

# PLS-II 소각 X-선 산란 빔라인을 이용한 고분자 분석

The Structure Analysis for Polymers via  
The Small Angle X-ray Scattering Beamline at PLS-II

김혜지 · 안형주 | Hye Ji Kim · Hyungju Ahn

Industrial Technology Convergence Center, Pohang Accelerator Laboratory,  
80 Jigokro-127-beongil, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 37673, Korea  
E-mail: hyungju@postech.ac.kr

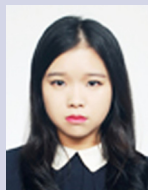
## 1. 서론

방사광 가속기란 전자총에 의해 만들어진 전자 빔을 주파수가 1~수십 GHz인 고주파를 이용하여 광속에 가까운 속도로 가속시키고, 이 전자 빔을 전자석 또는 영구자석을 이용하여 진로를 전환할 때 접선 방향으로 강력한 빛을 발생 시키는 거대 연구 시설이다. 이때 접선 방향에서 발생하는 빛을 방사광이라고 명칭하며 적외선 영역부터 X-선에 이르는 넓은 파장 영역의 빛을 발생 시킬 수 있고 실험실 수준의 광원에 비하여 백만 배 이상 강한 특성을 가진다. 넓은 영역의 파장 선택성, 강한 광원의 세기는 기존 실험실 장치로는 불가능했던 다양한 실험을 가능하게 함으로써 순수 기초 과학 및 의학, 철강, 반도체, 기계, 전자 공학에 이르는 다양한 응용 분야 연구의 획기적인 발전에 기여해왔다.

포항 가속기 연구소의 3세대 방사광 가속기 시설인 Pohang Light Source(PLS)는 국내 유일의 3세대 방사광 가속기이자 세계에서 5번째로 1994년에 완공되었다. 이후 2009년까지 30 여기의 빔라인을 이용하여 이용자 지원을 시작하였으며 매년 2,000명 이상의 연구자가 포항 가속기 연구소의 PLS 시설을 이용하기 위하여 방문하고 있다. 2010년에는 높아진 국내 연구진의 눈높이를 충족시키고 노후 설비의 교체를 위해 성능 향상 사업을 수행 했으며 이를 통해 세계 최고 수준의 방사광을 많은 연구자들에게 제공하고 있다. 현재에는 X-선 이미징, X-선 회절 및 산란, X-선 흡수 분광학, 표면, 연 X-선, 단백질 결정 구조 분석 등 다양한 분석 기법을 포함하는 34기의 빔라인이 운영되고 있다.

방사광을 이용한 다양한 분석 방법들 중 하나인 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering)법은 물질의 구조 분석에 이용되어온 가장 오래된 분석 기기분석법들 중의 하나로 무기물, 유기물 및 생체 구조물 등 다양한 분야의 재료에 대한 연구가 가능하며 용액 내에 분산된 입자의 크기, 비정질 고분자의 밀도 요동, 고분자의 상분리 거동 등 수 나노미터에서 수백 나노미터에 이르는 구조를 분석하기 위한 분석법이다. X-선을 시료에 조사하여 X-선이 시료를 통과하는 과정에서 산란 현상이 발생하며 전자 밀도 분포에 따라서 서로 간섭을 하게 된다. 이

Author



김혜지

2015 한국해양대학교 에너지지원공학과 (학사)  
2015 토리컴 기술연구소 사원  
2016-2018 RIST 위촉 연구원  
2018-현재 포항 가속기 연구소 위촉 연구원



안형주

2007 연세대학교 화학공학과 (학사)  
2009 연세대학교 화공생명공학과 (석사)  
2013 연세대학교 화공생명공학과 (박사)  
2013-2014 포항 가속기 연구소 (Post-Doc.)  
2014 포항 가속기 연구소 선임연구원  
9A U-SAXS 빔라인 매니저

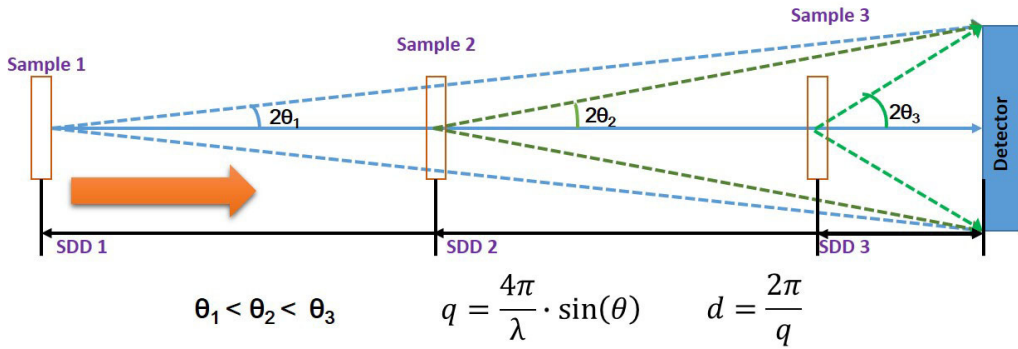


그림 1. 시료-검출기 거리에 따른 산란 각도 검출 범위.

때 상호 간섭을 통해 발생하는 보강 및 상쇄 현상을 관찰하고 이를 분석함으로써 시료 내부의 전자 분포를 알 수 있고 이를 통해 수 나노부터 수백 나노 영역에서의 구조 정보를 얻을 수 있다. 최근에는 에너지 기술, 나노 기술, 바이오 기술 및 다양한 재료 분야의 구조 분석이 큰 이슈가 됨에 따라서 방사광 소각 X-선 산란을 이용한 구조 분해 분석에 대한 활용도의 중요성이 점점 더 커지고 있다.

총설에서는 고분자 시료의 다양한 구조 분석에 응용이 될 수 있는 소각 X-선 산란 기법의 기본 원리에 대해서 간략히 소개 하고 다양한 고분자 시료 분석에 최적화 되어 있는 포항 가속기 연구소 소각 X-선 산란 빔라인의 시료 측정 방법, 분석 사례 및 측정 시스템에 대하여 소개하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 소각 X-선 산란 기법을 이용한 구조 분석

방사광을 이용한 소각 X-선 산란 (SAXS) 실험은 X-선 광원의 파장, 시료와 검출기 사이의 거리 및 검출기 크기에 따라서 분석할 수 있는 구조 크기 단위가 결정된다. SAXS 실험에서 시료 내부의 전자 밀도 차이에 발생하는 산란 강도는 아래와 같은 산란 벡터( $q$ )에 대한 의존 함수이다.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta) \tag{1}$$

여기서  $\lambda$ 는 X-선의 파장,  $\theta$ 는 산란 각도를 의미한다. 식 (1)에서 크기를 구하기 위해서는 브레그 방정식( $\lambda=2d\sin\theta$ )에 대입을 통해 아래와 같은 간단한 식을 도출 할 수 있다.

$$d = \frac{2\pi}{q} \tag{2}$$

여기서  $d$ 는 시료내부에서 산란을 일으킨 구조의 크기 또는 상대적인 거리를 의미하며 산란 각도(또는 산란 벡터)와

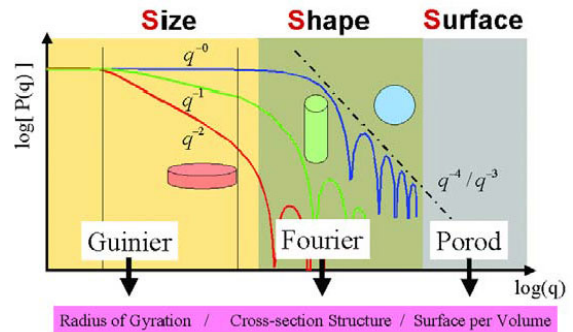


그림 2. 산란 각도에 따른 구조 정보 분석 방법.<sup>1</sup>

반비례의 관계를 갖는다. 따라서 SAXS 실험에서 산란 각도가 작아지면 더 큰 크기의 구조가 측정이 가능하며 큰 산란 각도를 측정 할수록 더 작은 구조의 크기의 측정이 가능하다. 따라서 실제 소각 X-선 산란 실험에서는 그림 1과 같이 분석하고자 하는 시료의 구조 크기 범위에 따라서 시료에서 검출기까지의 거리를 조절하며 실험을 수행하게 된다.

이때 X-선 검출기를 통해 측정된 산란 강도는 아래와 같은 관계식을 가진다.

$$I(q) = K(\rho_1 - \rho_2)^2 \cdot P(q) \cdot S(q) \tag{3}$$

여기서  $K$ 는 측정 장비 및 시료에 대한 보정 상수이며  $\rho$ 는 전자 밀도,  $P(q)$ 와  $S(q)$ 는 각각 형태 인자와 구조 인자를 의미한다. 형태 인자의 경우 단일 입자에 의해서 발생하는 산란 형태로서 입자의 모양 또는 크기에 다양한 모델 함수가 있다. 구조 인자는 입자간 상호 작용에 의한 영향을 보여주는 함수로서 입자간 정렬 또는 집합 구조에 대한 정보를 가지고 있다.

검출기에 의해서 측정된 산란 벡터( $q$ )에 따른 산란 강도 ( $I(q)$ )는 일반적으로 그림 2와 같이 산란 각도에 따라서 Guinier, Fourier 및 Porod 영역으로 구분할 수 있다. Guinier 영역에서는 극소각 영역인 Guinier 영역에서는 아래와 같은 Guinier 식을 통해 산란을 발생시키는 입자 또는 고분자 사슬의 관성

반경( $R_g$ : Radius of Gyration)에 대한 정보를 얻을 수 있다.<sup>2</sup>

$$\log(I(q)) = -\frac{(qR_g)^2}{3} \quad (4)$$

Fourier 영역에서는 실험적으로 얻어진 형태인자의 푸리에 변환을 통해 짝 분포 함수(pair distribution function)에 대한 분석이 가능하며 이를 통해 산란을 발생시키는 입자의 단면 구조 및 전체적인 모양에 대한 정보를 얻을 수 있다. 마지막으로 관찰될 수 있는 Porod 영역은 산란 각도가 매우 큰 영역으로써 산란을 일으키는 입자의 표면 정보 또는 다성분계에서의 계면에 대한 정보를 얻을 수 있다. Porod 법칙에 따르면 이상적인 이성분계에서의 계면은 산란 벡터가 큰 영역에서 산란벡터의 제곱의 역수에 비례한다.<sup>3</sup>

$$\lim_{q \rightarrow \infty} [I(q)] = K_p/q^4 \quad (5)$$

여기서  $K_p$ 는 Porod 상수를 의미하며 단위 부피당 계면의 면적에 대한 정보를 포함하고 있다. 하지만 소각 X-선 산란 기법을 이용하여 실제 고분자 시료를 측정하는 경우 이상적인 Porod 법칙과는 다르게 산란 강도 프로파일의 편차가 발생한다. 이러한 편차가 발생하는 원인은 실제 산란을 발생시키는 입자 또는 고분자 계면이 이상적인 모델과는 다르게 거친 표면을 가지고 있거나 또는 확산형 계면을 가지고 있기 때문이다. 이러한 편차를 보정하기 위하여 일반적인 Porod 분석법에서는 아래와 같이 보정 함수( $H(q)$ )을 도입함으로써 표면 거칠기 또는 확산 계면의 두께를 측정할 수 있다.<sup>3-6</sup>

$$\lim_{q \rightarrow \infty} [I_{exp}(q)] = I_{ideal}(q)H^2(q) \quad (6)$$

결과적으로 Guinier, Fourier 및 Porod 영역에서의 산란 벡터(또는 산란 각도)에 따른 산란 강도를 분석함으로써 시료 내부에서 산란을 발생시키는 입자 또는 다성분계에 대한 구조, 크기 및 분포에 대한 정보를 소각 X-선 산란 실험을 통

해 분석이 가능하다. 하지만 시료의 다양한 구조 정보를 얻기 위해서는 형태 인자 및 구조 인자에 대한 모델 식에 대한 이해가 필요하며 각 영역을 분리해서 분석하기에는 많은 노력과 전문성이 요구된다. 하지만 최근에는 소각 X-선 실험 결과의 분석을 간소화 하고 편의성을 증대 시키기 위하여 다양한 분석용 프로그램이 프리웨어 형태로 이용이 가능하다. 대표적인 분석용 프로그램으로는 IRENA, SCATTER, SASfit, NIST 등이 있으며 이러한 분석용 프로그램을 이용해서 그림 3처럼 측정된 소각 X-선 산란 실험 결과의 다양한 모델 피팅 및 구조 정보를 간단하게 얻을 수 있다.

### 2.2 PLS-II SAXS 빔라인을 이용한 시료 측정

국내 유일의 3세대 방사광 가속기 시설인 PLS-II에는 현재 4기의 SAXS 빔라인이 운영되고 있다. 각 빔라인은 시료 특성 및 실험 목적에 맞게 각각의 실험 공간이 특화되어서 운영되고 있지만 아래 그림 4의 빔라인 모식도와 같이 동일한 빔라인 장치로 구성되어 있다. PLS-II의 SAXS 빔라인을 구성하는 주요 장치로는 삼입장치(undulator), DCM (double crystal monochromator), 집속 거울(focusing mirror), 및 2차원 검출기로 구성되어 있다. 여기에서 삼입장치는 강력한 영구 자석을 주기적으로 배치하여 전자 빔을 파동 형태로 움직이게 함으로써 기존 휨 자석을 이용한 X-선 광원 장치보다 100배 이상의 강한 X-선을 발생시킬 수 있다. DCM은 다파장의 광원을 단파장의 X-선으로 변환시켜주는 장치로서 내부에는 두개의 실리콘 단결정이 설치되어 있다. 다파장의 광원이 실리콘 단결정에 입사되게 되면 실리콘 단결정의 결정

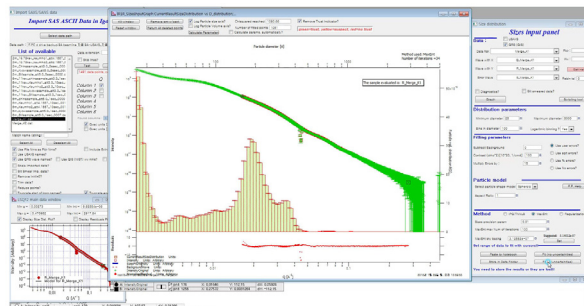


그림 3. IRENA7 프로그램을 이용한 산란 강도 모델 피팅.

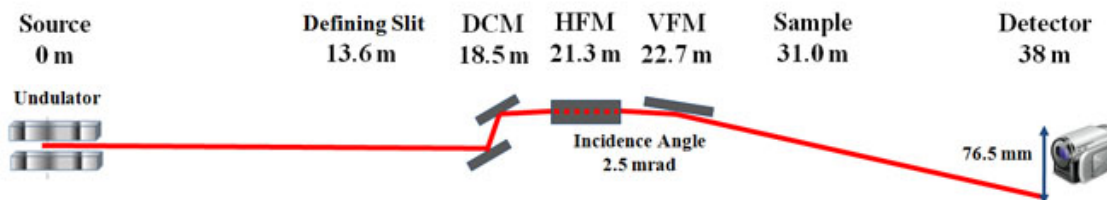


그림 4. PLS-II SAXS 빔라인 모식도.

면의 브래그 조건에 만족하는 파장의 X-선만 선택적으로 분리하여 DCM 밖으로 방출되게 된다. 집속 거울의 경우 초기 광원으로부터 퍼져 있는 X-선 광원을 집속하여 시료 위치 또는 검출기 위치에서 X-선 광원을 작은 크기로 집속시켜주는 장치로서 집속된 X-선 광원의 크기는 280\*30 $\mu$ m이다.

SAXS를 이용한 시료의 측정 방법은 시료 형태에 따라서 크게 투과 측정 방법과 스침각 측정 방법이 있다. 그림 5의 투과 측정 방법(transmission SAXS)는 전통적이고 가장 기본적인 측정 방법으로 X-선 광원을 시료에 투과 시켜서 발생하는 산란 현상을 검출기를 통해 관찰하는 방법이다. 일반적으로 시료 형태가 벌크, 파우더 또는 용액 상태인 시료에 적용이 가능하다. 이러한 측정 방법은 시료를 비파괴적이고 극소량의 시료만으로 측정이 가능하다는 장점이 있으며 동시에 측정을 위한 전처리 공정이 없기 때문에 다양한 in-situ 또는 in-operado 기법과 결합되어 고분자를 비롯한 금속, 생명소재, 유기 복합소재 연구에 응용이 되고 있다.

최근에는 첨단 유기재료 또는 복합재료들이 매우 두꺼운 기판위에 수백 나노 미터 이하의 두께를 가지는 박막형태로 제조되고 있기 때문에 전통적인 투과 측정 방법으로는 정확한 구조 연구에 많은 제약이 따른다. 예를 들면 가장 대중적으로 사용되는 실리콘 기판의 경우 높은 전자 밀도로 인하여 X-선 광원이 충분한 투과도를 가지기 어려우며 동시에 구조

를 규명하고자 하는 박막의 두께가 매우 얇기 때문에 검출기로 측정 가능한 충분한 산란 강도를 발생시키는게 불가능하다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 개발된 특별한 측정법이 그림 6의 스침각 측정 방법이다. 스침각 측정 방법은 X-선이 시료 표면을 스치듯이 지나가게 해서 측정하는 방법으로 박막시료에 대해서 아주 강한 세기의 산란 강도 결과를 얻을 수 있으며 시료 면에 평행 및 수직한 구조적 정보를 분리해서 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 X-선 광원이 시료에 입사되는 입사각을 조절하게 되면 X-선 침투 깊이를 조절할 수 있기 때문에 두께에 따른 구조 정보를 분리해서 측정이 가능하다.

### 2.3 소각 X-선 측정법을 이용한 고분자 시료 분석

강력한 X-선 광원을 이용하는 방사광 SAXS 기법은 소량의 시료만으로도 측정이 가능하며 동시에 빠른 측정 시간과 비파괴 형태로 측정이 가능하다는 장점을 갖기 때문에 정적 상태의 고분자 시료의 구조 분석뿐만 아니라 다양한 온도 조건에서의 분석이 가능하다. 앞서 설명 했듯이 산란 강도의 형태 인자 및 구조인자를 분석함으로써 시료의 다양한 구조 정보를 수 나노미터에서 수백 나노미터에 이르는 넓은 범위에서 해석이 가능하기 때문에 블록 공중합체, 생체 고분자, 액정 재료, 유/무기 반도체 고분자등 다양한 분야에서 응용되어 왔다. 본 절에서는 다양한 고분자 시료 분석 결과 중 블록 공중합체 시료 분석을 예시로 설명하고자 한다.

그림 7은 블록 공중합체의 온도에 따른 나노 구조 및 상변화를 SAXS 기법을 이용하여 측정한 결과를 보여준다.<sup>8</sup> 블록 공중합체는 서로 다른 이종 이상의 단일 고분자가 공유 결합에 의해 블록 형태로 연결된 형태의 고분자를 의미하며 각 단일 고분자의 성분비, 분자량 및 고분자간의 상호 인력에 따라서 단일상 또는 Lamellae, Cylinder, Gyroid 및 구형 등

Geometry of small angle X-ray scattering (SAXS)

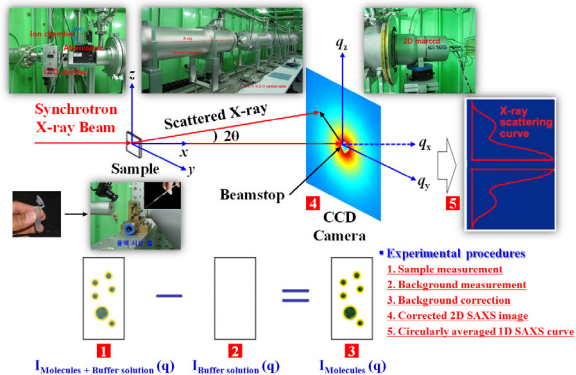


그림 5. 투과 모드 SAXS 기법을 이용한 시료 측정 방법.

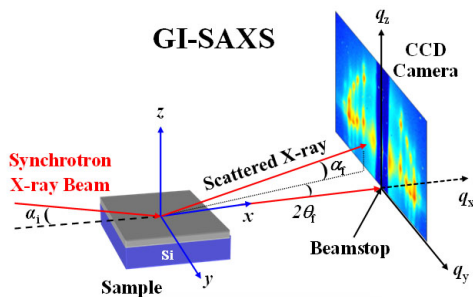


그림 6. 스침각 모드 SAXS 측정 방법을 이용한 시료 측정 방법.

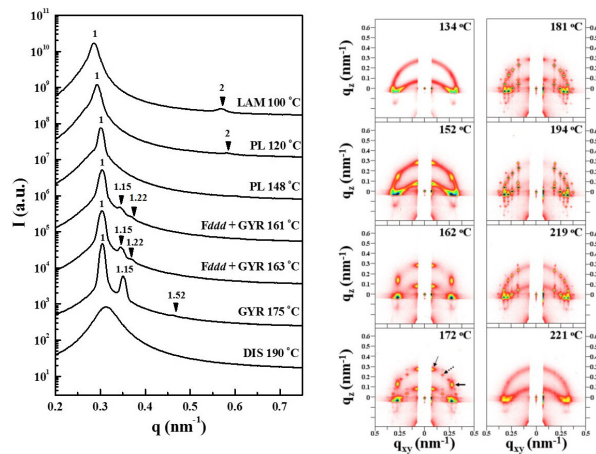


그림 7. 온도 변화에 따른 블록 공중합체 벌크 및 박막의 SAXS 기법을 통한 구조 변화 평가.<sup>8</sup>

다양한 나노 구조를 구현한다. 이때 온도, 표면 인력, 용매 조건 등 다양한 외부 조건의 제어를 통해서 상의 제어가 가능하다. 여기서 외부 조건 변화에 따른 산란 강도에서의 구조 인자 분석을 통해 나노 구조 및 크기에 대한 분석이 가능하다.

여기서 그림 7은 투과 및 스침각 SAXS 기법을 통해 온도가 변화에 따른 벌크 및 박막 형태 블록 공중합체의 Lamellae, Perforated layer, Gyroid 및 단일 상으로 변화하는 과정을 관찰한 결과를 보여준다.<sup>8</sup> 자기 조립형 구조를 가지는 블록 공중합체를 SAXS 기법을 통해 측정할 하게 되면 그림 7과 같은 산란 강도 결과를 얻을 수 있으며 각 온도에서 관찰할 수 있는 산란 피크의 상대적인 위치를 분석함으로써 나노 구조의 집합 형태 및 크기에 대한 정보의 분석이 가능하기 때문에 온도 변화에 따른 상전이 현상의 분석이 가능하다. 뿐만 아니라 수백 나노 미터 이하의 두께를 가지는 블록 공중합체 박막도 스침각 SAXS 측정 기법을 측정할 경우 1차원 형태의 산란 강도 프로파일뿐만 아니라 2차원 형태의 SAXS 이미지 패턴에서 구조 변화에 따른 산란 피크 변화를 분명하게 관찰할 수 있다.

그림 8은 블록 공중합체 박막의 나노 구조를 형성하는 도메인과 매트릭스 사이의 계면 변화를 용매 처리 조건에 따라서 측정된 SAXS 실험 결과를 보여준다. 자기 조립형 구조가 형성된 블록 공중합체의 경우 선택적 용매에 노출 시키게 되면 용매에 의한 선택적 팽창 효과에 의해 계면 두께의 변화가 발생한다.<sup>5,9</sup> 이러한 계면 두께 변화를 앞서 설명한 Porod 분석 기법을 적용하면 계면 두께의 측정이 가능하다. 그림 8은 Porod 분석을 위하여 용매 처리 시간에 따른 블록 공중합체 산란 강도 결과를 Porod plot한( $I(q) \cdot q^4$  vs  $q^2$ ) 그래프를 보여준다. 그래프에서 각 심볼은 용매 처리 시간에 따른 산란 강도를 검정색 선은 광각 영역에서의 Porod 모델의 피팅 결과를 의미한다. 앞서 설명한 바와 같이 이상적인 Porod 법칙과는 다르게 대부분의 고분자에서는 확산형 계면을 가지기 때문에 음의 편차를 가지고 있으며 이러한 음의 편차 항은 아래와 같은 식으로 표현이 가능하다.<sup>3,6,9</sup>

$$H^2(q) = \exp(-\sigma q^2) \quad (7)$$

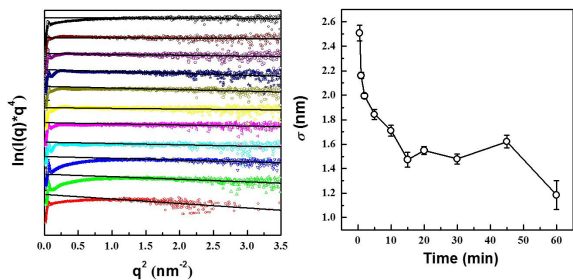


그림 8. 블록 공중합체 박막의 용매 처리 시간에 따른 계면 두께 분석.

식 (7)에서  $\sigma$ 는 Porod plot 결과를 선형 피팅함으로써 얻을 수 있으며 이렇게 얻어진 수치는 아래 식을 이용해서 계면의 두께( $t$ )를 계산할 수 있다.<sup>3,6,9</sup>

$$t = \sqrt{2\pi\sigma} \quad (8)$$

이렇게 얻어진 계면의 두께를 용매 처리 시간에 따라서 처리를 하면 그림 9와 같은 결과를 얻을 수 있으며 용매 처리 시간이 늘어날수록 확산형 계면의 두께가 얇아지는 것을 알 수 있다.

그림 9는 다층형 구조를 가지는 블록 공중합체 박막을 스침각 SAXS 기법을 통해 분석한 결과를 보여준다.<sup>10</sup> 자기 조립형 블록 공중합체 박막을 구현할 때 기판의 표면 조건 및 용매 노출에 의한 후처리 공정 조건을 제어하면 표면과 내부에 다른 배향을 가지는 다층 형태의 자기 조립형 나노 구조 박막의 구현이 가능하다. 이러한 나노 구조를 규명하기 위하여 블록 공중합체 박막을 스침각 SAXS 기법을 통해 측정을 하면 그림 9와 같은 2차원 형태의 SAXS 이미지 패턴을 얻을 수 있다. 이때 시료에 조사되는 X-선 광원의 입사각을( $\alpha_i$ ) 제어할 경우 낮은 각도에서는 시료 표면에 대한 정보만 보여 주며 높은 각도에서는 시료의 두께 방향 전체에 대한 정보를 보여준다. 그림 9의 스침각 SAXS 측정 결과를 보면 낮은 입사각 조건에서는 수평 배향된 실린더 구조에 의해서  $q = 0.106 \text{ nm}^{-1}$ 에서 첫번째 산란 피크가 관찰되는 반면 입사각을 크게해서 측정한 경우 수직 배향된 실린더 구조에 의해서  $q = 0.121 \text{ nm}^{-1}$ 에서도 산란 피크가 동시에 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 스침각 SAXS 기법에서 입사각 조건을 변화함으로써 두께 방향에 따른 배향 및 구조의 차이를 규명할 수 있다.

이 외에도 본 고에서는 포함하지 않았지만 SAXS 기법의 Guinier 분석을 통한 나노 입자의 성장 메커니즘 규명, 짝 분포 함수를 포함한 형태 인자 분석을 통한 용액 시료의 구조 및 분산도 분석, 섬유 시료의 연/경조직 분포 및 구조, 유/무기 복합소재의 결정 구조 및 배향 등 다양한 분석이 가능하다.

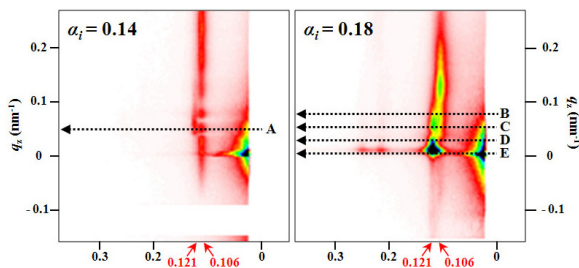


그림 9. X-선 광원의 입사각 변화에 따른 다층 박막 구조 분석.<sup>10</sup>

### 2.4 In-situ, In-operando SAXS 측정 기법

방사광 SAXS 기법 실험실 규모의 SAXS 기법과 다르게 강하고 작은 광원을 사용하고 단일 시료의 측정 시간이 매우 짧고 동시에 시료의 전처리 과정이 불필요하기 때문에 다양한 형태의 *in-situ* 및 *in-operando* 실험이 가능하다. 단순한 온도 실험뿐만 아니라 용매, 대기 조건의 제어나 인장, 전기장 및 자기장과 같은 다양한 형태의 외부 환경 변화에 따른 나노 구조 변화의 측정이 가능하다. 본 절에서는 현재 포항 가속기 연구소의 SAXS 빔라인에 구축이 되어 있는 다양한 *in-situ* 및 *in-operando* 측정 장치에 대하여 간략하게 소개한다.

대부분의 고분자 시료에 응용이 되고 있는 가장 대중적인 *in-situ* SAXS 측정 기법은 온도 변화에 따른 측정 방법이다. 승온 또는 냉각을 통해 다양한 고분자 시료의 상전이 및 구조 변화를 유도할 수 있기 때문에 전세계 모든 방사광 SAXS 빔라인에서는 다양한 형태의 온도 실험 장치를 구축하고 있다. 포항 가속기 연구소의 SAXS 빔라인도 역시 다양한 형태의 승온 및 냉각이 가능한 *in-situ* 온도 실험이 가능하다.

그림 10은 포항 가속기 연구소의 SAXS 빔라인이 보유하고 있는 다양한 형태의 승온 실험 장치 중 *in-situ* SAXS 실험이 1,500 °C 이상 가능한 고온용 *in-situ* SAXS 실험 장치를

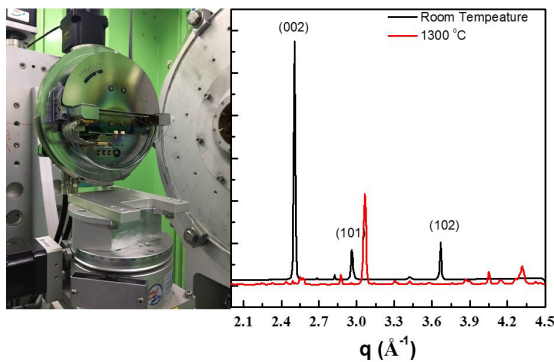


그림 10. 고온 실험용 *in-situ* SAXS 실험 장치(좌)와 고온 실험을 통한 금속 소재의 상변화 산란 강도 결과(우).



그림 11. PLS-II SAXS 빔라인의 *in-situ* Rheo-SAXS 장치.

보여준다.

해당 측정 장치는 스트립 형태의 Pt 열원을 이용하여 상온부터 1,500 °C까지 승온이 가능하며 열원을 텅스텐 소재로 교체할 경우 2,300 °C까지 온도 제어가 가능하고 동시에 진공, 및 외부 대기 조건의 제어가 가능하다. 이러한 고온 *in-situ* 측정 장치는 무기물을 포함하는 고분자 복합체 시료의 구조 변화 및 철강 소재 연구에 응용될 수 있다.

그림 11은 유변 물성 측정 장치(Rheometer)와 결합된 *in-situ* Rheo-SAXS 측정 장치를 보여준다. 유변 물성 측정 장치의 경우 점도, 손실 탄성률 및 전단 탄성률 측정을 통해 고분자의 물성을 규명하기 위해 이용되는 대표적인 분석 장비이다. 이러한 유변 물성 측정 장치를 SAXS 기법과 결합할 경우 고분자 시료의 유변 물성과 나노 구조간의 상관관계에 대한 규명이 가능하다. 또한 일반적인 고분자 시료의 경우 특수한 공정을 거치지 않으면 대부분의 나노 구조들이 무질서한 배향을 가진다. 하지만 유변 물성 장치를 이용하여 시료에 일정한 전단 응력을 가하게 되면 그림 12와 같이 무질서한 나노 구조들을 일정한 방향으로 배향이 가능하기 때문에 전단응력 방향에 따른 나노 구조들의 배향 제어가 가능하다.

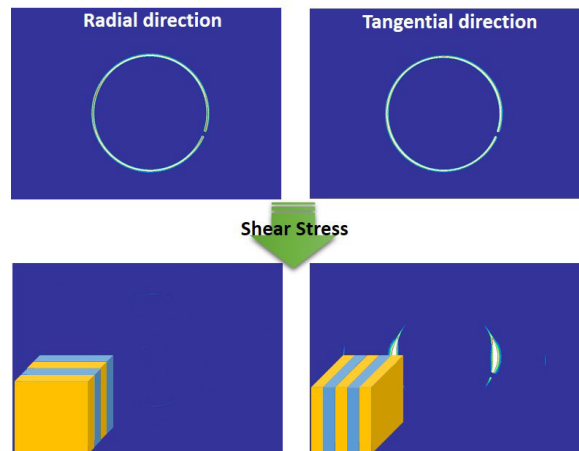


그림 12. Rheo-SAXS 측정 기법을 이용한 수직(radial direction), 수평(tangential direction) 방향 전단 응력에서의 판형(lamellae) 구조 배향 평가.

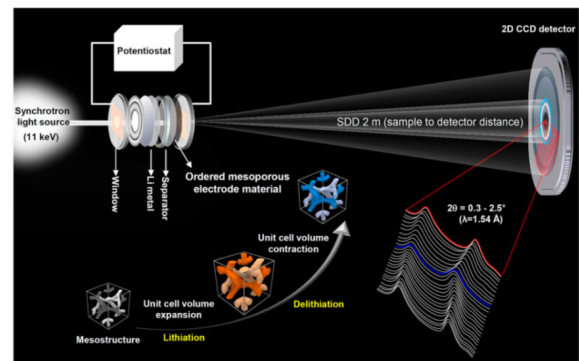


그림 13. SAXS 기법을 이용한 리튬 이온 전지 전극 소재의 충/방전 과정에 따른 구조 변화 평가.<sup>11</sup>

그림 13은 리튬 이온 전지 전극 소재의 구조 변화를 충/방전 과정에 따라 측정하기 위한 in-operando SAXS 측정 장치를 보여준다.<sup>11</sup>

최근 이차 전지 분야에서 고효율 및 고안정성을 가지는 리튬 이온 전지 개발을 위하여 다양한 전극 소재에 대한 연구를 진행하고 있다. 이러한 리튬 이온 전지 성능과 관련하여 충/방전 과정 중 발생하는 리튬 이온의 이동에 따라서 전극 소재의 구조 변화가 발생하며 이러한 변화를 이차 전지의 충/방전 과정 중 실시간으로 측정함으로써 이차 전지의 전기적 성능과 나노 구조 변화와의 상관관계를 규명할 수 있다.

이외에도 고분자 섬유 및 필름 소재의 연신 과정에 따른 나노 구조 변화를 측정하기 위한 인장 실험 장치(in-situ tensile SAXS), 전기장 측정 장치(electric field SAXS) 및 용매 처리 스킴각 SAXS 측정 장치(solvent annealing grazing incidence SAXS) 등 다양한 재료 분야 연구에 응용이 가능한 측정 시스템이 구축되어 있다.

### 3. 결론

본 총설에서는 고분자 시료 분석을 위한 소각 X-선 산란 분석기법(SAXS)에 대한 기본 원리에 대하여 간략하게 서술하고 국내 연구자들이 쉽게 이용할 수 있는 거대 연구 시설인 포항 가속기 연구소의 소각 X-선 산란 빔라인의 구조와 시료 측정 방법, 분석 예시 및 다양한 측정 방법에 대한 설명을 통해 다양한 고분자 및 복합체 구조 연구에 어떻게 응용될 수 있는지를 설명하였다.

최근까지 많은 연구가 이루어지고 있는 고분자 분야의 다양한 물리적 특성을 이해하고 제어하기 위하여 정적 상태의 구조 및 정성적인 이해를 넘어 더 높은 단계의 연구를 위해

서는 다양한 측정 방법과 결합된 소각 X-선 산란 기법의 응용을 통해 통찰력 있는 해석이 필요하다. 이를 위해 포항 가속기 연구소의 소각 X-선 산란 빔라인은 많은 연구자들과의 지속적인 연구 교류를 통해 새로운 측정 시스템과 분석 방법 개발에 힘쓰고 있음을 강조하며 마친다.

### 참고문헌

1. H. Schnablegger and Y. Singh, *The SAXS guide: getting acquainted with the principles*, Austria: Anton Paar GmbH., Graz, 2013.
2. A. Guinier and G. Founet, *Small Angle Scattering of X-rays*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1955.
3. G. Porod, *Kolloid Zeitschrift*, **125**, 51 (1952).
4. R. J. Roe, *Method of X-rays and Neutron Scattering in Polymer Science* Oxford University Press, New York, 2000.
5. T. Hashimoto, A. Todo, H. Itoi, H. Kawai, *Macromolecules*, **10**, 377 (1977).
6. S. H. Anastasiadis, T.P. Russell, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5677 (1990).
7. J. Ilavsky and P. R. Jemian, *J. Appl. Cryst.*, **42**, 347 (2009).
8. H. Ahn, C. Shin, B. Lee, and D. Y. Ryu, *Macromolecules*, **43**, 1958 (2010).
9. H. Ahn, S. Park, S-W Kim, P. J. Yoo, D. Y. Ryu, and T. P. Russell, *ACS Nano*, **8**, 11745 (2014).
10. J. Gong, H. Ahn, E. Kim, H. Lee, S. Park, M. Lee, S. Lee, T. Kim E-A, Kwak, and D. Y. Ryu, *Soft Matter*, **8**, 3570 (2012).
11. G. O. Park, J. Yoon, E. Park, S. B. Park, H. Kim, K. H. Kim, X. Jin T. J. Shin, H. Kim, W-S. Yoon, and J. M. Kim, *ACS Nano*, **9**, 5470 (2015).