자 박막의 Dewetting 특성 분석

그림 9는 실리콘 웨이퍼 표면에 코팅된 폴리스티렌(PS, Goodyear, $M_w = 1,900$ g/mol, $M_w/M_n = 1.19$) 박막의 온도-두께 구배에 따른 필름의 안정성에 대한 라이브러리를 나타내고 있다. $h = 33.1x^{0.30}$ ($1 < x < 28$) nm에 의해 $33 \sim 90$ nm 두께와 $85 < T < 135$ °C 범위에서 나타내고 있다. 그림은 dewetting이 시작된 후 2시간 후에 촬영한 광학현미경 사진으로 고분자 필름 안정성에서 온도와 두께가 미치는 영향을 하나의 시편에서 보여주고 있다. $h > 55 \pm 4$ nm에서 먼지와 같은 이성분들에 의해 형성된 원형홀이 기핵되고 온도에 따라서 홀이 성장하는 속도가 달라지게 된다. 또한 표면에너지 구배가 패턴으로 형성된 기질에서 동일 두께로 고분자 박막을 형성하고 dewetting 현상을 분석함으로써 라이브러리를 형성할 수 있다(그림 10).

3.2 박막 두께와 기질 표면에너지에 따른 블록공중합체 박막 모폴로지 분석

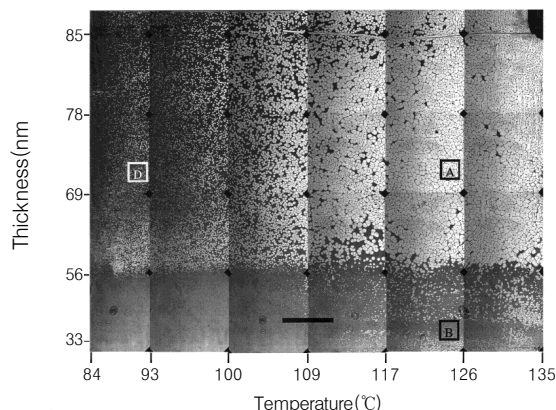
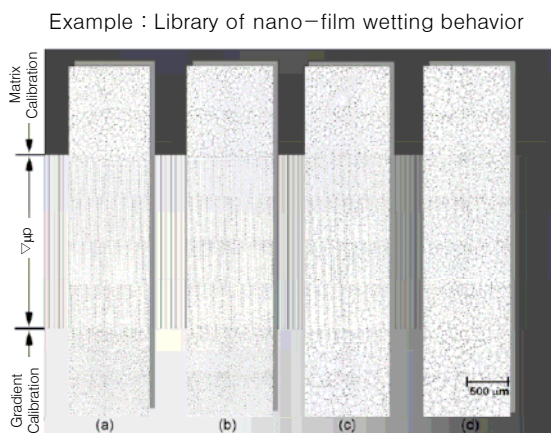


그림 9. 폴리스티렌($M_w=1,900$ g/mol) 필름의 두께-온도 조합 라이브러리의 광학이미지 조합. 스케일=2.0+0.1 mm.⁵



D. Julthongpipit et al. Nano Lett., 5, 1535 (2005).

그림10. 마이크로 패턴된 기질에 표면에너지 구배를 형성시켜 고분자 박막의 젖음현상에 대한 라이브러리 형성.²²

기존의 방식에 의한 대칭형 블록공중합체 박막의 표면 모폴로지에 대한 연구는 매우 활발히 진행되어 왔다. 이러한 연구를 통해 박막의 두께가 라멜라 두께 L_o 와 동일할 경우($h \approx mL_o$) 기질과 평행한 표면유도 라멜라가 형성됨을 밝혔다. $h \approx (m+1/2)L_o$ 인 경우 한쪽 블록이 기질이나 공기계면을 더 좋아하게 되어 박막의 두께에 따라 박막 표면에 홀 또는 아일랜드를 형성하게 된다. 기존의 배치형 실험을 통해서서는 무수히 많은 시편을 통해서 라이브러리를 형성할 수 있지만 앞서 소개한 두께-온도 구배 라이브러리 형성 방법을 이용할 경우 다양한 분자량을 지니는 블록공중합체의 미세한 두께 변화에 따른

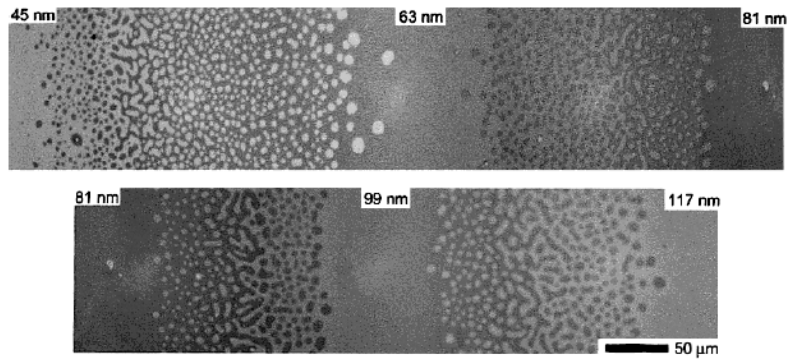


그림 11. 26 k PS-*b*-PMMA 두께구배 필름의 실제 광학이미지. 필름은 170도에서 6시간동안 열처리하였음. 각각의 두께 표시에서는 연속적으로 라멜라 모폴로지가 관찰되는 두께 영역($h \approx (m+1/2)L_o$, $m=2-6$).²⁴

표면 모폴로지를 관찰할 수 있다.^{23,24} 그 예를 살펴보면, 폴리스티렌-*b*-폴리메틸메타크릴레이트(PS-*b*-PMMA)를 앞서 소개한 바와 같이 knife-edge flow coater를 이용하여 두께 구배를 지나는 박막을 170 °C에서 30시간 이상 열처리하여 라멜라 형성을 함으로써 두께에 따른 표면 모폴로지를 관찰하였다. **그림 11**에서 보여지는 바와 같이 두께가 두꺼워짐에 따라 평평한 라멜라로부터 원형 아일랜드, 홀/아일랜드 그리고 홀을 거쳐 다시 라멜라 형태가 관찰되었다. 이는 앞서 언급한 두께에 따른 대칭형 블록공중합체의 표면 모폴로지를 잘 따르는 결과이다. 이러한 대칭형 블록공중합체의 박막 모폴로지는 두께구배뿐만 아니라 기질 표면에너지의 구배에 의해서도 그 차이를 쉽게 관찰할 수 있다.²⁵

또한, 최근에는 기질 표면에너지에 따른 삼중공중합체 박막의 표면 모폴로지와 dewetting 현상에 대해 연구가 진행되었다. 블록공중합체는 분자량, 조성 부피, 조성간 상호작용력 등을 제어할 수 있으므로 자기조립에 의한 나노구조 소재를 디자인할 수 있는 물질이다. 이런 관점에서 박막두께와 표면에너지 및 열처리 온도 등을 변화시킬 수 있는 조합기법은 매우 유용하다. **그림 12**에서 보여지는 바와 같이 삼중공중합체 박막은 공기와 기질의 상호작용에 영향을 받아 라멜라, 실린더 또는 dewetting과 같이 다양한 모폴로지를 형성할 수 있다. 벌크에서 교대 자이로이드 형태를 보이는 폴리(이소프렌-*b*-스티렌-*b*-에틸렌옥사이드) 삼중공중합체의 경우, 비대칭 규칙성을 보이는 표면에 수평한 라멜라 구조가 주로 형성되었다. 열처리를 지속적으로 수행할 경우 물접촉각이 70도 이하인 경우 autophobic dewetting 현상이 발생하였다. 이런 일련의 실험을 통해 하나의 시편으로부터 계면 상호작용에 의한 삼중블록공중합체 박막의 안정성을 평가할 수 있다.²⁵

3.3 조합기법에 의한 고분자 필름의 박리특성 분석

고분자 접착은 산업적으로 복합재, 코팅 및 미세전자소자 부품의 패키징 등에서 매우 중요하므로 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 무수히 많은 변수 중 하나만을 고려하여 접착특성을 분석하고 또 다른 변수를 고려하는 이런 일련의 실험은 많은 시간을 소비하는 비효율적 방법이다. 그 예로 **그림 13**에서 보는 바와 같이 기질 표면에 두께와 표면에너지 등의 구배를 형성시키고 테스트하고자 하는 고분자재료를 지지필름과 함께 접착시킨 후 박리테스트를 통해 기질의 특성에 따른 접착소재의 기질 접착력을 체계적으로 분석할 수 있다. 그림은 표면에너지 구배를 가진 기질에 코팅된 폴리메틸메타크릴레이트 코팅막의 저

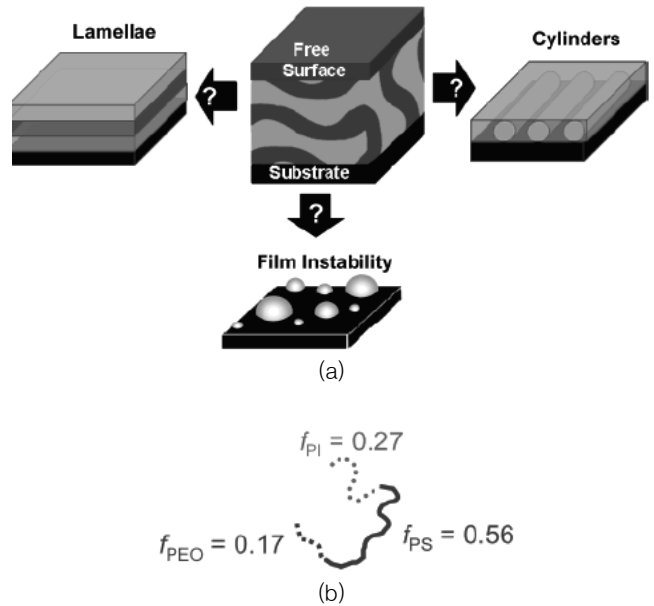


그림 12. 삼중블록공중합체 박막에서 공기 또는 기질과의 상호작용에 의한 박막 모폴로지 변화 모식도.

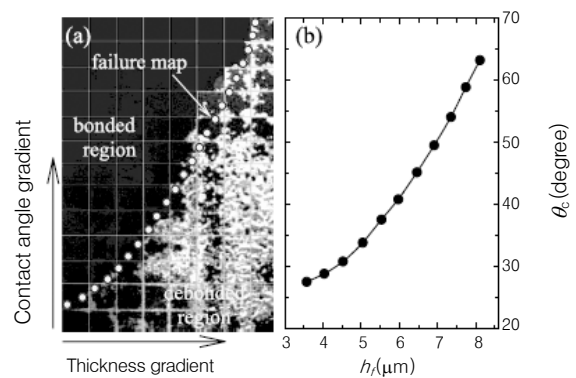


그림13. Combinatorial 모서리 박리 기법을 이용한 PMMA 필름.

온 박리 실험 결과이다. 표면에너지가 크고 필름 두께가 클수록 박리현상이 두드러지게 나타나는 것을 알 수 있다.²⁶

3.4 결정성 고분자 박막의 결정거동 분석

결정성 고분자의 결정화거동은 결정화온도, 박막두께, 기질과의 상

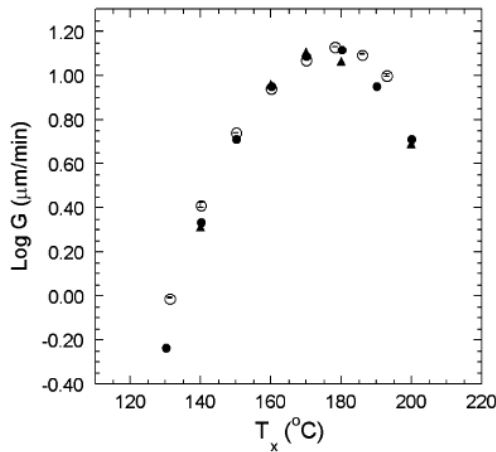


그림 14. 온도와 두께에 따른 이소택틱 폴리스티렌 박막의 결정화 속도.

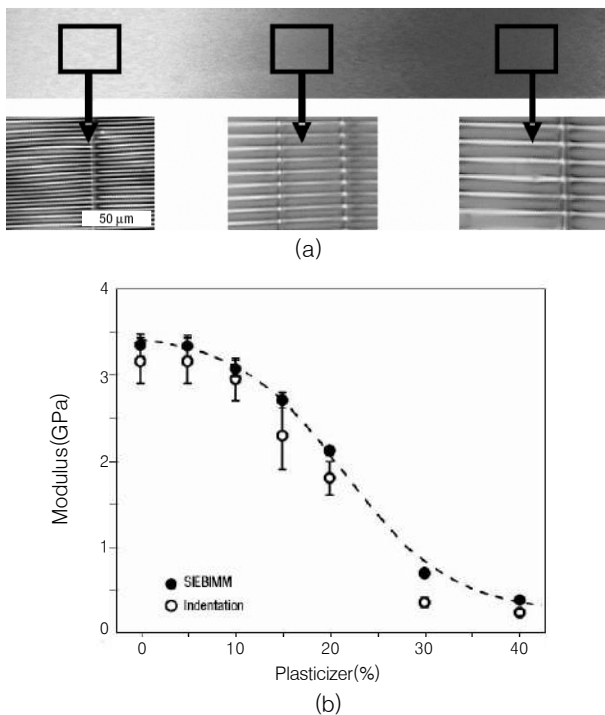


그림 15. 두께구배를 가지는 폴리스티렌 박막의 모듈러스 측정. (a) 박막두께에 따른 버클링 파장 변화. (b) plasticizer의 함량에 따른 폴리스티렌 박막의 모듈러스 변화.

호작용 등 많은 물리적 변수에 의해 변화할 있다. 이러한 변수의 효과를 동시에 관찰할 수 있는 방법으로 조합기법이 활용되고 있다. 그림 14에서 보는 바와 같이 두께구배를 지니는 이소택틱 폴리스티렌 박막을 온도구배 기질에 형성시켜 결정화 온도와 박막두께에 따른 결정화 속도와 표면 모폴로지 변화를 관찰하였다.²⁷

3.5 Combinatorial기법을 이용한 고분자 박막의 모듈러스 측정

그림 15는 strain-induced buckling instability에 의한 고분자 박막의 모듈러스 측정결과를 보여주고 있다. 그림 15(a)에서 보는 바와 같이 하늘색으로부터 파란색까지 두께구배를 지니는 고분자 박막을 제조한 후 PDMS와 같은 엘라스토머에 부착시켜 기질로부터 박리시킨 후 변형시킬 경우 버클링 현상이 발생하게 된다. 고분자 박막의 모

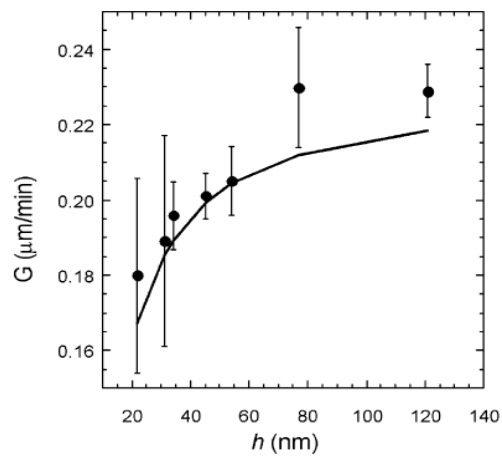
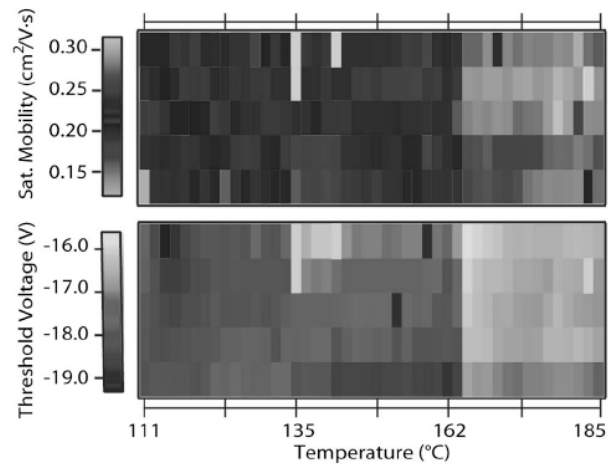


그림 16. Poly 2,5-bis-3-dodecylthiophen-2-yl thieno-[3,2-b] thio-phenes를 이용한 OFET의 각 픽셀에서의 포화이동도와 개시전압을 나타냄.



듈러스는 아래 buckling instability식의 변형식으로부터 계산할 수 있다.

$$\frac{E_f}{(1-\nu_f^2)} = \frac{3E_s}{(1-\nu_s^2)} \left(\frac{d}{2\pi h} \right)^3 \quad (3)$$

여기서 h 는 박막두께, d 는 임계파장, ν 는 Poisson비 그리고 E_f 와 E_s 는 각각 필름과 기질의 Young's modulus를 나타낸다.

폴리스티렌 필름의 버클링파장은 필름두께에 비례해서 증가하지만 모듈러스는 3.4 ± 0.1 GPa 이내에서 동일한 것을 알 수 있다. 이러한 방법은 그림 15(b)에서 보는 바와 같이 plasticizer의 농도구배를 지니는 폴리스티렌 박막의 모듈러스를 위와 같은 방법으로 측정할 수 있으며 그 데이터는 indentation으로 측정한 결과와 유사하여 그 신뢰성이 확인되었다.²⁸

3.6 전도성 고분자의 Annealing 효과 분석

최근 유기반도체 트랜지스터(OFET)에 대한 관심이 증가하면서 용액공정에 의해 자기조립형 전도성 고분자를 이용한 연구가 진행되고 있다. 여기서 OFET의 성능은 전도성 고분자 박막의 마이크로구조와 밀접한 관계가 있다. 박막의 마이크로구조는 사용되어지는 용매, 건

조속도, 용매 후처리 및 열처리 조건에 따라 변화하게 된다. 신규 합성된 전도성 고분자의 경우 이러한 모든 공정조건을 테스트하는 일은 매우 비효율적이다. 그림 16에서 보는 바와 같이 온도구배를 이용한 조합기법을 이용할 경우 열처리 온도에 따른 OFET에서 전도성 고분자의 포화이동도(saturation mobility)와 개시전압(threshold voltage)을 분류할 수 있다.²⁹

4. 결론

본 총설에서는 combinatorial 기법에 의해 고분자 박막의 특성을 분석하여 고성능으로 시편의 특성을 분류하는 방법에 대해 소개하였다. 고분자 박막은 일반적인 코팅재뿐만 아니라 확산장벽, 유전코팅, 반도체 패키징, 리소그래픽 레지스트 등 산업적 응용분야가 매우 증가하고 있다. Combinatorial 기법을 사용할 경우 박막의 두께, 조성, 기판의 온도 및 표면에너지 등의 다양한 변수를 하나의 시편에 적용하여 분석함으로써 고분자 박막의 정성적 또는 정량적 분석에 있어서 다양한 변수들을 조합하여 분석할 수 있는 플랫폼을 제공할 수 있다. 현재 국내에서는 combinatorial 기법을 이용한 고분자 박막의 연구가 활발히 진행되고 있지 않아 연구소 및 학교와 코팅 관련된 업계와의 협력으로 combinatorial 기법에 대한 연구를 진행할 경우 유기박막에 대한 보다 체계적인 연구가 진행될 수 있고, 새로운 제품개발에 보다 효율적으로 사용될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. C. Meredith, A. P. Smith, A. J. Crosby, E. J. Amis, and A. Karim, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (2002).
2. K. Kennedy, T. Stefansky, G. Davy, V. F. Zackay, and E. R. Parker, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3808 (1965).
3. J. J. Hanak, *J. Mater. Sci.*, **5**, 964 (1970).
4. W. Zhang, M. J. Fasolka, A. Karim, and E. J. Amis, *Meas. Sci. Technol.*, **16**, 261 (2005).
5. C. Meredith, A. P. Smith, A. Karim, and E. J. Amis, *Macromolecules*, **33**, 9747 (2000).
6. M. K. Chaudhury and G. M. Whitesides, *Science*, **256**, 1539 (1992).
7. J. Genzer, K. Efimenko, and D. A. Fischer, *Langmuir*, **22**, 8532 (2006).
8. J. Genzer, *J. Adhes.*, **81**, 417 (2005).
9. B. Liedberg and P. Tengvall, *Langmuir*, **11**, 3821 (1995).
10. R. H. Terrill, K. M. Balss, Y. M. Zhang, and P. W. Bohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 988 (2000).
11. N. Blondiaux, S. Zurcher, M. Liley, and N. D. Spencer, *Langmuir*, **23**, 3489 (2007).
12. N. Ballav, A. Shaporenko, A. Terfort, and M. Zharnikov, *Adv. Mater.*, **19**, 998, (2007).
13. R. Kluser, C. H. Chen, M. L. Huang, S. C. Wang, T. J. Chuang, and M. Zharnikov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **144**, 393 (2005).
14. T. Kraus, R. Stutz, T. E. Balmer, H. Schmid, L. Malaquin, N. D. Spencer, and H. Wolf, *Langmuir*, **21**, 7796 (2005).
15. S. H. Choi and B. M. Z. Newby, *Langmuir*, **19**, 7427 (2003).
16. B. S. Kim, S. Y. Lee, Y. H. Cho, J. Y. Youn, M. S. Kim, G. Khang, and H. B. Lee, *Nanotechnology*, **19**, 045301 (2008).
17. Y. Ito, M. Heydari, A. Hashimoto, T. Konno, A. Hirasawa, S. Hori, K. Kurita, and A. Nakajima, *Langmuir*, **23**, 1845 (2007).
18. S. V. Roberson, A. J. Fahey, A. Sehgal, and A. Karim, *Appl. Surf. Sci.*, **200**, 150 (2000).
19. B. C. Berry, C. M. Stafford, M. Pandya, L. A. Lucas, A. Karim, and M. J. Fasolka, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 072202 (2007).
20. J. T. Han, S. Kim, and A. Karim, *Langmuir*, **23**, 2608 (2007).
21. N. Canter, *Tribology & Lubrication Technology*, **63**, 16 (2007).
22. D. Julthonpiput, M. J. Fasolka, W. Zhang, T. Nguyen, and E. J. Amis, *Nano Lett.*, **5**, 1535 (2005).
23. A. P. Smith, C. Meredith, J. F. Douglas, E. J. Amis, and A. Karim, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 015503 (2001).
24. A. P. Smith, J. F. Douglas, C. Meredith, E. J. Amis, and A. Karim, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **39**, 2141 (2001).
25. T. H. Epps, III, D. M. DeLongchamp, M. J. Fasolka, D. A. Fischer, and E. L. Jablonski, *Langmuir*, **23**, 3355 (2007).
26. M. Y. M. Chiang, R. Song, A. J. Crosby, A. Karim, C. K. Chiang, and E. J. Amis, *Thin Solid Films*, **476**, 379 (2005).
27. K. L. Beers, J. F. Douglas, E. J. Amis, and A. Karim, *Langmuir*, **19**, 3935 (2003).
28. C. M. Stafford, C. Harrison, K. L. Beers, A. Karim, E. J. Amis, M. R. Vanlandingham, H. -C. Kim, W. Volksen, R. D. Miller, and E. E. Simonty, *Nature Mater.*, **3**, 545 (2004).
29. L. A. Lucas, D. M. DeLongchamp, I. McCulloch, M. Heeney, and G. E. Jabbour, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 012112 (2007).