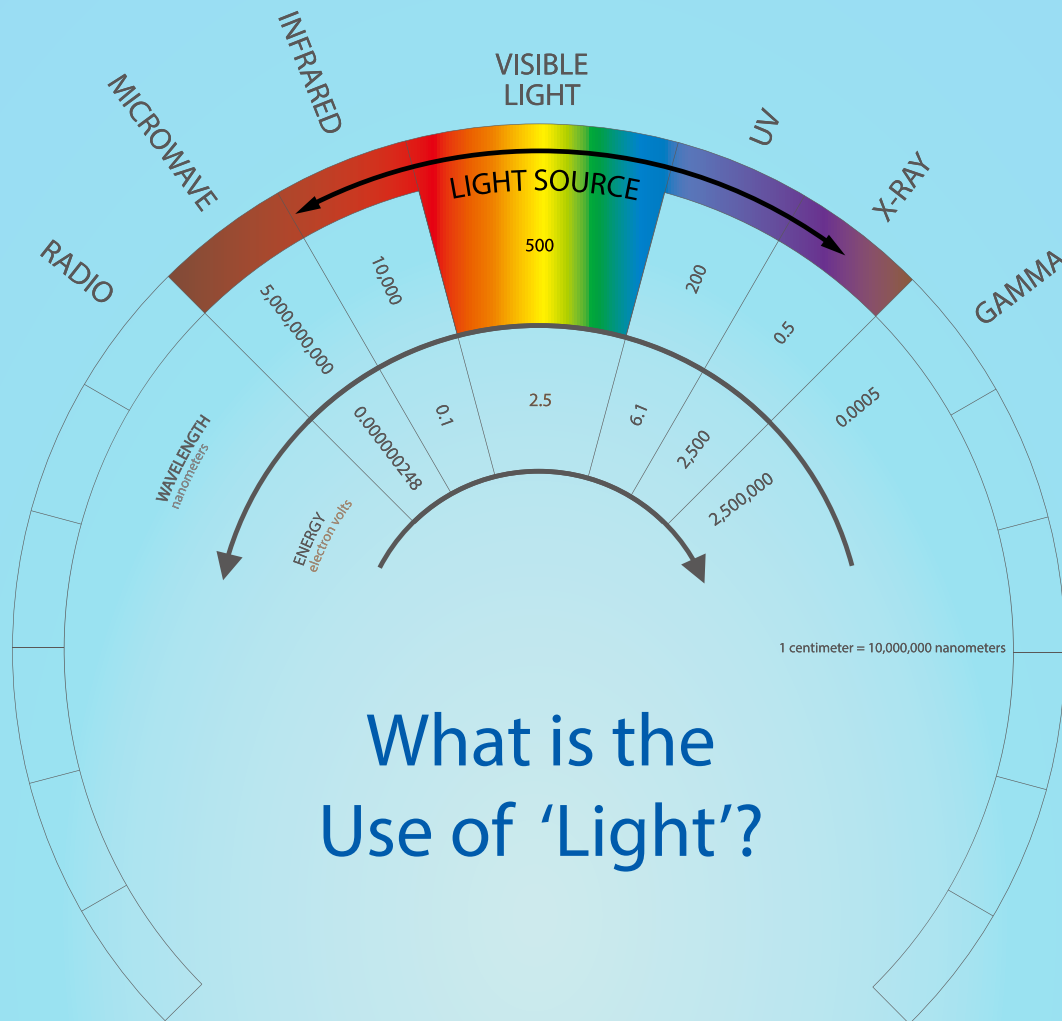




What is the Use of 'Light'?

우리가 방사광가속기라는 거대한 과학시설을 깊게 이해하기에는 어려운 점이 많습니다. 물리학 분야의 여러 가지 기초 지식이 필요하며 활용 또한 그 분야에서의 많은 전문 지식이 필요로 합니다. 그러나 그 모든 분야에서의 깊은 지식과 이해가 없어도 방사광가속기를 활용할 수 있습니다. 이는 마치 우리가 아파서 병원에 가면 MRI의 원리나 X-ray, CT의 원리를 몰라도 검사하고 진단을 통해 병을 치료할 수 있는 것과 같습니다.

산업체에서도 방사광가속기를 잘 몰라도 기업에서 만들어 내는 제품을 진단하기 위해 가속기를 활용할 수 있습니다. 배가 아프면 내과를 찾아가서 검사하고 진료를 보는 것처럼, 분석하고자 하는 시료의 정보를 얻기 위해서 적합한 실험 장치를 선택하여 활용하는 것입니다.

방사광가속기에 대한 이해를 돕고, 산업체에서 분석하고자 하는 시료에 어떤 실험 장치를 선택하여 활용할 수 있는지를 알리기 위해 「방사광가속기 활용 사례집」을 만들었습니다. 본 사례집이 산업체에서 가속기를 활용하는데 많은 도움이 될 수 있기를 바랍니다.

Contents

방사광가속기 활용 개요

I. 방사광이란 무엇인가요?	05
II. 방사광은 어떻게 활용하나요?	08
III. 방사광을 이용한 연구 분야와 활용도는?	14
IV. 기업이 방사광가속기를 활용하려면?	16
V. 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기는 어떻게 건설되나요?	17

방사광가속기 실험 기법

I. X-선 영상 기법 (X-ray Imaging)	23
II. X-선 회절 기법 (X-ray Diffraction)	33
III. X-선 흡수분광법 (X-ray Absorption Fine Structure)	39
IV. 소각 X-선 산란 기법 (Small Angle X-ray Scattering)	51

방사광가속기 활용 사례

I. 이차전지 분야

I-1. 리튬 이온 배터리 양극 소재 내 국소 반응 메커니즘 규명	68
I-2. 전고체 리튬 이온 전지의 압력 의존성 해석	70
I-3. 단원자 촉매 원자 구조 변형을 통한 리튬-황전지 반응성 연구	72
I-4. 할라이드계 고체 전해질 소재 개발 및 미세구조 연구	73
I-5. 실시간 분석을 통한 복합체 음극소재의 전기화학 반응 메커니즘 규명	74
I-6. Ni-rich 양극 소재 고전압 충·방전에 따른 표면 구조 및 전기화학 특성 안정화 연구	76
I-7. 고성능 소듐이온전지 구현 연구	78

II. 생명의학 분야

II-1. X-선 결정학을 이용한 마이크로RNA 전구체의 세포질 수송 연구	80
II-2. 세포수준까지 보이는 완전한 인체장기 영상화	83
II-3. 고형암 억제제 Sotorasib의 개발 - 조각 화합물 라이브러리를 이용한 선도화합물 도출(Fragment-based Lead Discovery)	85
II-4. SAXS를 이용한 단백질의 용액 속 4차구조 확인	87
II-5. 방사광을 이용한 피부를 보호하는 바디워시 제품개발	88
II-6. 방사광 조사에 의한 국화 꽃잎의 색깔 변화 유도	89

Contents

Ⅲ. 신소재·기계 분야

Ⅲ-1. 고강도 강철 내부균열 관찰	91
Ⅲ-2. 고무의 필러응집 효과 연구	92
Ⅲ-3. Nd-Fe-B자석구조 연구	93
Ⅲ-4. 스테인리스 용접 불꽃(Fume) 크롬 함량 연구	94
Ⅲ-5. 플라스틱 자외선 열화 연구	95
Ⅲ-6. 벌의 고속 날개운동 기작 연구	96
Ⅲ-7. 종이에 써진 잉크의 비파괴 적외선 측정	97
Ⅲ-8. 마이크로 부품의 가속기 활용 CT	98
Ⅲ-9. 구리합금물질 초음파에 의한 분절 연구	99
Ⅲ-10. 차세대 자기메모리소자 연X-선 기반 분석	100

Ⅳ. 에너지·화학 분야

Ⅳ-1. 방사광가속기 고도분석 및 기계 학습을 이용한 이차전지 양극재 성능 최적화	102
Ⅳ-2. 상업용 파우치 셀의 성능 최적화	104
Ⅳ-3. 이차전지 양극재의 합성조건 최적화	106
Ⅳ-4. 이차전지 양극재의 고속 충·방전 연구	107
Ⅳ-5. 방사광가속기 고도분석 및 기계 학습을 이용한 전기화학 반응 예측 모형 개발	109
Ⅳ-6. 전기화학 촉매의 성능향상	110
Ⅳ-7. 전자담배에 사용되는 리튬 이차전지의 재사용 가능성과 안전성 연구	112

V. 반도체 분야

V-1. 유기 포토다이오드 소재 성능향상 원인 분석	114
V-2. 이종금속 나노입자가 결합된 전도성 금속유기구조체를 활용한 고감도 저항변화식 가스 센서	115
V-3. PRAM 메모리용 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 물질의 정확한 광전자분광 분석	117
V-4. PRAM 메모리 소재 개발 : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 소재의 성능 개선을 위한 N 도핑의 평가	119
V-5. Gate oxide 물질 연구 - SiO_xN_y	121
V-6. 2차원 이종구조의 gating 효과에 따른 정전기적 특성의 시각화 : 미세 공간에서의 전자에너지 준위 규명	122
V-7. $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ diluted magnetic semiconductor 물질에서의 Mn rich phase 관찰 및 강자성체의 발현 근원 규명	123
V-8. CVD중 패터닝하는 기술로 제작한 단일층 대면적 MoS_2 이차원 물질의 각 원소의 화학적 상태 연구	125
V-9. $\text{Cl}_2/\text{Si}(100)$ 표면에서의 선택적 분자 흡착 패터닝 기술	127
V-10. 2nm 이하 두께의 Hafnium Zirconium Oxide 필름에서의 강한 강유전성의 원인 규명	129

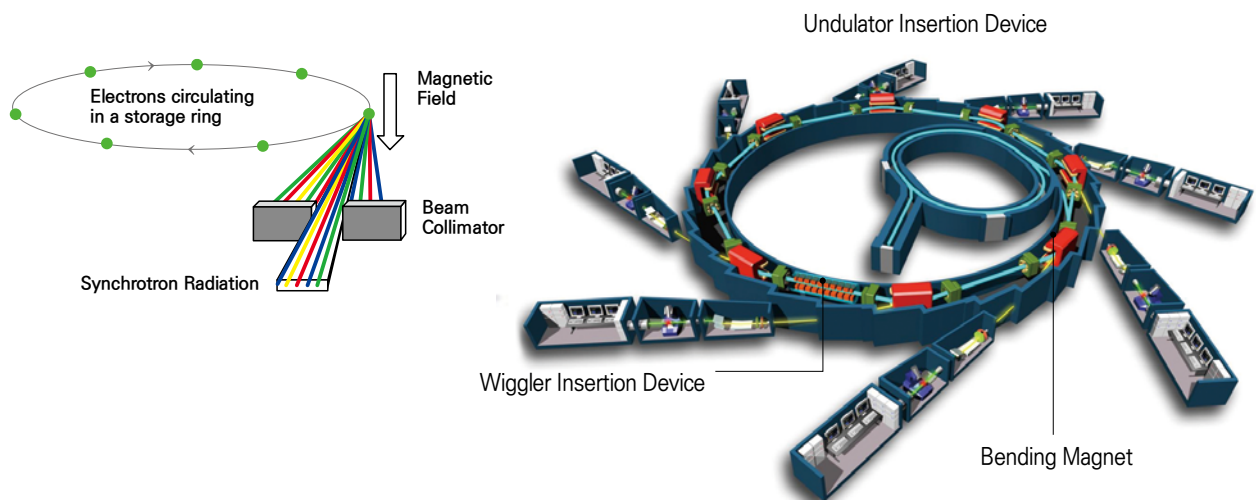
방사광가속기 활용 개요

- I. 방사광이란 무엇인가요?
- II. 방사광은 어떻게 활용하나요?
- III. 방사광을 이용한 연구 분야와 활용도는?
- IV. 기업이 방사광가속기를 활용하려면?
- V. 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기는
어떻게 건설되나요?

I

방사광이란 무엇인가요?

- 방사광은 한자로 놓을 방(放), 쏘 사(射), 빛 광(光)이며, 광원(光源)으로부터 빛을 내보낸다는 사전적 의미를 가지고 있습니다. 예를 들어 전구라는 광원에서 빛을 내고 있다면 전구가 빛을 방사하고 있으며 방사광을 내보낸다고 할 수 있으나 일반적으로 사용하는 말은 아닙니다.
- 그러나 거대한 가속기를 다루는 분야에서는 인공적으로 만들어지는 빛을 방사광이라고 하며 명사적 의미로 자주 사용하고 있습니다. 즉, 가속기에서 인공적으로 만들어 낸 빛을 ‘방사광’이라고 하며, 이러한 방사광을 만들어내는 가속기를 ‘방사광가속기’라고 합니다.

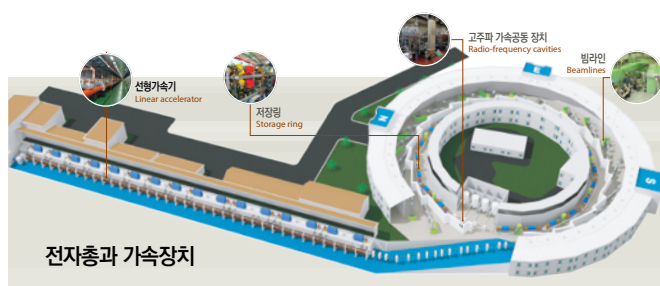


<그림>. 방사광가속기의 구조
(출처). <http://seminet.kr/page/technology02>

방사광은 어떻게 만들어지나요?

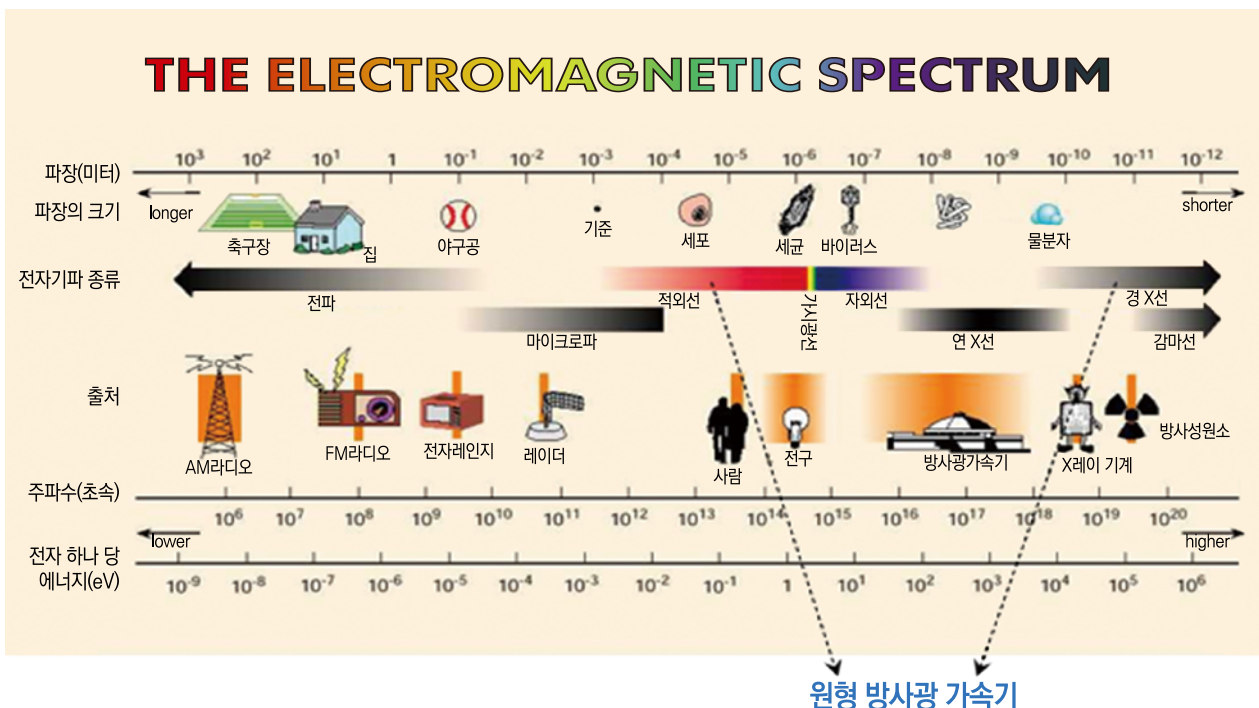
- 방사광은 전하를 띤 가벼운 입자 중 하나인 전자를 빛의 속도와 같은 빠른 속도로 가속 시키고, 이 전자가 지나가는 길에 자석을 두면 자장에 의해서 전자가 원운동을 합니다. 이때 원주의 접선 방향으로 강하고 집속된 빛이 나오는데 이를 방사광(放射光: Synchrotron Radiation)이라고 합니다.
- 방사광가속기는 전자를 만들어 내는 전자총, 전자를 가속하는 가속 장치, 전자를 원운동 시키는 각종 자석 장치, 자석을 통과할 때 발생하는 방사광을 활용하는 빔라인 장치로 구성됩니다.

3세대 방사광가속기(PLS-II) 구성



방사광은 어떤 특성이 있나요?

- 방사광은 빛의 일종입니다. 방사광은 태양빛보다 약 1조 배 이상 밝으며, 파장이 매우 짧아 물질의 미세 구조와 결함을 분석하는데 유용합니다. 방사광은 다양한 파장을 가지고 있어, 물질의 종류와 상태에 따라 적절한 파장을 선택하여 분석할 수 있으며 물질의 구조와 특성을 더욱 정확하게 파악할 수 있습니다. 또한, 방사광은 빛의 속도로 움직이므로, 실시간으로 물질의 변화를 관찰할 수 있어 화학 반응이나 생물학적 현상 등을 연구하는데 효과적입니다.
- 물리학적으로 ‘빛’이라 하면 전자기파(electromagnetic wave)라 합니다. 전자기파는 파장의 길이에 따라서 여러 가지로 종류로 분류합니다. 파장이 수백 미터 이상인 전자기파를 AM 방송파라고 합니다. 수십 미터 정도의 전자기파는 FM 방송파라 하며, 집에서 사용하는 마이크로웨이브라고도 부르는 전자레인지는 약 100마이크로미터(μm) 정도 파장의 전자기파를 사용합니다.
- 우리가 일반적으로 빛이라 하면 가시광선 영역의 전자기파를 말합니다. 파장의 길이는 $0.38\sim 0.78\mu\text{m}$ 로 매우 짧은 영역이고 흔히 이야기하는 빨강, 파랑, 노랑 등의 색을 내는 눈으로 볼 수 있는 전자기파입니다. 더 짧은 파장의 전자기파에는 자외선(UV), 연 X-선(soft x-ray), 경 X-선(hard x-ray) 등이 있습니다.
- 방사광가속기는 가시광선보다 긴 적외선에서부터 파장이 가장 짧은 경 X-선까지 넓은 전자기파의 방사광을 만들어 내어 여러 분야에 활용하도록 하는 거대한 장치입니다.



<그림>. 전자기파 스펙트럼

세계의 방사광가속기 운영 현황은?

- 우리나라는 경북 포항에 1995년부터 운영하고 있는 3세대방사광가속기 PLS-II가 있으며, 충북 청주(오창)에 PLS-II 보다 더 높은 성능을 내는 4세대 다목적 방사광가속기를 구축하고 있습니다.

구분	3세대 원형 방사광가속기	4세대 선형 방사광가속기
운영	미국(4), 일본(3), 프랑스(2), 중국(2), 캐나다(1), 브라질(2), 이탈리아(1), 스페인(1), 스위스(1), 영국(1), 러시아(1), 스웨덴(1), 대만(2), 태국(1), 한국(1), 호주(1), 인도(1), 폴란드(1), 요르단(1)	미국(1) 일본(1) 한국(1) 독일(1)

〈표〉. 세계적으로 운영되고 있는 3세대 원형 방사광가속기와 4세대 선형 방사광가속기 현황

- 방사광가속기는 활용도가 높아서 전 세계적으로 빔에너지 1GeV 이상의 대형가속기가 약 47기(구축 중 포함)가 운영되고 있습니다.
- 또한 국가 경쟁력 강화를 위해서 많은 국가에서 경쟁적 신규 구축 및 성능향상 사업을 진행하고 있습니다. 스웨덴에서 4세대 최신형인 MAX-IV가 운영되고 있으며, 우리나라를 포함하여 세계적으로 4기가 구축 추진 중에 있습니다.

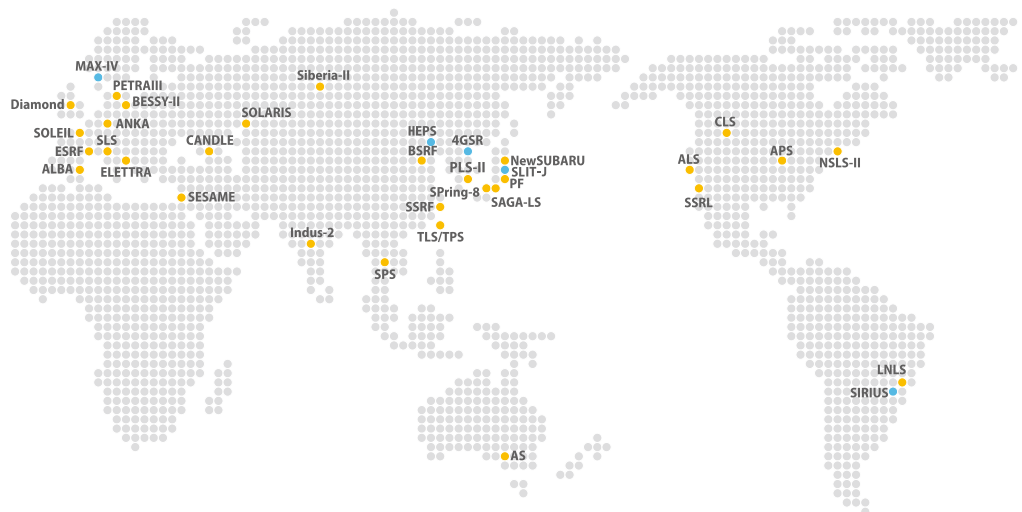
	국가	명칭	에너지	연도
신규	스웨덴	MAX-IV	3.0GeV	2016
	브라질	SIRIUS	3.0GeV	2021
	중국	HEPS	6.0GeV	2025
	일본	NanoTerasu	3.0GeV	2024
	한국	다목적방사광가속기	4.0Gev	2029
성능 향상	미국	APS-U	6.0GeV	2023
	영국	Daimond II	3.5GeV	2026
	유럽	ESRF-EBS	6.0GeV	2026
	독일	PETRA-IV	6.0GeV	2029

〈표〉. 대표적인 4세대 원형가속기의 구축 현황

세계의 방사광가속기

Generation light
source in the world

- 3세대방사광가속기
- 4세대방사광가속기

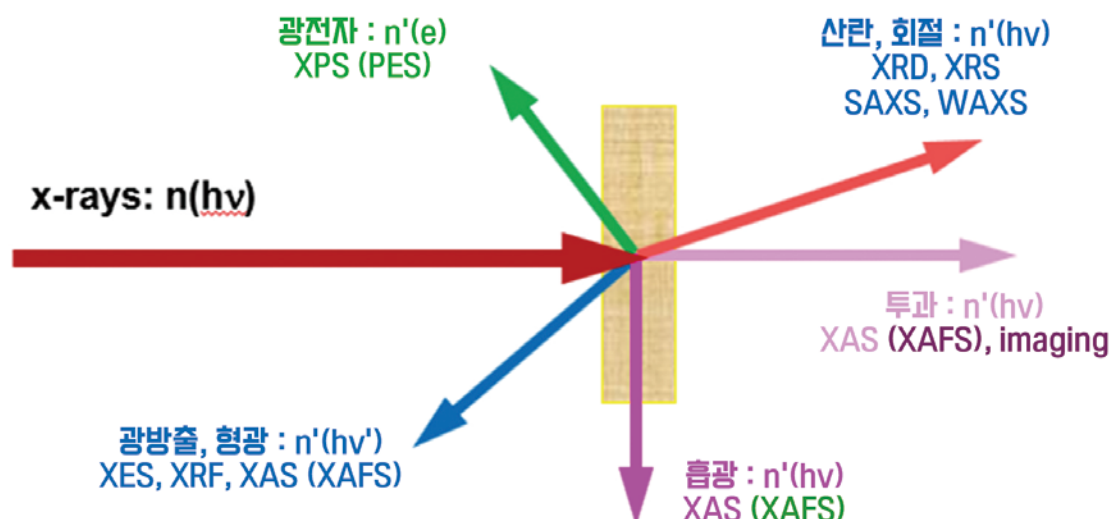


〈그림〉. 세계의 방사광가속기 구축·운영 현황

II

방사광은 어떻게 활용하나요?

- 방사광의 넓은 파장 중에서 이용자가 많이 사용하는 영역은 연 X-선에서 경 X-선입니다. 간단하게 표현하면 방사광은 X-선을 이용하여 알고자 하는 시료를 분석한다고 이해하면 됩니다.
- 그림과 같이 X-선을 시료에 비추어주면 여러가지 현상이 발생합니다. 시료가 X-선을 흡수 하기도 하며, 일부는 흡수되고 나머지는 투과될 수도 있습니다. 입사된 X-선은 시료 물질의 구조에 따라 산란, 회절이 되어 나오기도 합니다. 또한 입사된 X-선에 의해서 시료에서 전자가 튀어나오거나 시료의 특성에 따라서 형광빛이 나오기도 합니다.



<그림>. 방사광을 시료에 조사할 때 발생하는 여러가지 현상

- 이러한 현상은 시료의 특성에 따른 것으로 흡수, 투과, 산란, 회절, 광전자, 형광 등의 데이터를 분석하면 알고자 하는 시료의 정보를 얻을 수가 있습니다.
- 흡수 현상을 이용한 실험 기법을 XAS(X-ray Absorption Spectroscopy: X-선 흡수 분광학), 산란과 회절 현상을 XRS(X-ray Scattering: X-선 산란)과 XRD(X-ray Diffraction: X-선 회절)이라 합니다. 광전자를 이용한 실험은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy: 광전자 분광학)라고 합니다. 이러한 여러가지 실험 기법 중에서, 분석하고자 하는 시료의 정보에 따라서 방법을 선택하여 연구를 수행합니다.
- 그런데 위와 같은 실험 기법의 원리는 방사광가속기가 만들어지면서 새롭게 개발된 기법은 아닙니다. 오래전부터 개발된 실험 기법이며 이미 많은 부분이 우리가 중·고등학교에서 배웠던 현상과 실험 방식을 기반으로 합니다. 그중에서 우리가 일상생활에서도 많이 접하고 있는 X-선 영상기법과 X-선 회절기법에 대해서 알아보겠습니다.

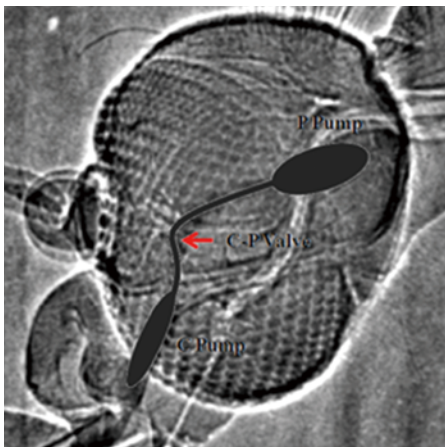
■ X-선 영상 기법의 활용

- 우리는 병원에서 X-선 촬영을 한 번 이상 해본 경험이 있을 것입니다. X-선은 건강과 치료를 위해서 절대적인 존재가 되었습니다. 1901년에 X-선의 발견으로 노벨상을 받은 뢰트겐은 물리학 분야뿐만 아니라 의학 발전에 상당한 기여를 했습니다. 그림은 당시 반지를 낀 부인의 손 X-선 영상입니다.

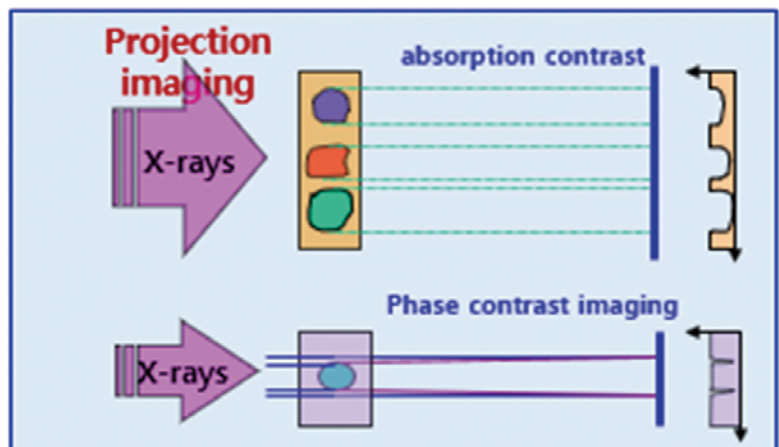


<사진> X-선을 발견한 뢰트겐 사진(좌)과 반지를 낀 아내의 X-선 촬영 사진(우)
 <출처> <https://post.naver.com/viewer/postView.nhn?volumeNo=11050257&memberNo=35743453>

- X-선은 짧은 파장의 빛으로 투과성이 우수합니다. 그러나 인체의 뼈는 X-선이 투과하기 어렵고 근육은 상대적으로 투과가 잘됩니다. 이러한 흡수량의 차이로 얻어지는 영상 촬영 기법이 흡수차이 영상기법이며 병원에서도 우리 인체를 검사하는 X-선 촬영의 기본 원리입니다.
- 그림은 모기가 흡혈하는 모습을 방사광을 이용하여 촬영한 사진입니다. 앞서 이야기한 X-선 흡수량의 차이를 이용한 영상기법은 아닙니다. 모기를 구성하는 물질의 흡수계수는 별 차이가 없어서 일반 병원의 X-선 장치로는 촬영할 수가 없습니다. 흡수량이 비슷하고 작은 크기 물질의 영상을 얻기 위해서는 위상차이에 의한 영상기법을 활용합니다.



<영상> 위상차 영상기법을 활용하여 촬영한 모기의 흡혈과정의 영상

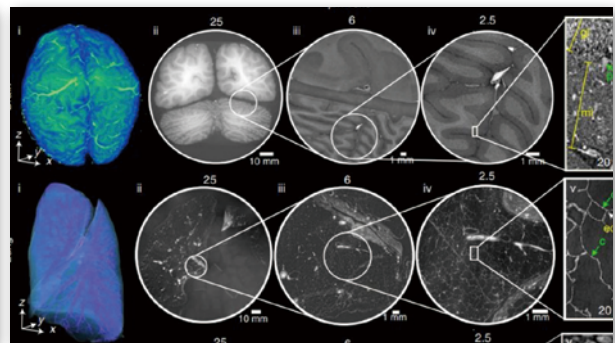


<그림> 흡수차에 의한 영상 기법(상)과 위상차에 의한 영상 기법(하)의 원리

- 방사광을 이용한 영상기법은 많은 발전을 이루어 왔습니다. 병원에서 MRI나 X-선 3차원 CT(computed tomography)로 촬영하면 3차원의 영상을 얻어서 더 정확한 정보를 알 수 있듯이, 방사광을 이용하면 나노 크기의 시료를 3차원으로 볼 수 있는 CT 기술도 가능합니다.
- 최근에는 반도체 칩을 비파괴 방식을 사용하여 내부 구조를 3차원으로 촬영하고 15nm의 분해능을 보이고 있습니다. 방사광을 이용한 영상기법은 나노 크기의 시료에서 나노급의 분해능에 도달하려고 노력합니다. 그러나 반대로 의생명공학 분야에서는 수십 cm 이상 크기의 시료를 μm 이하의 분해능을 가지는 영상을 필요로 합니다.
- 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 조감도를 보면 원형의 건물에서 길게 뻗어 나온 장치를 볼 수 있습니다. 이것을 롱(long) 빔라인이라 부릅니다. 의학 연구용 롱 빔라인은 고해상도의 영상을 얻을 수 있으며, 의학연구, 의료기술 개발 뿐만 아니라 제약, 바이오, 화장품, 생명공학 등 여러 분야에서도 활용이 가능합니다. 아래우측 사진은 프랑스의 유럽연합 가속기에서 인간의 뇌와 폐를 고해상도로 촬영한 영상입니다.



<조감도>. 충북 청주(오창) 다목적방사광가속기 조감도
아래의 막대형이 3개의 롱 빔라인을 보여줌

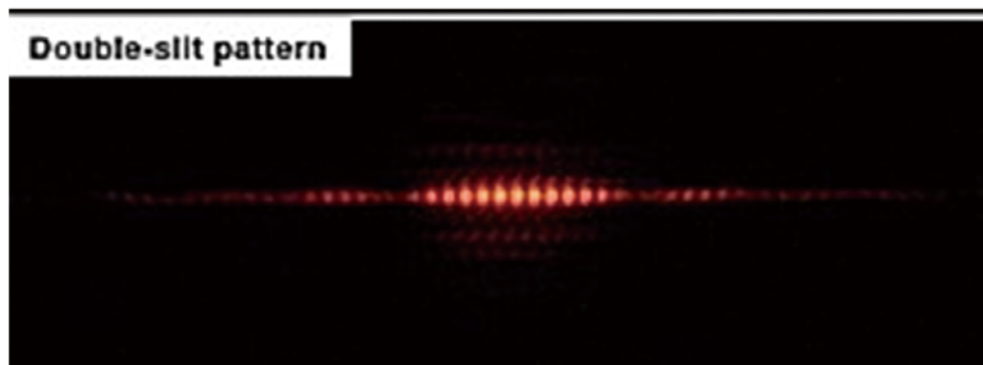
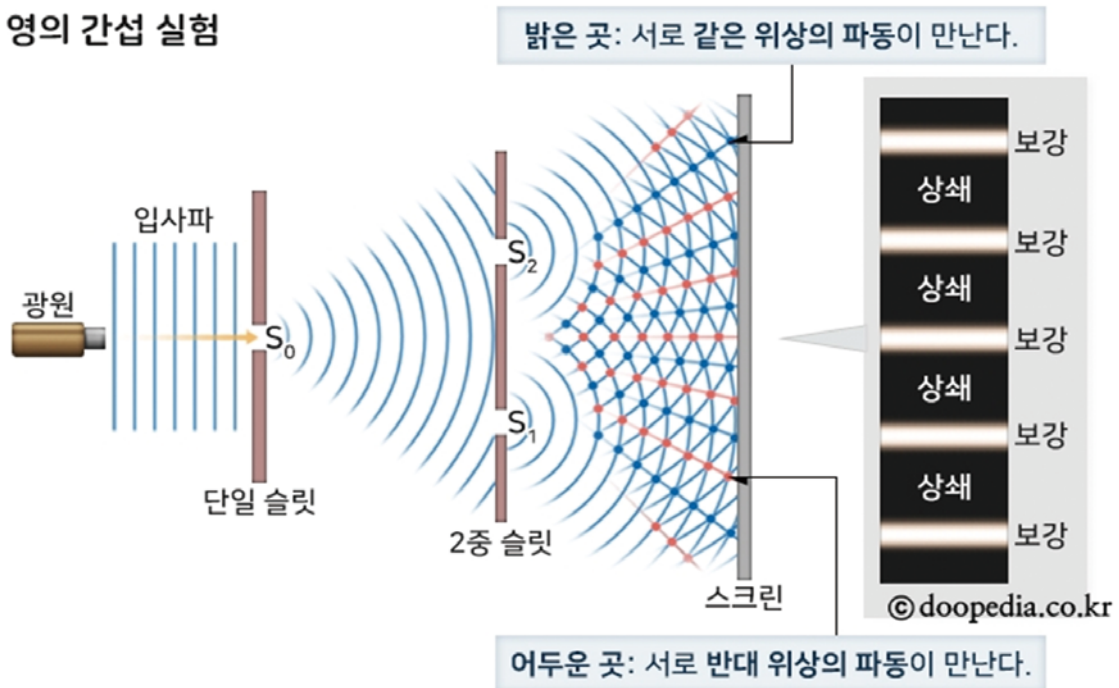


<영상>. 유럽 ESRF 가속기의 롱 빔라인에서 촬영한
인체의 뇌와 폐의 장기의 고해상도의 영상

■ X-선 회절 기법의 활용

- 1801년 Thomas Young이라는 과학자가 200년간 논쟁이 되어온 빛의 파동설과 입자설에서 빛은 파동성이라는 쪽으로 기울게 한 실험 결과를 보여주었습니다. 물론 현대과학에서는 빛은 입자성과 파동성을 동시에 가지고 있음을 밝혔습니다.
- 빛이 입자성이면 그림에서처럼 단일 슬릿을 통과하더라도 2중 슬릿은 통과 하지 못하면서 스크린에는 밝은 부분이 생기지 않을 것입니다. 그러나 빛이 파동성이면 단일 슬릿에서 회절 현상으로 빛이 사방으로 퍼져나가고 따라서 2중 슬릿을 통과하면서 다시 회절에 의해 빛이 퍼져나가게 되며 스크린에서는 광로차에 의한 간섭으로 밝은 부분과 어두운 부분이 생기는 회절 패턴이 만들어질 것입니다. Young이라는 과학자가 파동의 회절 성질로 빛의 파동성을 이렇게 보여준 것입니다.

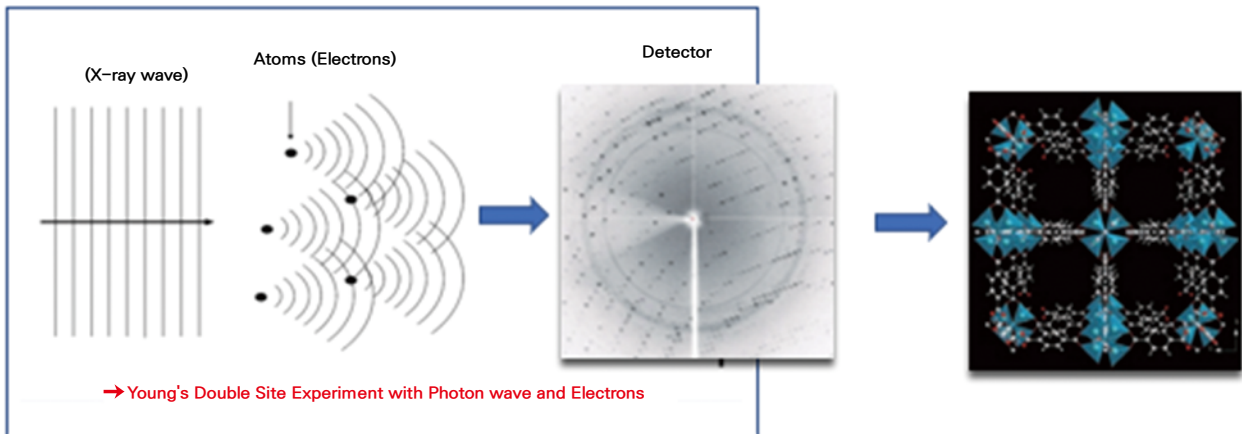
영의 간섭 실험



<그림>. Young의 이중슬릿을 이용한 빛의 회절 원리(상)와 간섭무늬(하)

<출처>. <https://terms.naver.com/entry.naver?docId=1261268&cid=40942&categoryId=32238>

- 그런데 여기서 다음과 같은 생각을 해봅시다. 스크린에 회절 현상에 의해서 생긴 회절 패턴을 수학적으로 계산을 한다면 아마 우리는 슬릿의 모양, 슬릿 상호 간의 거리 등을 분석해낼 수가 있을 것입니다. 이러한 실험 기법이 XRS, XRD의 기본 원리입니다.
- 가시광선을 이용한 Young의 실험처럼 X-선을 물질에 쏘이면 물질을 구성하고 있는 원자들에 의해서 회절이 생깁니다. 각각의 원자에서 회절 된 X-선은 일정한 법칙에 의해서 간섭되며 검출기에 회절 패턴을 형성합니다. 이 회절 패턴에 대한 수학적 계산을 수행하면 물질을 구성하고 있는 원자의 배열 상태, 결합 상태 등 시료 결정의 구조를 알 수 있게 됩니다.



<그림>. X-선 회절 현상을 이용하여 물질의 구조를 밝혀내는 기술의 원리 설명

- 이러한 현상을 처음 관측한 과학자 Max Von Laue은 ZnS 결정을 이용하여 회절 패턴을 관측하였고 1914년에 노벨상을 받았습니다. 다음해 1915년에는 아버지 William Henry Bragg와 아들 William Lawrence Bragg가 NaCl 등 결정의 구조를 XRD기법으로 해석하였고 노벨상을 받았습니다.



<사진>. X-선 회절 기법으로 물질의 결정구조 해석 원리로 노벨상을 받은 브래그 부자

- 우리가 알고 있는 이중나선구조를 갖는 DNA 분석도 XRD기법으로 해석하였습니다. 그리고 더 강하고 작은 방사광을 이용하여 더 복잡한 물질의 구조를 해석하는 중요한 기술로 발전하고 있습니다.



<사진> 1962년 DNA 구조를 함께 밝혀낸 제임스 왓슨,
프랜시스 크릭 모리스 윌킨스 노벨 생리의학상 수상
<출처> <https://horizon.kias.re.kr/20346/>

- 또한 질병을 치료하기 위한 신약 개발 분야에서 XRD 기법은 매우 중요한 역할을 합니다. 질환 단백질의 구조를 풀고 여기에 맞는 약물을 개발하여 질환 단백질과 약물이 잘 결합되었는지 여부를 XRD로 해석합니다. 이렇게 해석된 약물은 임상 실험을 통하여 신약으로 만들어집니다. 우리가 잘 알고 있는 신종플루 치료제인 타미플루가 이러한 방법으로 방사광을 활용하여 개발되었습니다.

Ⅲ

방사광을 이용한 연구 분야와 활용도는?

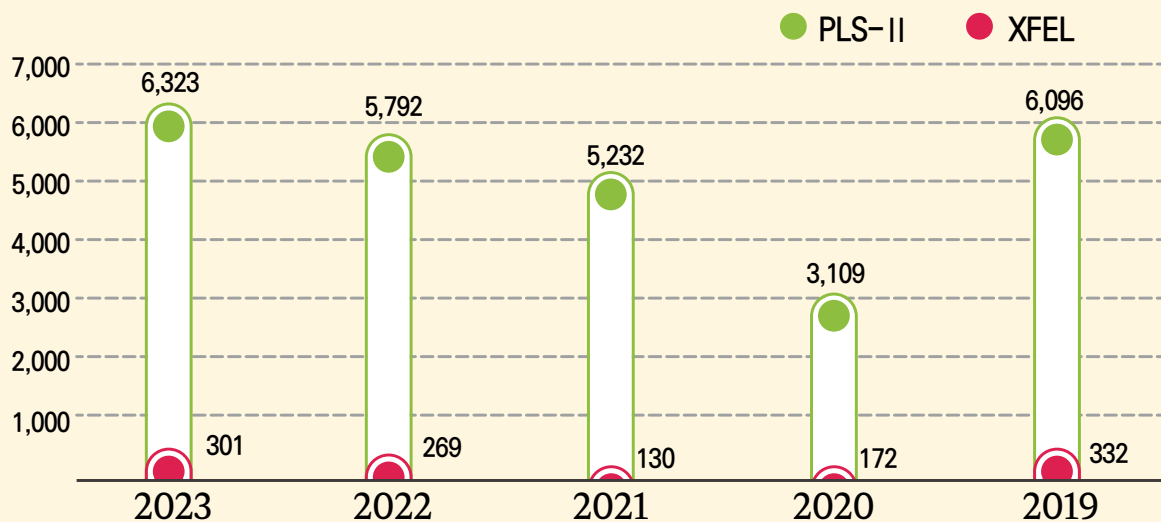
- 앞서 X-선 영역의 방사광을 활용한 X-선 영상 기법과 X-선 회절 기법에 관해서 이야기 했습니다. 이외에도 다양한 실험 기법을 활용하여 분석하고자 하는 시료에 대해 원하는 정보를 얻을 수 있습니다. 예를 들면 최근 많은 관심을 가지는 리튬 이차전지의 경우 양극재로 사용되는 물질의 구조 연구를 위하여 흡수분광학 실험 및 영상학 기법을 많이 사용합니다. 또한 반도체의 신소재 물질의 분석을 위해서 광전자분광학 실험 및 soft X-선 영상 기법을 사용하여 신물질의 전기적 특성, 전자구조 및 특정원소의 3차원 분석을 수행하기도 합니다.
- 방사광을 활용하는 분야는 다양합니다. 바이오 의학, 첨단 신소재, 반도체, 태양전지, 이차전지, 자성 물질 등 여러 분야에서 활용되고 있습니다. 그림은 방사광의 다양한 활용 분야를 보여줍니다.



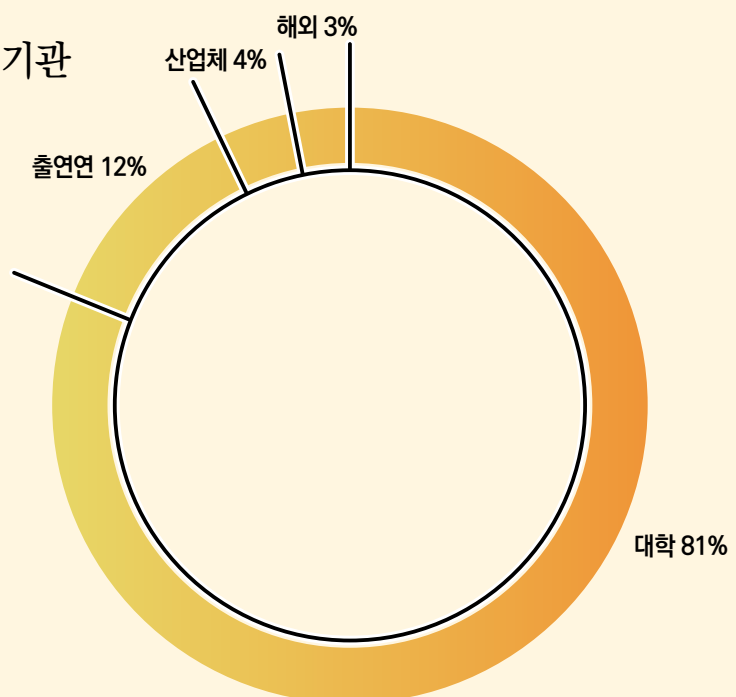
<그림>. 방사광의 다양한 활용 분야

- 방사광가속기를 활용하는 연구분야는 매우 다양합니다. 물리, 화학, 생명과학 분야가 주종을 이루며 재료, 전기·전자, 에너지 등 다양한 분야에서 활용하고 있습니다. 최근에는 2차전지 분야의 활용 비중이 높습니다.
- 방사광을 이용하는 기관은 대부분 대학에서 활용하고 있습니다. <표> 포항방사광가속기 활용 현황을 보면, 연 1,800여 개 실험 수행 중에 대학이 80% 이상을 활용하고 있습니다. 산업체의 활용은 4% 정도로 적은 수입니다만 산업체의 활용을 높이기 위해서 산업과학지원센터의 역할을 키우고 산업체를 위한 운영 방식의 변화를 준비하고 있습니다.

■ 최근 5년 방사광가속기 이용자 수



■ 2023년 유형별 주요 활용 기관

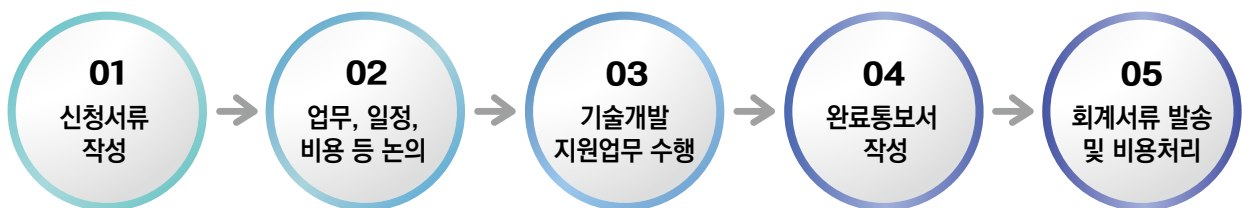


<표>. 포항방사광가속기 활용현황

IV

기업이 방사광가속기를 활용하려면?

- 산업체가 제품을 생산하거나 개발할 때 문제가 있으면 그 이유를 알고 싶어 할 것입니다. 우리가 몸이 아프면 병원을 방문하여 왜 아픈지 알고 싶은 것과 비슷합니다. 병원에 가면 의사가 진료하고 필요한 검사도 안내해주고 처방도 해줍니다. 방사광가속기도 어떻게 사용할지 모르는 기업을 위해서 진단도 해주고, 실험에 필요한 장치도 알려주고, 원인과 결과도 분석해 주면 얼마나 좋을까요?
- 현재 국내에서 방사광가속기가 운영되고 있는 유일한 시설은 포항가속기입니다. 그러면 산업체가 포항가속기를 이용하고 싶으면 어떻게 해야 할까요?
- 방사광가속기를 활용한 실험을 하기 위해서는 빔타임을 받아야 합니다. 기본적으로 1년에 3번, 이용자를 대상으로 빔타임을 배정하기 위한 신청을 받습니다. 신청한 내용은 한국방사광이용자협회에서 심사하고 합격하면 빔타임을 배정받습니다. 이 방식은 신청에서 실험까지 3~4개월이 소요되기에 신속하게 결과를 알고 싶은 산업체 입장에서는 바람직하지 못합니다.
- 그렇다고 가속기를 전혀 이용할 수 없는 것은 아닙니다. 이러한 중소기업을 위해서 산업과학지원센터를 운영하고 있습니다. 센터를 통해서 신청하면 상담과 함께 지원 여부를 논의하고, 가능하면 분석까지 진행하여 지원합니다. 분석료는 지원 내용에 따라 정해집니다. 본 과정을 통하면 방사광가속기 이용과 분석 능력이 부족해도 기업이 원하는 결과를 지원받을 수 있습니다. 그러나 이 방식은 이용할 수 있는 빔타임이 한정되어 있어서 기업이 원하는 만큼 배정받기는 어려운 상황입니다. 향후 충북 청주(오창)에 다목적 방사광가속기가 구축되면 많은 산업체가 다양한 분야에서 가속기를 쉽게 이용하고, 결과를 활용할 수 있기를 기대합니다. 그림은 포항가속기연구소 산업과학지원센터에 빔타임을 신청하는 과정을 보여줍니다.

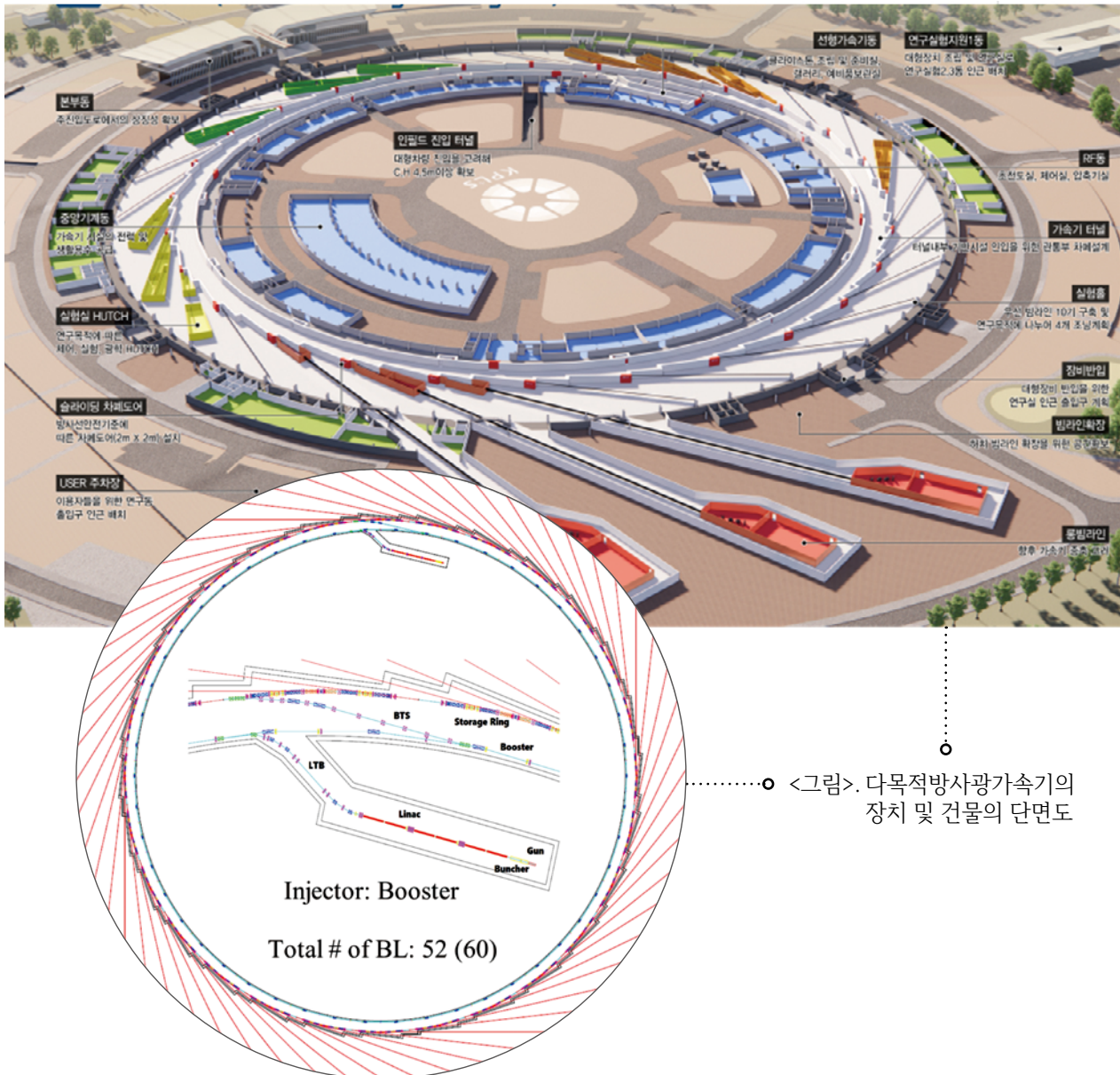


<그림>. 산업과학지원센터의 빔타임 신청 과정

V

충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기는 어떻게 건설되나요?

- 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기는 포항 방사광가속기의 수요 증가에 대응하고, 산업계 활용 활성화를 위한 고성능 빔라인 시설 확충 요구가 증대함에 따라 주요 선진국과 대등한 성능을 가진 다목적방사광 가속기 구축으로 미래 첨단 연구와 산업 수요를 충족하며 국가 과학기술 경쟁력을 강화하기 위해 추진하게 되었습니다.
- 2020년 3월 과학기술자문회의에서 대형가속기 장기로드맵 및 운영전략을 심의, 확정하면서 다목적 방사광가속기 신규 구축을 의결하였습니다. 그해 5월 부지 공모를 통해 충북 청주시 오창읍 후기리 일원을 다목적 방사광가속기 구축 부지로 선정했으며, 2021년 4월 다목적 방사광가속기 예비타당성조사를 완료하여 본격적으로 구축 사업이 시작되었습니다.
- 총사업비는 정부가 9,643억원, 충청북도와 청주시가 2,000억원, 총 1조 1,643억원의 예산으로 2029년 완공을 목표로 추진하고 있습니다. 방사광을 만들어 내는 전자빔의 에미턴스는 $0.1\text{nm} \cdot \text{rad}$ 이하로 설계되고 빔에너지는 4GeV에 저장링의 둘레는 약 800m입니다. 방사광의 밝기는 포항 3세대 원형가속기 보다 약 100배 이상으로 강한 방사광을 만들어 낼 것입니다. 빔라인은 초기 10기, 최종 40기를 구축할 예정입니다.
- 여기서 빔에너지를 4GeV라고 하였는데 일반인에게는 생소한 단위입니다. 간단히 설명을 하면 마이너스 전하를 띤 전자를 플러스 1V의 전압을 걸어 주면 전자는 플러스 전극으로 가속되어 운동에너지를 얻습니다. 그때 얻은 운동에너지를 eV(일렉트론 볼트)라는 단위를 사용하며 그래서 1eV의 에너지를 얻었다고 합니다. 만약 1,000V를 걸어주면 1,000eV 혹은 1keV(킬로 일렉트론 볼트)의 에너지를 얻었다고 할 수 있습니다. 백만 볼트 전압을 걸어주면 백만eV 혹은 1MeV(메가 일렉트론 볼트)가 되며 10억 볼트 전압을 걸어주면 10억 eV 혹은 1GeV(기가 일렉트론 볼트)라고 합니다. 따라서 4GeV이면 40억 볼트를 걸어주었을때 얻어지는 전자의 운동에너지가 됩니다.
- 이렇게 eV는 가속기의 규모를 보여주는 단위입니다. 포항의 PLS-II는 3GeV이며 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기는 4GeV입니다. 그래서 더 밝고 더 높은 에너지의 X-선을 제공하게 됩니다. 그림은 다목적 방사광가속기의 조감도와 장치 및 건물의 단면도입니다.



- 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 구축사업은 한국기초과학지원연구원(KBSI)이 주관 하며, 포항가속기연구소(PAL)를 공동연구기관으로 하여 추진하고 있습니다. 정부기관인 과학기술정보통신부는 장비 및 연구시설 구축 비용을 지원하고 충청북도와 청주시는 부지 제공과 기반 시설(전력, 용수, 도로망 등) 구축을 지원합니다.
- 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 부지에는 방사광가속기 실험분석 및 활용에 어려움을 겪는 산업체 지원을 위해 ‘방사광가속기 활용지원센터’를 구축할 예정이며, 가속기를 활용 하여 얻어지는 데이터를 효율적으로 저장·분석·공유함으로써 기초과학연구 및 산업화 연구 역량 강화를 지원하기 위한 ‘방사광가속기 데이터센터’ 구축을 계획하고 있습니다. 그 외에 유럽의 그르노블 GIANT와 같은 방사광가속기 R&D 사이언스파크를 조성하여 산학연 공동 프로그램 및 산업기술 연구개발 지원 등을 추진하기 위한 연구단지 개발을 계획하고 있습니다.

충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 초기 구축 빔라인(10기)

	구 분	실험 기법	활용 분야
1	① 바이오 소각산란 빔라인 (Bio Pharm-Bio SAXS) (산업 우선 지원)	소각산란법(SAXS) 각 X-선 산란(WAXS)	바이오(신약)
2	② 소재 구조 분석 빔라인 (산업 우선 지원)	X-선 흡수분광법(XAFS) X-선 흡수 미세구조(XAFS)	소재, 에너지 (이차전지, 태양전지 등)
3	③ 연 X-선 나노프로브 빔라인 (Soft X-ray Nano-probe) (산업 우선 지원)	X-선 흡수 분광법(XAS) X-선 광전자 분광법(XPS)	반도체, 소재
4	④ 나노스케일 각분해 광전자 분광 빔라인 (Nanoscale Angle-resolved Photoemission Spectroscopy)	나노스케일 각분해능 광전자 분광 (Nano-ARPES) (고체 내 전자구조를 직접적으로 측정할 수 있게 해주는 실험기법)	반도체, 소재 (나노)
5	⑤ 결맞음 X-선 회절 빔라인 (Coherent X-ray Diffraction)	결맞음 X-선 회절 (Coherent X-ray Diffraction)	반도체, 지질, 소재, 화학
6	⑥ 결맞은 소각산란 빔라인 (Coherent Small-angle X-ray Scattering)	소각 X-선 산란(SAXS) → GI 기법 포함(GISAXS) 각 X-선 산란(WAXS) X-선 광자 상관분광법(XPCS)	소재, 화학
7	⑦ 실시간 X-선 흡수 분광학 빔라인 (Real-time X-ray Absorption Fine Structure)	X-선 흡수분광법(XAFS) Quick-scanning XAFS(QXAFS) X-선 방출분광학(XES) 고에너지 분해능 형광 탐지 X-선 흡수분광법(HERFD-XAS) (High Energy Resolution Fluorescence Detected)	에너지(배터리, 전기축매, 태양 전지 등) 반도체(메모리) 바이오 (나노의약품) 환경, 지질
8	⑧ 생체분자 나노 결정학 빔라인 (BioNanocrystallography)	생체 고분자 결정학(MX) 극저온 및 상온 결정학 실험	바이오(단백질)
9	⑨ 고에너지 현미경 빔라인 (High Energy Microscopy)	Projection Imaging 고에너지빔을 이용한 소재 및 산업 응용 비파괴 2D/3D 이미징 영상 진단	소재, 에너지, 바이오
10	⑩ 나노프로브 빔라인 (Nano-probe)	티코그래피(Ptychography) 나노X-선 광학(Nano-XDM) 나노X-선 형광 현미경(Nano-XFM) 나노 X-선 흡수분광 분석법 (Nano-XANES) 단층 촬영(Tomography)	반도체, 소재, 에너지, 환경, 화학

● 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 구축사업 개요



사업기간 2021. 07~2029.12(9년)

추진주체 과학기술정보통신부 / 충청북도·청주시
※ (정부) 장비 및 연구시설 구축 등
(지자체) 부지, 부대시설 부담 등

사업비구성 총 사업비 : 1조 1,643억원
• (국고) 9,643억 원
• (지방비) 2,000억 원(부지매입비)

위 치 충청북도 청주시 오창읍
(오창테크노폴리스산업단지 내)

시설규모 부지면적 : 540,000㎡
※ 기본부지 310,000㎡
건물 연면적 : 69,959㎡

설계사양

전자빔 에너지 : 4GeV (전자빔 원형궤도 : 약800m)

전자빔 에미턴스 : 100 pm·rad 이하
(개념설계 : 58 pm·rad)

빔라인 : 40기 이상 (삽입장치 빔라인 : 24기)

가속방식 : 전자총, 인젝터 리삭, 4Gev 부스터

저장링 : MBA 기반 7BA 전자식 배열

방사광가속기 실험기법

- I. X-선 영상 기법
- II. X-선 회절 기법
- III. X-선 흡수분광법
- IV. 소각 X-선 산란 기법

I. X-선 영상 기법

(X-ray Imaging)

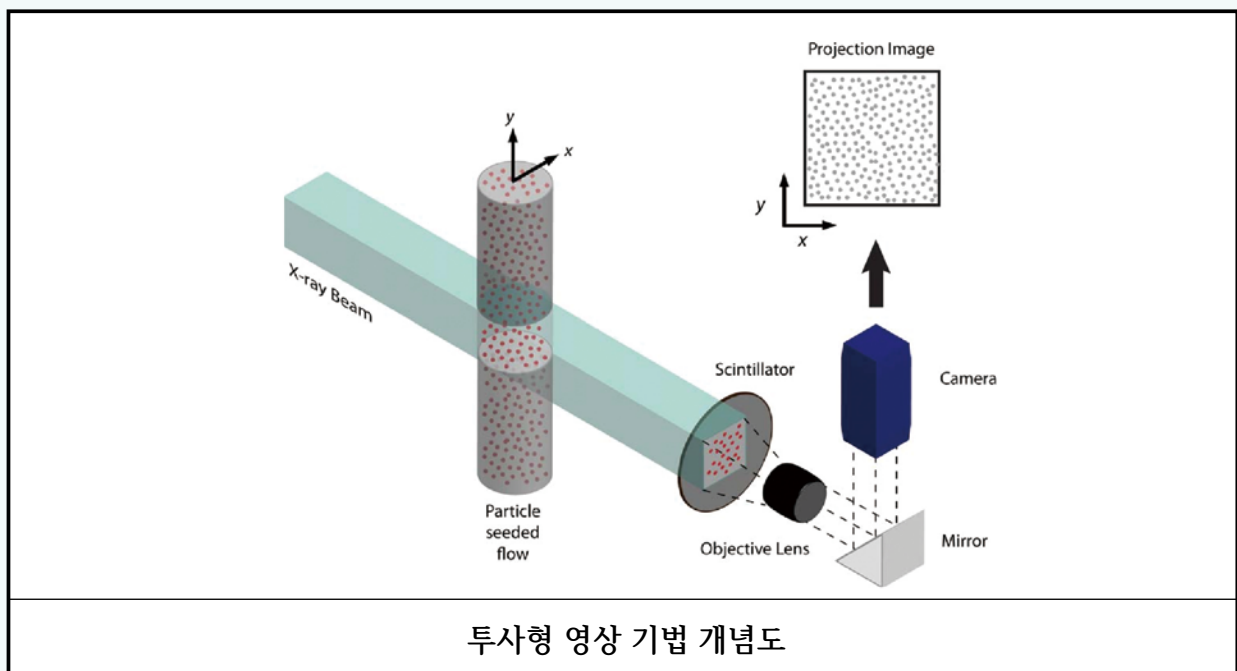


I 개 요

● X-선 영상 기법의 정의 및 종류

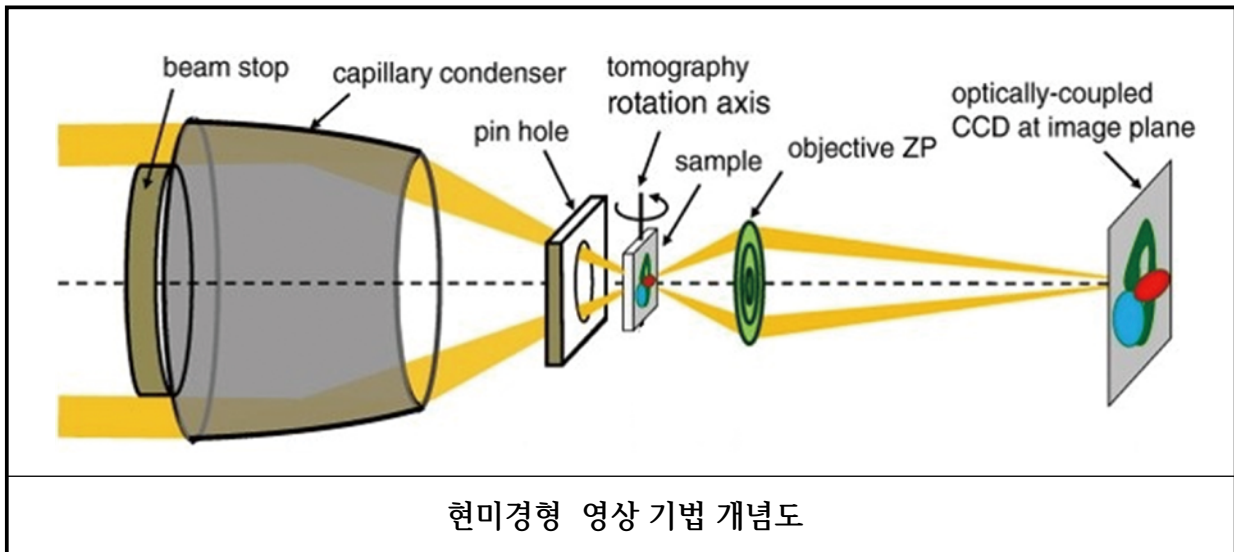
- X-선 영상 기법은 X-선을 시료에 노출했을 때 시료에 의해 흡수 또는 산란된 X-선을 1차원 또는 2차원 검출기를 이용해 시료를 영상화하는 기법을 의미한다.
- 방사광을 이용해 시료를 영상화하는 방법은 크게 다음 3가지로 분류된다.
 - 투사형 영상 기법 : 평행하게 진행하는 X-선을 시료에 노출하고, 일정거리에서 2차원 검출기로 투과된 시료의 이미지를 영상화하는 방법이다.
 - 현미경형 영상 기법 : 광학현미경과 유사한 구조를 갖고 있으며, 존플레이트라는 엑스선용 대물렌즈를 이용하여 확대된 시료의 이미지를 영상화하는 방법이다.
 - 주사형 영상 기법 : 나노미터 크기로 집속된 X-선을 시료에 주사하면서 투과된 X-선의 세기를 측정하여 시료의 이미지를 영상화하는 방법이다.

● 투사형 영상 기법 측정



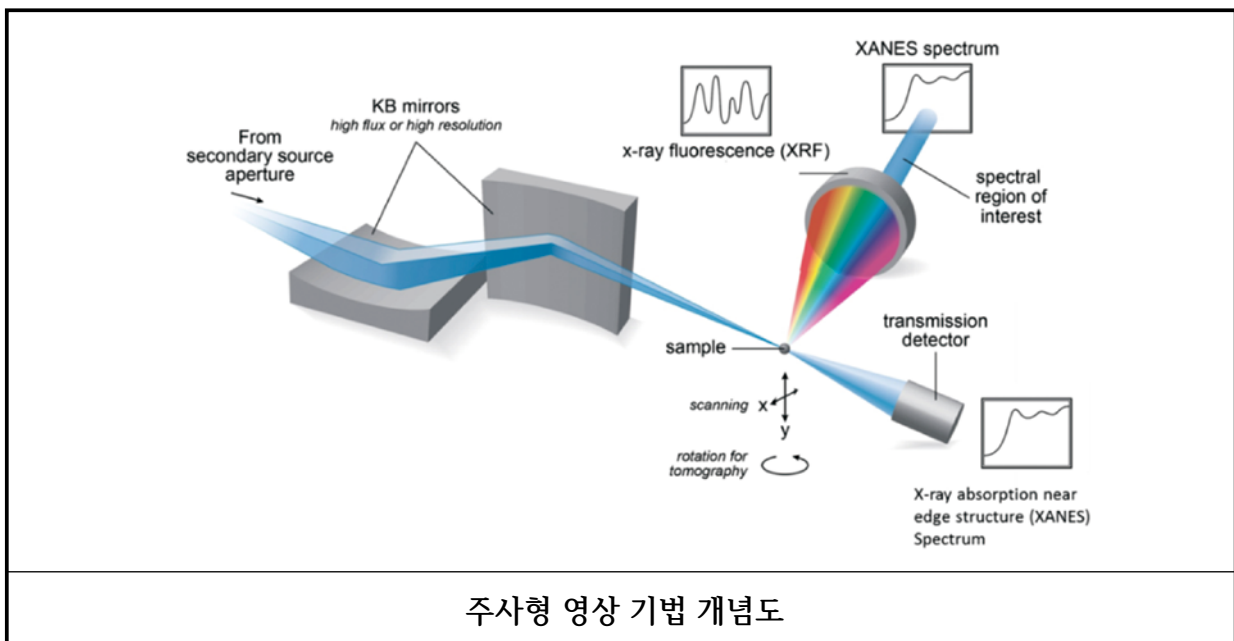
- 평행하게 진행하는 X-선을 시료에 조사하고, 일정거리에서 2차원 검출기로 투과된 시료의 이미지를 영상화하는 방법이다. 투사형 영상은 투과된 모든 정보가 중첩되어 검출기에 맺히기 때문에 2차원 영상으로는 내부 구조를 정확히 알 수 없으며, CT(computed tomography) 방법을 활용하여 시료 내부의 구조를 3차원으로 영상화 한다. 영상의 해상도는 대략 1 μ m 수준이다.

● 현미경형 영상 기법 측정



- 광학현미경과 유사한 구조를 갖고 있으며, 존플레이트라는 엑스선용 대물렌즈를 이용하여 확대된 시료의 이미지를 영상화하는 방법이다. 엑스선의 특성상 흡수차 대비도 영상보다는 위상차 영상을 통해 미세한 성분 차이나 미세구조를 자세히 영상화할 수 있다. 투사형 현미경과 비슷하게 CT를 활용하여 시료 내부 구조를 3차원으로 영상화할 수 있다. 해상도는 30nm 수준이다

● 주사형 영상 기법 측정



- 나노미터 크기로 집속된 X-선을 시료에 주사하면서 투과된 X-선의 세기를 측정하거나 시료에서 발생하는 형광 신호를 측정하여 시료의 이미지를 영상화하는 방법이다. 집속된 빔의 크기 (~30nm)에 따라 영상의 해상도가 결정되며, 각 위치마다 물질의 성분도 영상화할 수 있다는 장점이 있다. 다만, 빔을 주사하는데 시간이 소요되기 때문에 실시간 변화를 볼 수 없다는 한계가 있다.

주요 응용 분석 기법

X-선 영상 기법은 시료의 종류, 크기, 형태, 분석 목적에 따라서 다양한 응용 분석 기법이 존재하며 대표적으로는 2차원 초고속 실시간 영상분석, 3차원 마이크로/나노 단층 영상분석, 2차원 성분 영상분석 기법이 있다.

● 투사형 영상 기법을 이용한 2차원 초고속 실시간 영상 분석

- 고휘도의 방사광을 이용한 투사형 영상 기법은 초당 1000장 이상의 속도로 2차원 영상을 측정할 수 있어, 시료 내부에서 발생하는 마이크론 크기의 구조 변화를 실시간으로 관찰할 수 있다.
- 아래 예는 고온 냉각 시 금속 합금 소재에서 발생하는 덴드라이트를 실시간으로 관찰한 결과로써 시간에 따라 덴드라이트가 성장하는 것을 볼 수 있다. 고에너지의 고휘도 방사광을 활용해야 가능한 결과로, 금속 소재 개발에 활용된다.

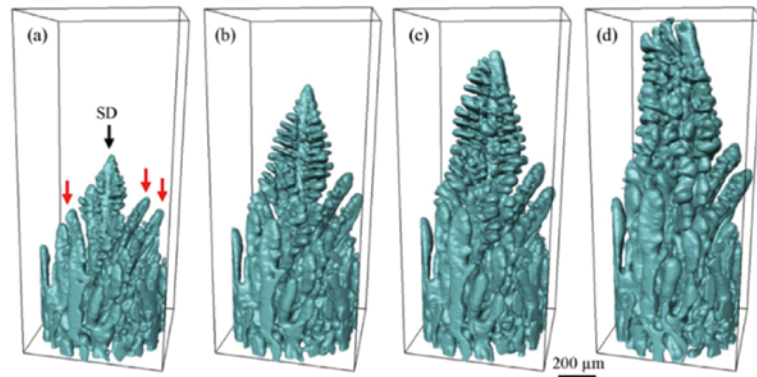
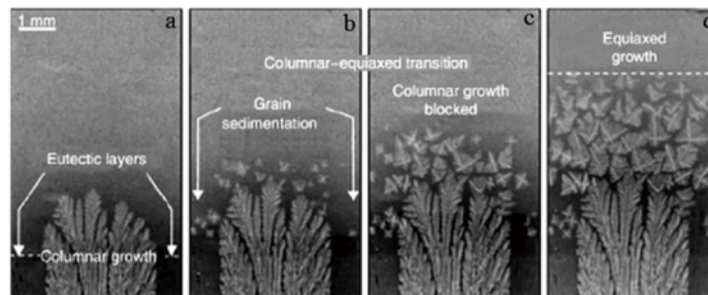


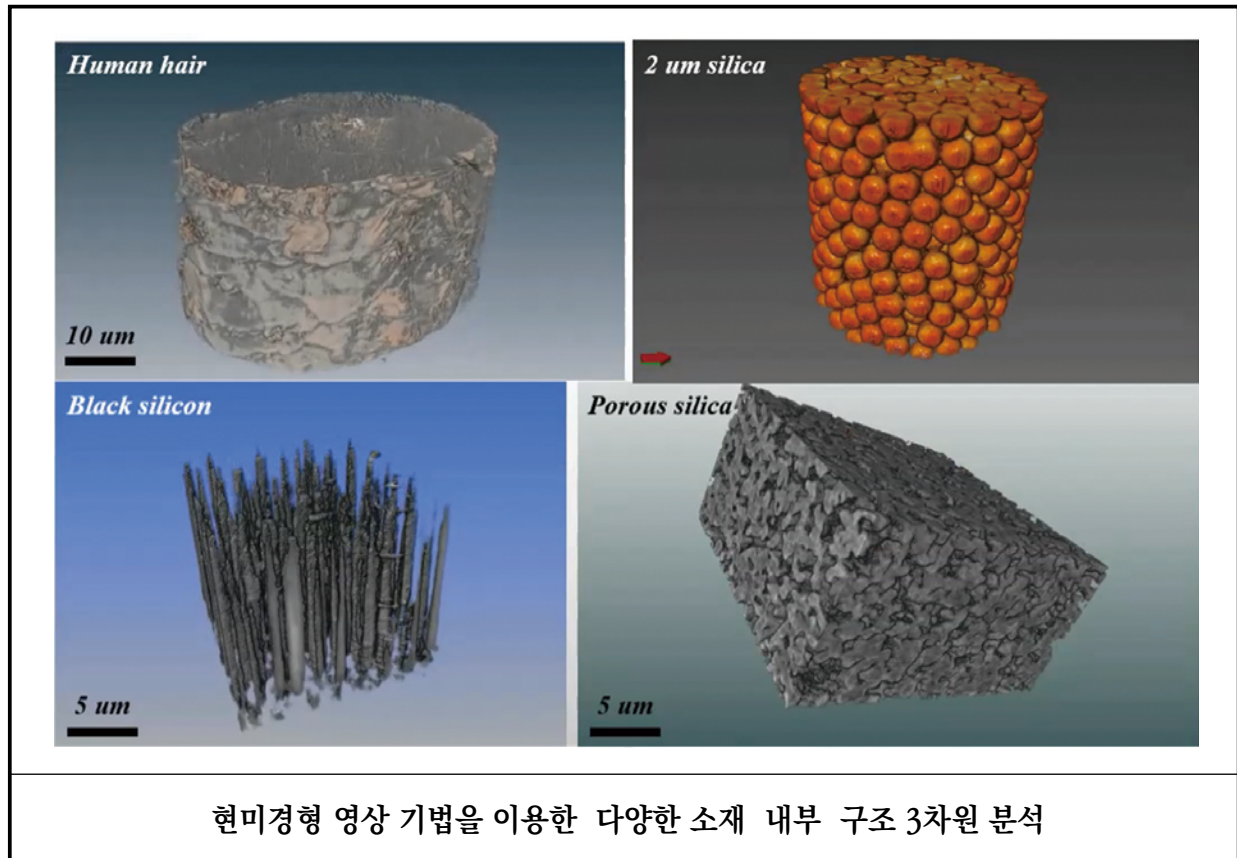
Fig. 6. Three-dimensional topological evolution of the columnar dendritic structure of Al-Cu alloy [63].



투사형 영상 기법을 이용한 금속 소재 실시간 변화 영상

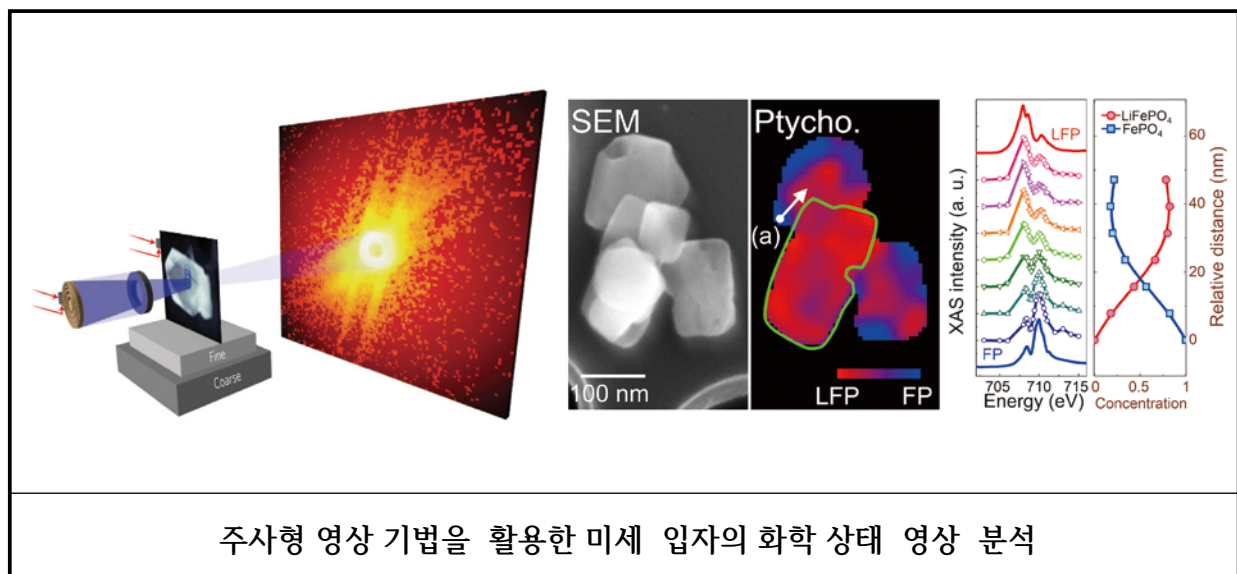
● 현미경형 영상 기법을 이용한 미세 시료 내부 3차원 영상 분석

- 광학현미경과 비슷한 구조로, 엑스선용 대물렌즈를 사용하여 시료 내부의 미세 구조(수백nm급)를 3차원으로 영상화할 수 있어, 다양한 시료에 적용 가능하다.
- 특히, 투과율이 높은 엑스선을 사용할 때, 흡수차 영상으로는 구분이 어려운 바이오 시료나 낮은 원자번호 물질의 경우, 위상차 대비도 영상을 활용하여 높은 대비도의 3차원 영상을 획득할 수 있다.



● 주사형 영상 기법을 이용한 미세 시료 내부의 성분 분석

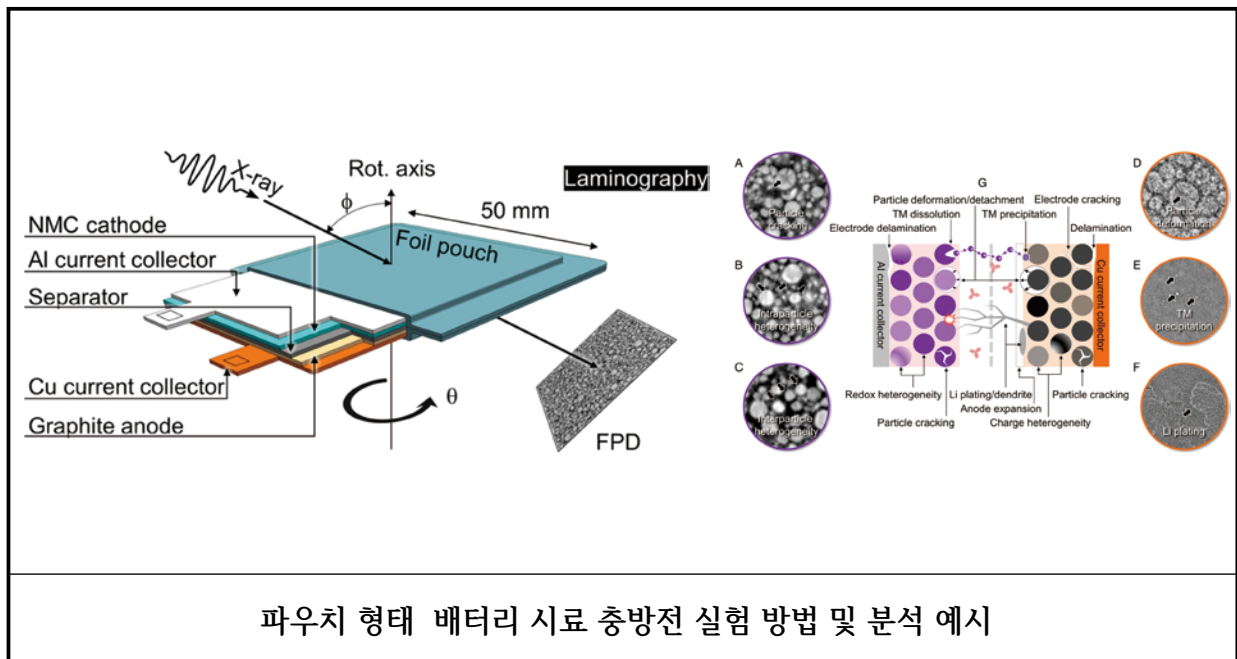
- 전자현미경과 같은 구조로, 나노미터 크기의 빔을 시료에 조사하고 투과된 엑스선 을 검출하거나 발산하는 형광 신호를 검출하여 시료의 각 위치별 물질 구성 성분 또는 화학 상태를 2차원으로 영상화할 수 있다.
- 전자현미경을 이용한 EDS와 달리, 시료 내부/외부의 화학 상태를 영상화할 수 있어 배터리 소재 분석에 널리 활용된다.



산업체 활용 사례

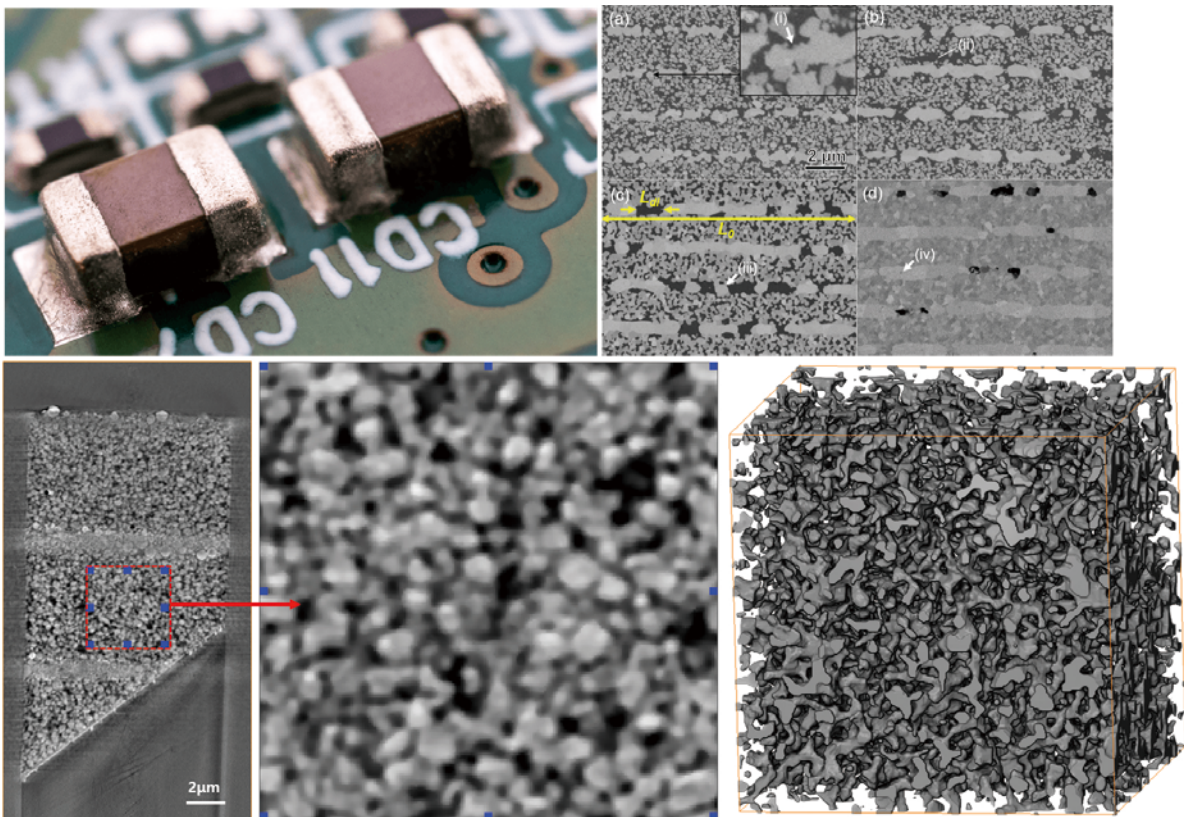
● 배터리 충방전 중 내부 구조 변화 실시간 분석

- ▷ 실험 목적 : 충방전 과정 중 발생하는 배터리 전극 물질의 구조 변화를 실시간으로 관찰함으로써 배터리 내부에서 발생하는 구조 변화에 대해 이해하여 배터리에 대한 안정성, 효율성 및 수명 향상
- ▷ 시료 형태 : 코인셀 또는 파우치 형태의 배터리 시료
- ▷ 실험 방법
 - 충방전 장치에 연결된 스테이지에 파우치형 시료 장착
 - 충방전 중 라미노그래피 방법을 활용한 투사형 영상 수집
 - 2차원 투과 영상을 단층 영상으로 재구성 및 3차원 영상으로 변환
- ▷ 실험 결과 분석 및 해석
 - 3차원 내부 구조 분석을 통한 충방전 과정 중 발생하는 배터리 내부 구조 변화의 실시간 관찰
 - 충방전에 따른 미세 거동 및 퇴화 메커니즘 이해
- ▷ 활용 분야 : 배터리 및 반도체 분야



● 적층세라믹 컨덴서 내부 구조 분석

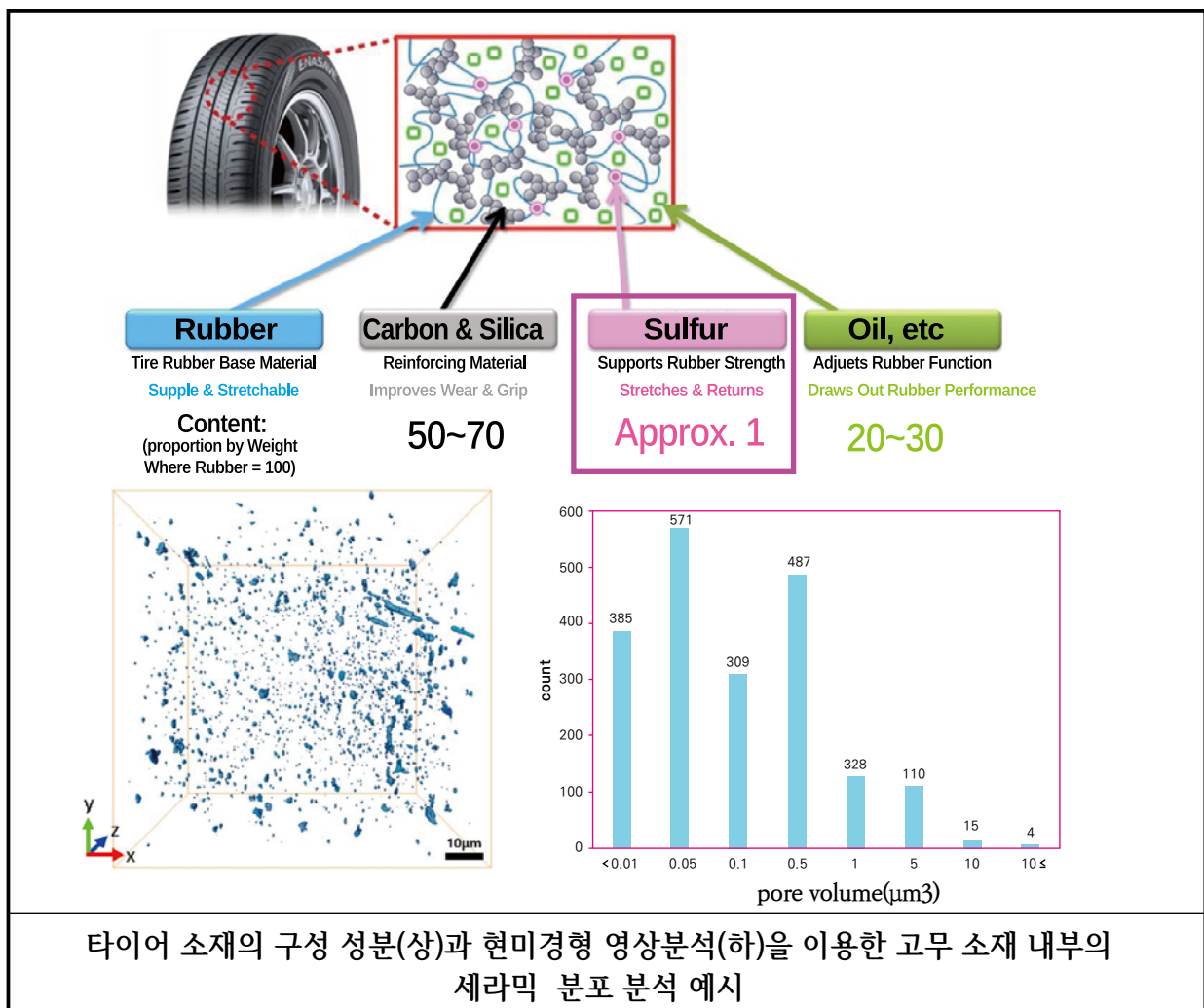
- ▷ 실험 목적 : 적층세라믹 컨덴서는 전기를 보관하고, 일정량을 내보내는 역할을 하며, 얇은 두께의 층을 최대한 많이 쌓아야 많은 전기를 축적할 수 있음. 현미경형 영상기법을 이용해 적층 구조를 분석하고, 세라믹 소재의 적층 정도를 분석하여 고성능 컨덴서 개발을 목표
- ▷ 시료 형태 : 집속이온빔을 활용하여 재단한 10 마이크로미터 크기의 시료
- ▷ 실험 방법
 - 10 마이크로미터 크기의 시료를 미세 시료 홀더에 장착
 - 현미경형 영상기법을 이용한 나노급 해상도의 투과 영상 수집
 - 2차원 투과 영상을 단층 영상으로 재구성 및 3차원 영상으로 변환
- ▷ 실험 결과 분석 및 해석
 - 3차원 내부 구조 분석을 통한 세라믹 소재 적층 정도 분석
 - 제작 공정에 따른 구조 차이 분석
- ▷ 활용 분야 : 전기 전자 및 반도체 분야



적층세라믹 컨덴서 전자현미경 영상(상)과 현미경형 영상분석(하)을 이용한 분석 예시

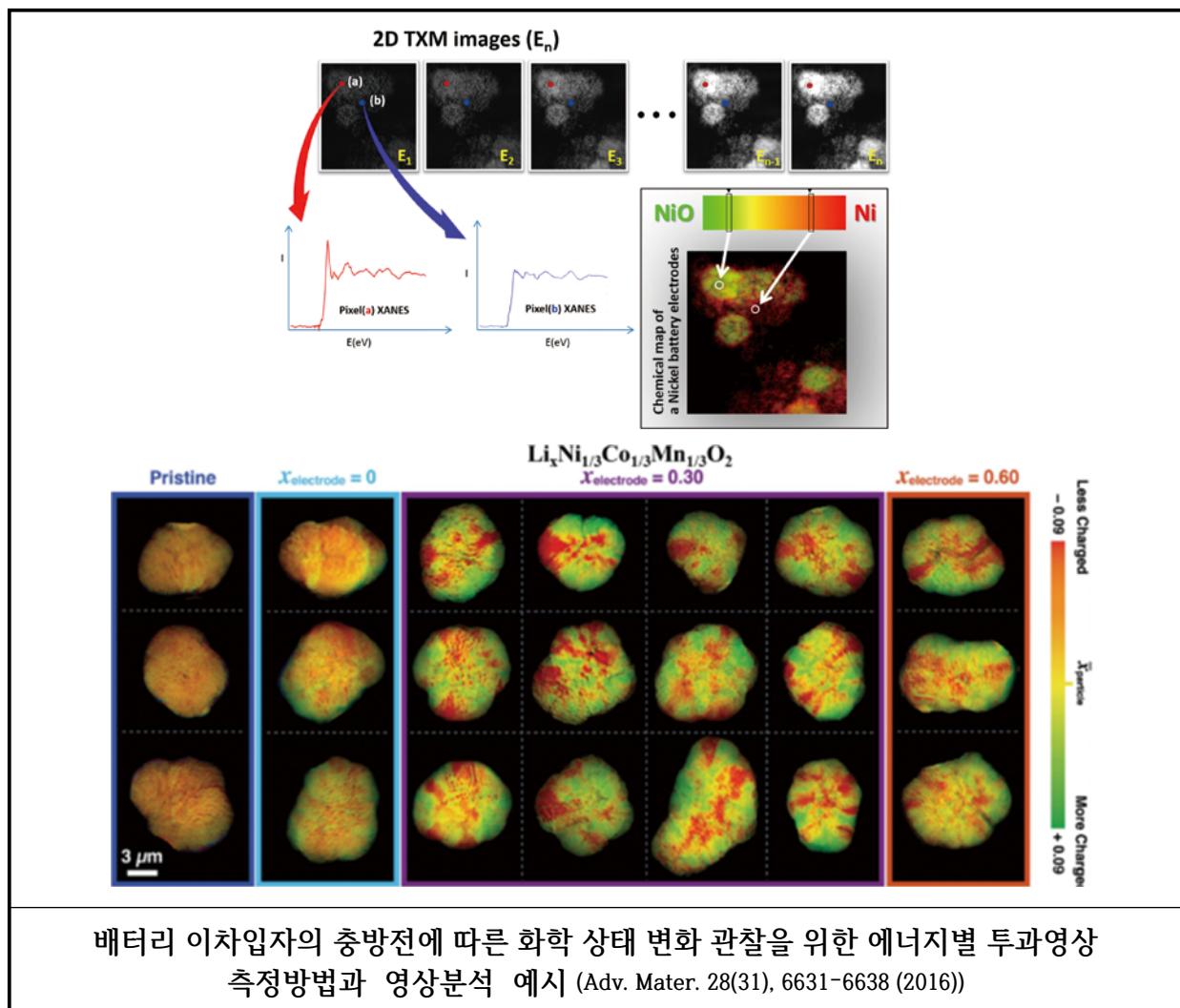
● 타이어 고무 소재 내부의 세라믹 분포 영상 분석

- ▷ 실험 목적 : 타이어는 효율성과 안정성이 성능을 결정하고, 이를 달성하기 위해 다양한 혼합물을 고무 보강재로 사용. 실리카는 그 중 하나로, 회전 저항 계수를 감소시키고 제동력을 향상시키는 물질로 사용되며, 고무 소재 내에 실리카의 분산 정도는 성능을 결정하므로, 분산도를 정밀 분석하여 고성능 타이어 개발을 목표
- ▷ 시료 형태 : 타이어를 일부 절제한 후 재단한 100 마이크론 크기의 시료
- ▷ 실험 방법
 - 100 마이크론 크기의 시료를 미세 시료 홀더에 장착
 - 현미경형 영상기법을 이용한 나노급 해상도의 투과 영상 수집
 - 2차원 투과 영상을 단층 영상으로 재구성 및 3차원 영상으로 변환
- ▷ 실험 결과 분석 및 해석
 - 3차원 내부 구조 분석을 통한 세라믹 소재 분산도 및 분포도 분석
 - 제작 공정에 따른 구조 차이 분석
- ▷ 활용 분야 : 타이어 제조 분야



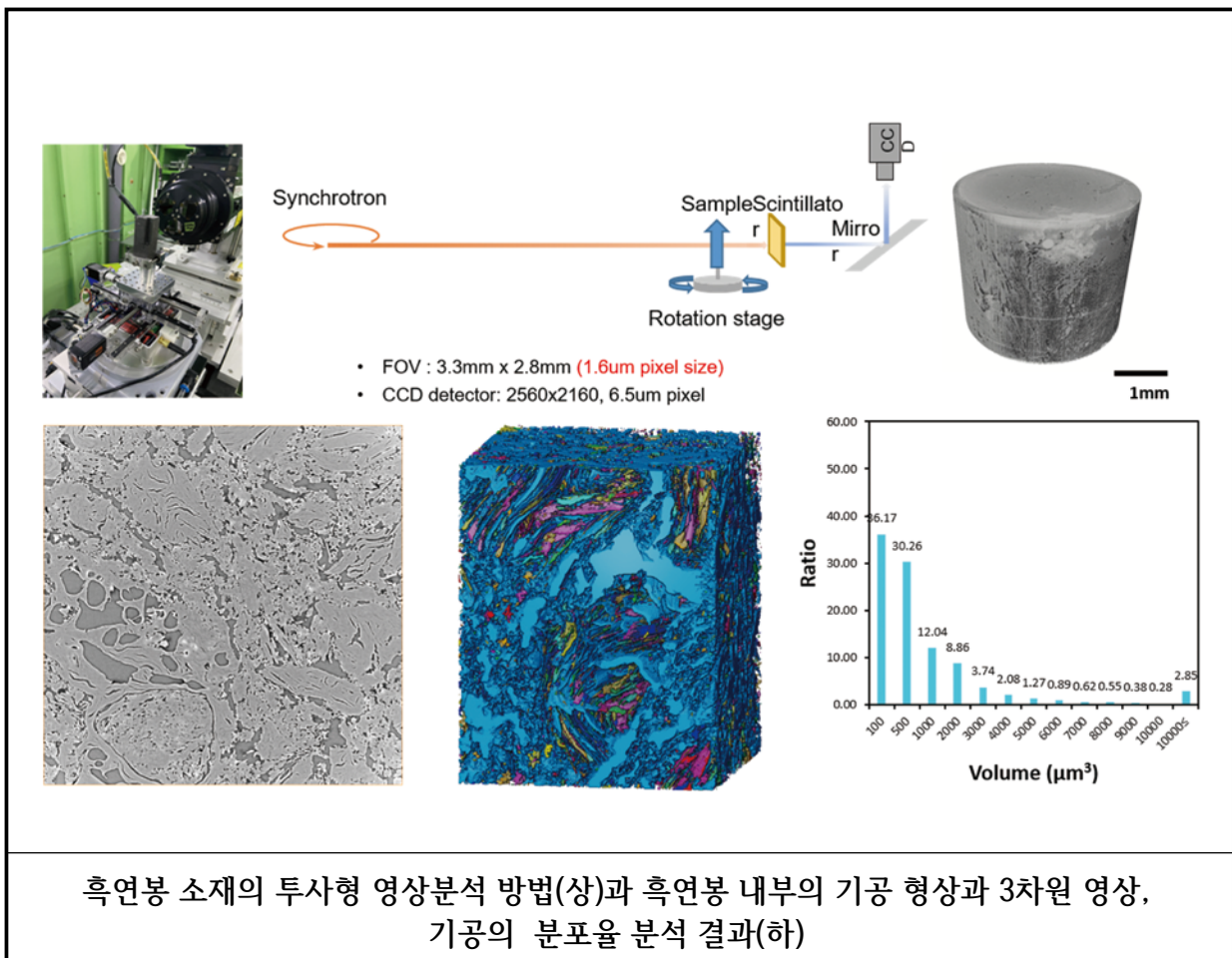
● 배터리 양극재 소재 화학 상태 변화 실시간 분석

- ▷ 실험 목적 : 배터리 양극재 이차 입자 내부 또는 양극재 입자 사이에서 발생하는 전자의 흐름의 변화를, 화학 상태 영상기술을 이용해 충방전 과정중 실시간으로 관찰함으로써 배터리 내부에서 발생하는 화학 상태 변화를 이해하여 배터리에 대한 안정성, 효율성 및 수명 향상
- ▷ 시료 형태 : 코인셀 또는 파우치 형태의 배터리 시료
- ▷ 실험 방법
 - 시충방전 장치에 연결된 스테이지에 파우치형 시료 장착
 - 충방전 중 화학 상태 영상 방법을 활용한 에너지별 투사형 영상 수집
 - 에너지별 흡수 영상을 분석하여 화학 상태 영상으로 변환
- ▷ 실험 결과 분석 및 해석
 - 충방전 과정 중 배터리 내부에서 발생하는 화학 상태 변화를 이해
 - 충방전에 따른 미세 거동 및 퇴화 메커니즘 이해
- ▷ 활용 분야 : 전기 전자 및 반도체 분야



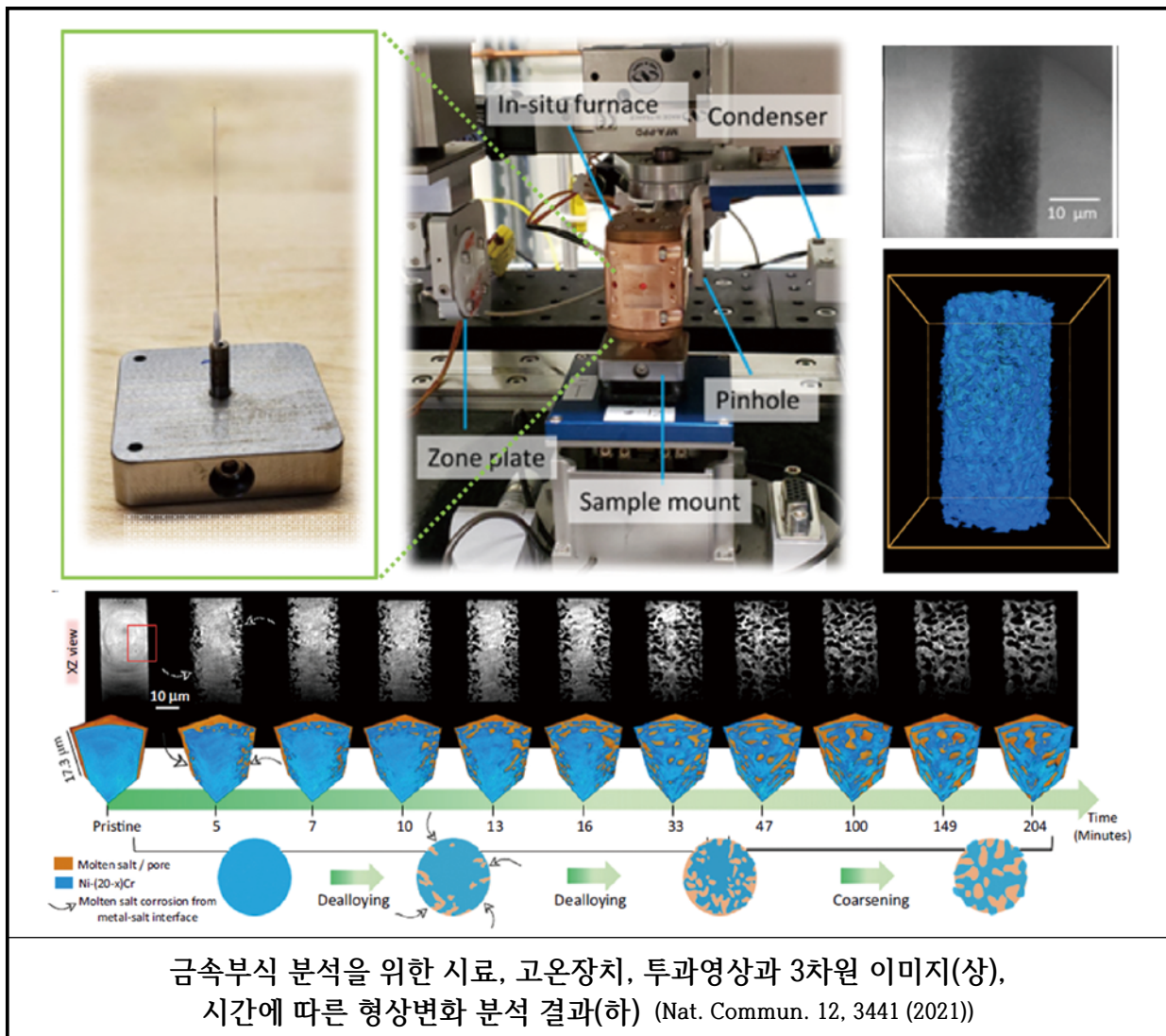
● 흑연봉 소재 내부의 기공 영상 분석

- ▶ 실험 목적 : 탄소 소재는 에너지와 환경 소재로 널리 활용되고 있으며, 그 중 흑연봉은 기존 고로 (furnace)에서 석탄을 활용해 철을 생산하는 방식을 전기를 활용하여 탄소 배출량을 줄일 수 있는 대체 기술로 사용중. 흑연봉은 전기적 특성과 기계적 물성이 동시에 우수해야 하며, 흑연봉 내부의 기공은 주요한 인자로 작용. 이에 흑연봉 내부에 생성된 기공의 특성을 분석하여 흑연봉의 특성을 고도화함을 목적
- ▶ 시료 형태 : 흑연봉의 일부를 절제한 후 재단한 직경 20밀리미터 원통형 시료
- ▶ 실험 방법
 - 시료 홀더에 장착
 - 투사형 영상기법을 이용한 마이크론급 해상도의 투과 영상 수집
 - 2차원 투과 영상을 단층 영상으로 재구성 및 3차원 영상으로 변환
- ▶ 실험 결과 분석 및 해석
 - 3차원 내부 구조 분석을 통한 흑연봉 내의 기공 기공률, 분포도, 배향성 분석
 - 제작 공정에 따른 구조 차이 분석
- ▶ 활용 분야 : 탄소 소재 제조 분야



● 금속 소재의 부식현상 실시간 영상 분석

- ▷ 실험 목적 : 소금에 의한 금속의 부식은 3차원의 기공 물질을 생성하는 중요한 기작으로 촉매나 센서, 에너지 저장물질 개발에 활용. 실시간 금속 소재의 부식현상을 연구함으로써 기공 물질 개발 고도화에 기여
- ▷ 시료 형태 : 금속 소재 와이어를 소금물에 담구어 시료 홀더에 고정
- ▷ 실험 방법
 - 시료 홀더에 장착함과 동시에 고온의 외부환경
 - 현미경형 영상기법을 이용한 나노급 해상도의 투과 영상 수집
 - 2차원 투과 영상을 단층 영상으로 재구성 및 3차원 영상으로 변환
- ▷ 실험 결과 분석 및 해석
 - 3차원 내부 구조 분석을 통한 시간에 따른 부식 형태와 크기 분석
 - 외부 환경에 따른 구조 차이 분석
- ▷ 활용 분야 : 금속 소재, 촉매 소재, 에너지 소재 분야

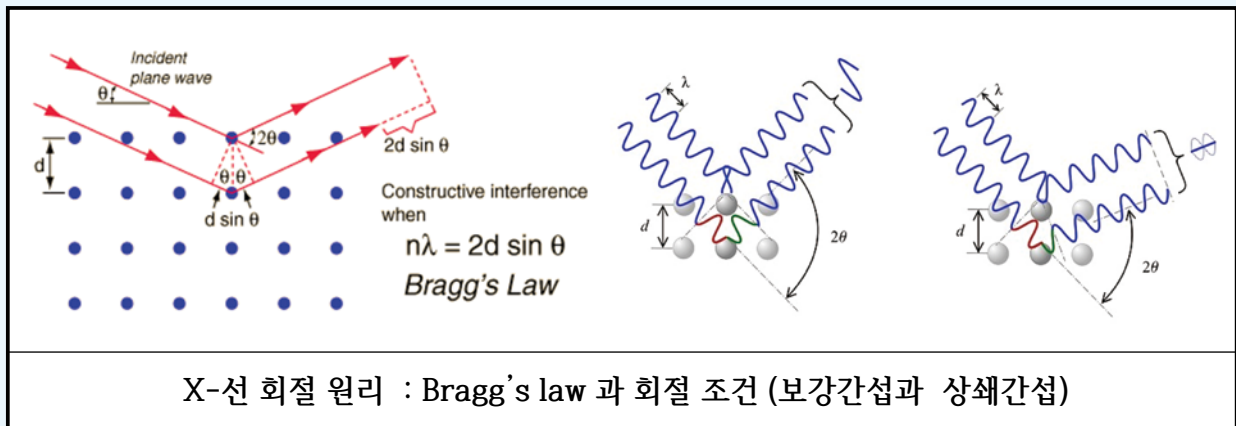


II. X-선 회절 기법 (X-ray Diffraction)



I 개 요

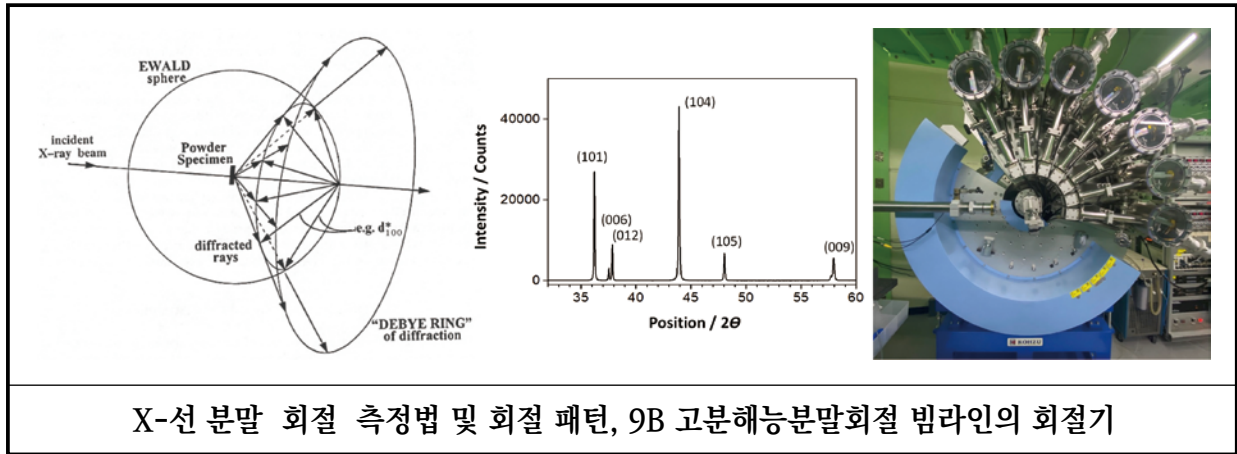
- X-선 회절(XRD)은 가장 기본적인 X-선 활용기법 중 하나이고 분말, 고체, 박막 및 액체 시료의 화학 조성, 결정구조, 결정질 크기, 격자 유형, 선호 방향 및 층 두께 등의 정보를 비파괴적인 방법으로 정확히 얻을 수 있는 실험기법이다.
- X-선 회절의 기본원리는 원자가 3차원적으로 규칙적으로 배열된 단위셀 (unit cell)로 구성된 결정에 단일 파장의 X-선이 입사될 때 원자 사이의 거리와 입사 파장이 유사하여 간섭현상이 발생하게 되고 회절 조건을 만족하는 특정한 방향으로 강한 강도의 X-선 회절을 생성한다.
- X-선 회절 패턴은 결정을 구성하는 단위 셀의 크기, 모양 및 방향에 따라 다르며 회절 강도는 결정 구성 원자의 종류와 단위셀 내 원자의 위치에 따라 다르다.



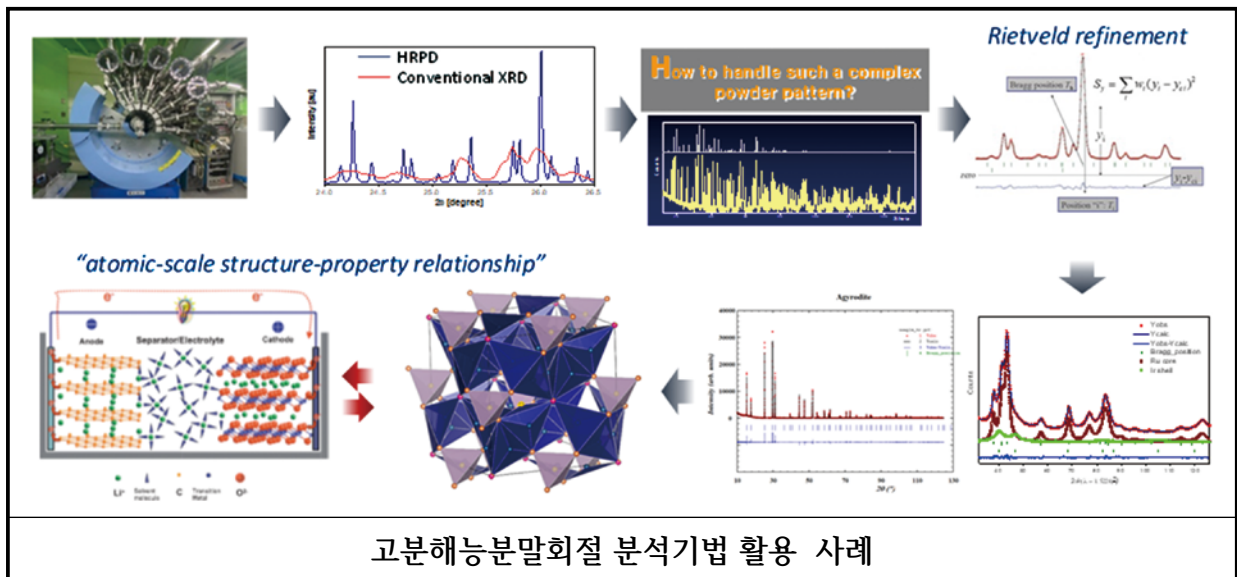
II 주요 응용 분석 기법

● 고분해능 X-선 분말회절 기법 및 활용

- 두 축 X-선 회절기를 사용하는 분말회절 실험은 분말(다결정) 시료의 결정구조 및 외부 환경에(온도, 압력, 기체 분위기 등) 의한 구조변화분석을 위해 가장 널리 사용되고 있는 분석법이다. 분말회절 실험은 비파괴적이며 시료에 대한 제한이 거의 없으므로 측정 대상에는 금속, 합금, 무기화합물, 유기 화합물뿐만 아니라 생체 재료도 포함된다. XRD로부터 측정된 회절 피크의 위치로부터 시료 내에 포함된 상(phase)에 대한 정성, 정량 분석을 하게 되고 회절 피크의 모양으로부터는 결정 입자의 크기, 평균 변형률, 적층결함, 전위 분포 등과 같은 결정 결함에 대한 정보를 얻을 수 있다.
- 포항가속기연구소 9B 고분해능분말회절 빔라인은 분말회절패턴 분석의 목표인 Rietveld 분석에 적합하도록 광학 설계되었다. 수평 방향으로 X-선을 집속하지 않아 수평방향 집속이 수직방향 (회절 방향) 분해능에 주는 오차를 최소화하였으며 회절된 X-선의 발산각을 제한하는 Analyzer Crystal과 Parallel Slit을 이용 하기 때문에 회절 빔에 대해 2θ 각분해능을 최대화하였다. 더욱이 수평방향 집속 하지 않기 때문에 시료에 도달하는 빔의 크기가 커져 Rietveld 분석에 적합한 분말 입자의 통계 조건을 만족시키게 된다.

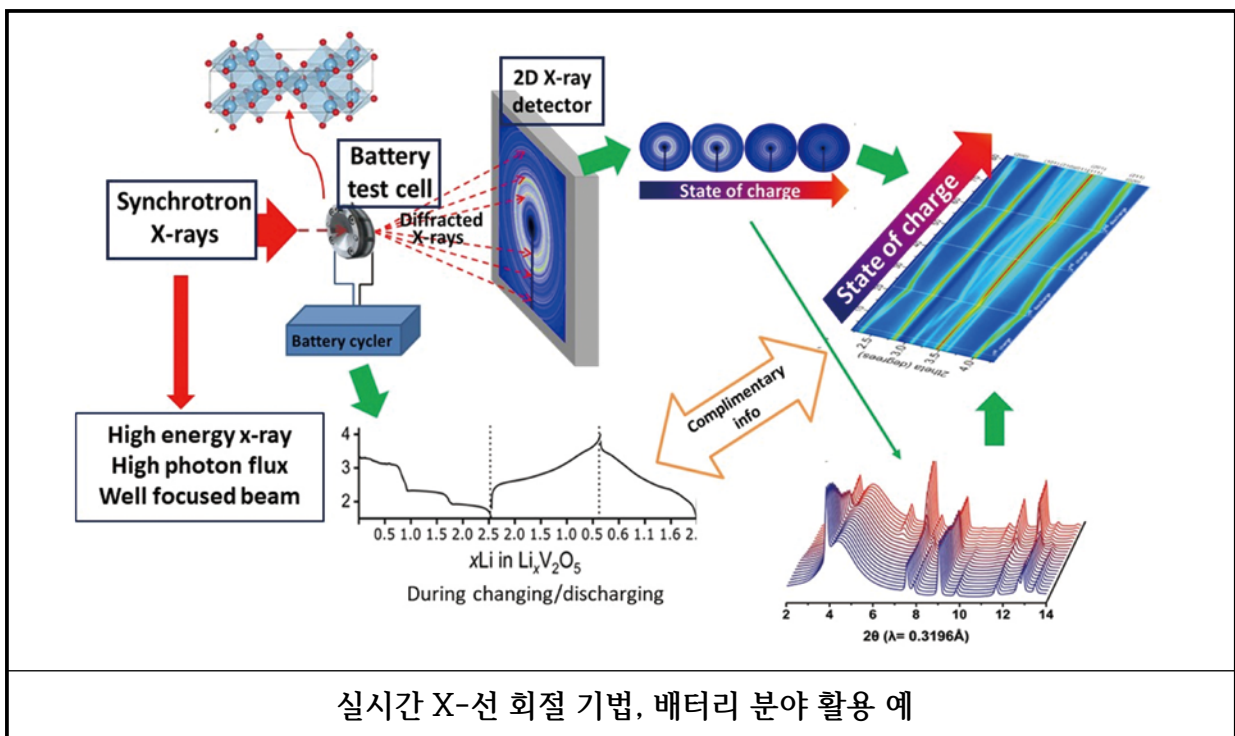


- 단결정이 아닌 대부분의 다결정 형태를 갖는 재료들의 XRD를 측정하면 1차원의 회절 패턴을 얻게 되며 X축은 2θ 각도이며 Y축은 2θ 각도에서 측정된 회절강도(intensity) 이다.
- 회절 패턴은 ①피크 위치(peak position), ②피크 강도(peak intensity), ③피크 폭(peak width), ④백그라운드(background) 네가지 요소로 나뉘볼 수 있다.
- 측정된 시료의 회절패턴은 결정구조에서 발생하는 고유의 피크 위치들을 보여주며 ICDD에서 발행하는 PDF(Powder Diffraction File)를 가지고 해당 prototype 결정구조의 피크 위치들과 대조하여 상분석을 할 수 있다.
- 또한 회절패턴의 피크 위치는 Bragg 법칙과 시료의 결정구조 면간거리 관계식을 이용하여 단위셀을 구성하는 격자상수 값을 계산할 수 있으며 이는 마이크로 응력과 공간균에 대한 정보를 얻을 수 있다.
- 피크 강도는 단위셀을 구성하는 원자들의 정보인 원자 위치 (atomic positions), 위치 점유율 (site occupation), 온도인자 (temperature factors) 등에 대한 정보를 가지고 있으며, 시료가 2개 이상의 상으로 이루어져 있으면 리트벨트 정련법을 활용하여 각상들의 시료 내 weight fraction을 구하는 정량 상분석이 가능하다.
- 피크폭은 샘플의 결정립 사이즈와 응력에 대한 정보를 가지고 있으며 피크폭의 반치폭(FWHM)을 계산하여 얻을 수 있으며, 또한 관련 프로그램을 사용하여 피크 모양에 따른 모델(profile function model)을 사용하여 whole-pattern profile matching 법으로도 구할 수 있다.



● 실시간 X-선 회절 기법 및 활용

- 방사광의 장점인 투과성이 높은 고에너지 X-선 선택 가능, $\sim$ 수십 μm 이하 빔 크기로 집속 가능, 실험실 XRD 보다 $\sim 10^4$ 이상 높은 X-선 강도를 활용하여 다양한 환경 조건에서 실시간으로 변화는 시료의 구조 변화를 측정 분석할 수 있다.
- 측정 과정은 X-선을 시료에 투과시켜서 발생한 라우에 링 회절 패턴을 이차원 X-선 검출기를 통해 획득하며 2차원 이미지 형태로 저장된다. 2차원 형태의 이미지는 reference 샘플의 회절패턴을 가지고 프로그램을 통해 보정한 후 1차원 XRD 패턴으로 변환하여 최종 결과를 획득한다.
- 실시간 X-선 회절 기법이 활용되는 시료 환경은 고온, 저온, 압력, gas 흡착, 전기장, 자기장, 전기 화학 등으로 다양하다.



■ 산업체 활용 사례

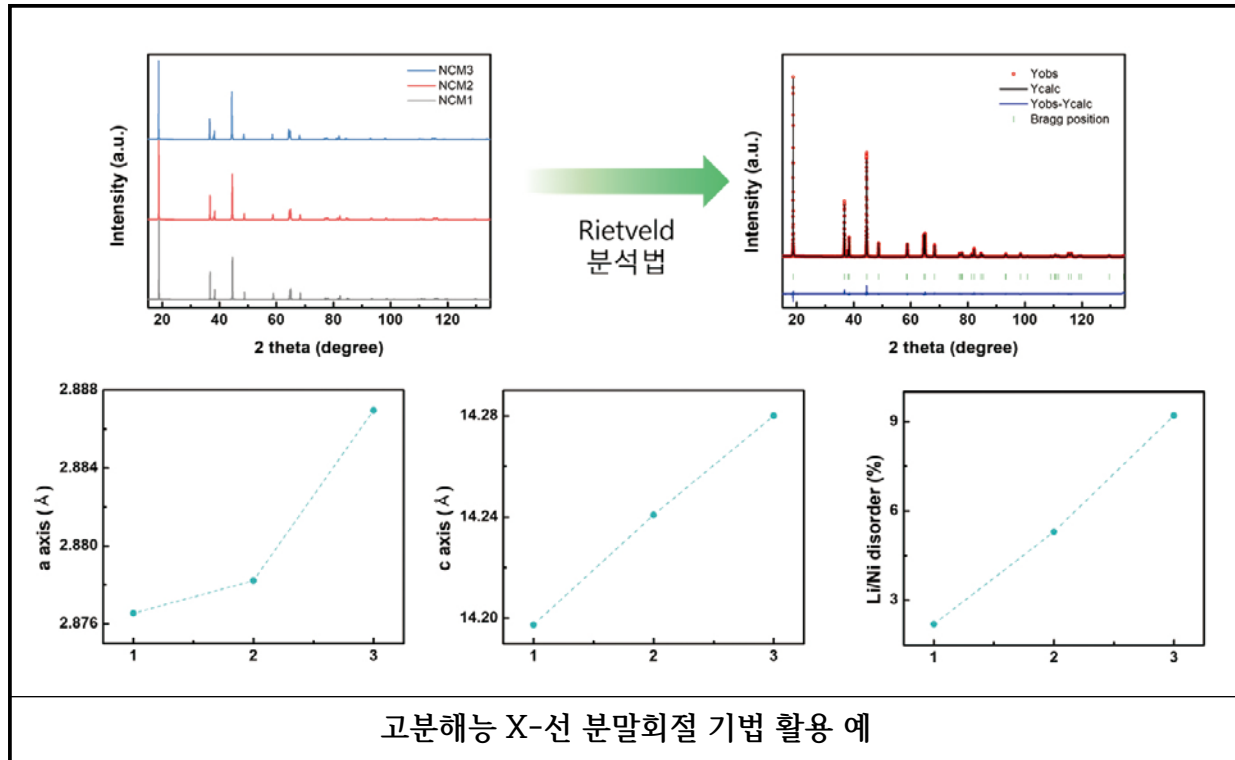
● 고분해능 X-선 분말회절 기법을 통한 단위셀 내 원자구조 분석

- ▷ 실험 목적 : 합성한 시료의 상태 및 결정구조 데이터를 얻고, 해당 데이터를 토대로, 물질의 조성, 합성 조건들을 변화시켰을 때 발생하는 구조 변화를 고분해능 X-선 분말회절패턴을 이용하여 이해하고, 물질의 최적화된 조성, 합성 조건 등을 제시
- ▷ 시료 형태 : 파우더, 벌크
- ▷ 실험 방법
 - 시료 홀더에 시료를 로딩 후 수평 조절
 - 시료 홀더를 회전시키며, 모든 시료가 골고루 X-선에 노출시키며 측정
 - 측정한 데이터 기반으로 시그널을 병합하여 X-선 회절 데이터 수득

▷ 실험 결과 분석

- Rietveld 분석을 통해 단위 셀 내의 원자 정보를 수득
- 조성에 따른 구조 차이 분석

▷ 활용 분야 : 에너지 소재, 촉매 소재, 금속 소재



● 고분해능 X-선 분말회절 기법을 통한 결정립 분석

- ▷ 실험 목적 : 합성한 시료의 상태 및 결정구조 데이터를 얻고, 해당 데이터를 토대로, 물질의 조성, 합성 조건들을 변화시켰을때 발생하는 결정립 성장 거동 분석

- ▷ 시료 형태 : 파우더, 벌크

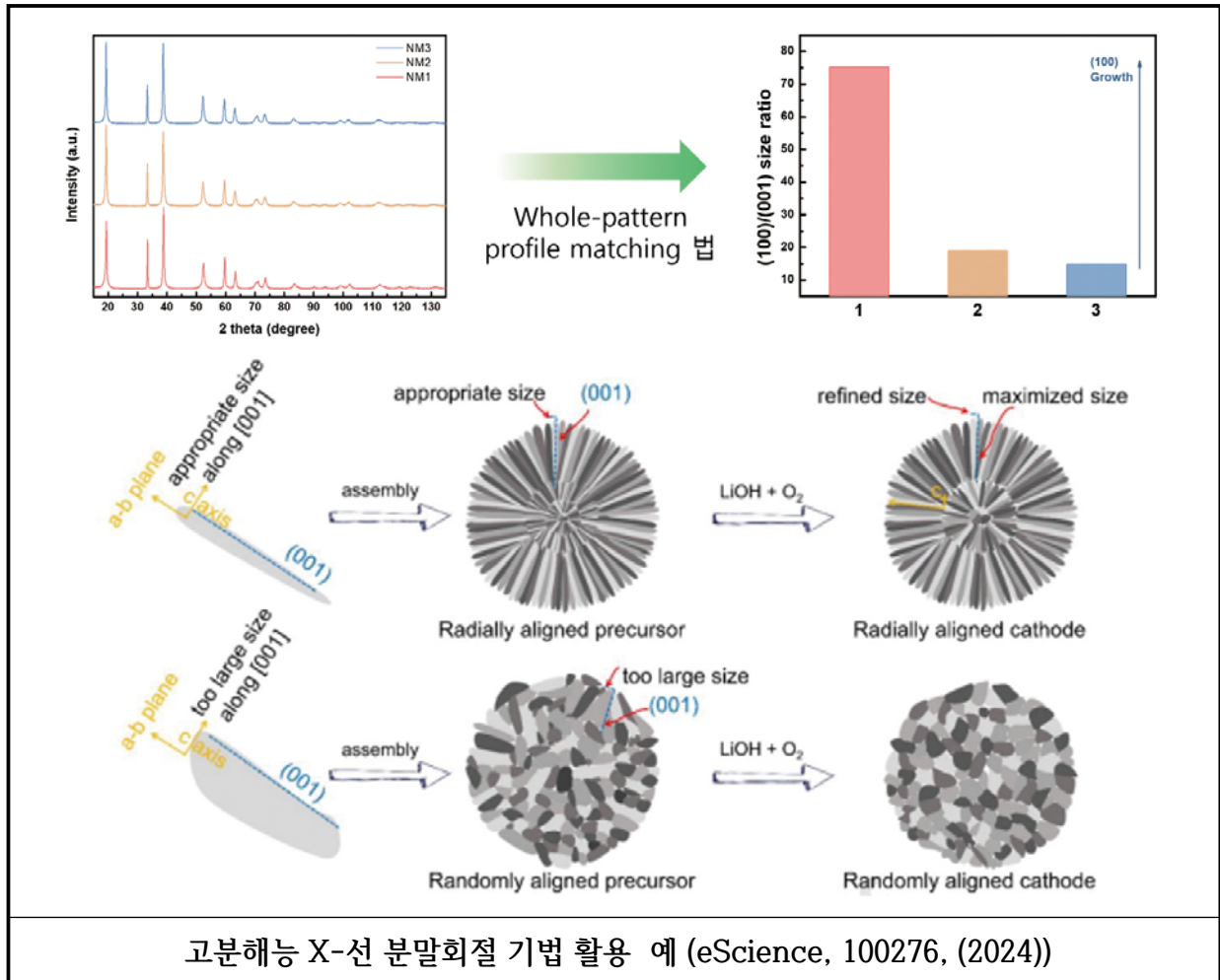
▷ 실험 방법

- 시료 홀더에 시료를 로딩 후 수평 조절
- 시료 홀더를 회전시키며, 모든 시료가 골고루 X-선에 노출시키며 측정
- 측정한 데이터 기반으로 시그널을 병합하여 X-선 회절 데이터 수득

▷ 실험 결과 분석

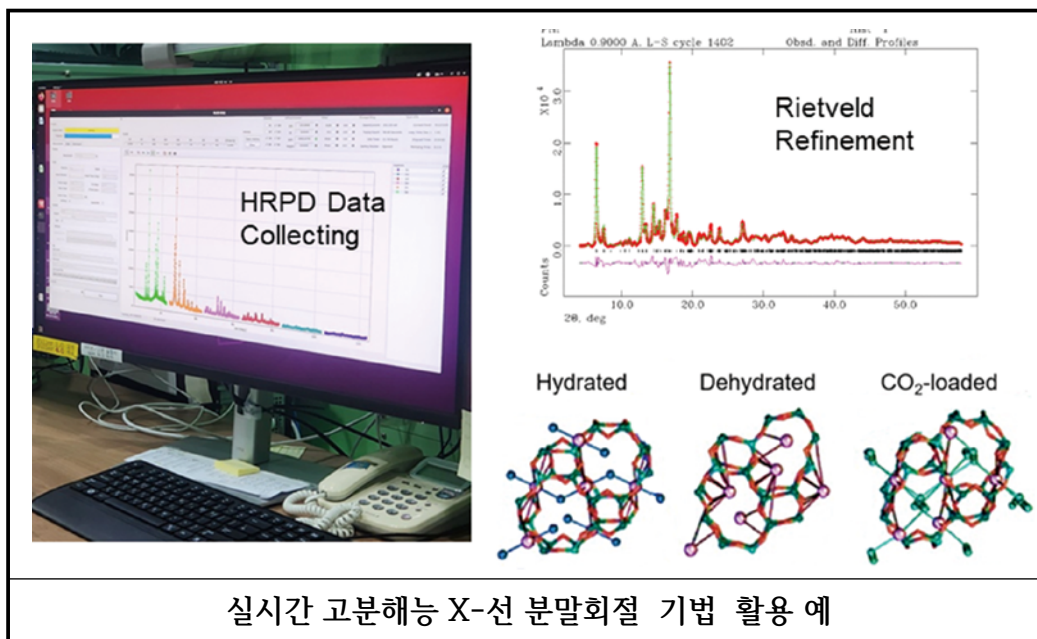
- Whole pattern profile matching법 통해 결정립 정보 수득
- 합성 조건에 따른 결정립 성장 거동 분석

▷ 활용 분야 : 에너지 소재, 촉매 소재, 금속 소재



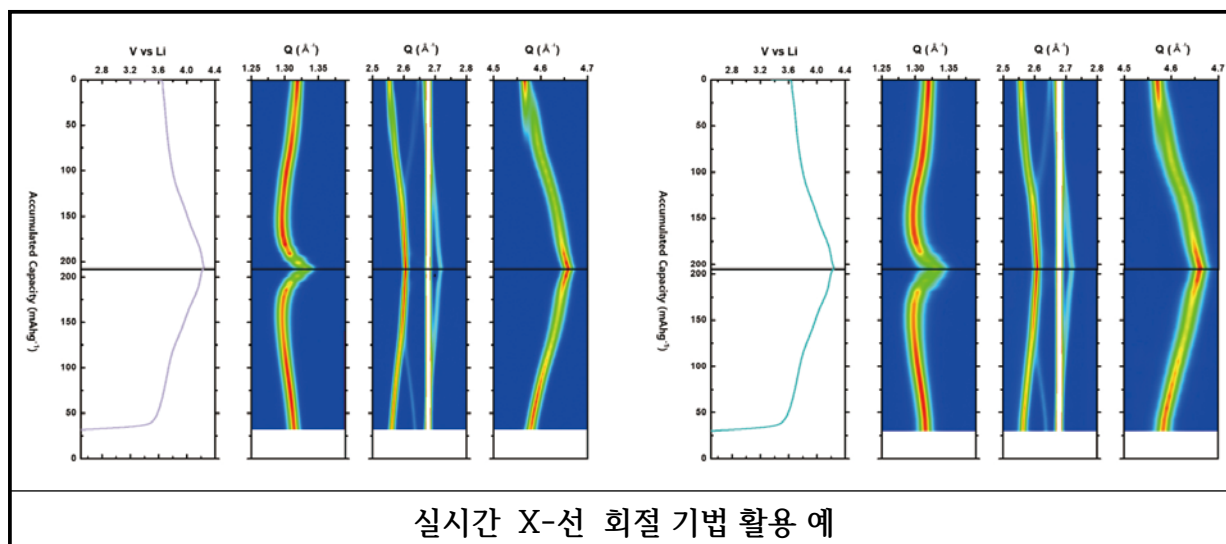
● 실시간 고분해능 X-선 분말회절 기법을 통한 나노다공성 소재 분석

- ▷ 실험 목적 : 새로운 구조/조성을 갖는 나노다공성소재의 CO_2 (25°C; 0-1.0 bar) 흡착메커니즘 규명
- ▷ 시료 형태 : 분말(Powder) 시료
- ▷ 실험 방법
 - 샘플 홀더에 시료를 채우고 slide glass로 수평이 되도록 눌러줌
 - 준비된 샘플을 회절기의 sample stage 위에 장착 후 cover를 씌워줌
 - 샘플을 전처리(탈수) 하기 위해 파라미터 입력 (온도, 진공 등)
 - 전처리 후 목표 CO_2 압력(0-1.0 bar)을 주입
 - 고분해능분말회절(HRPD) 측정을 위한 파라미터 입력(파장, step size, fixed theta 등) 및 측정
- ▷ 실험 결과 분석
 - 수화, 탈수 그리고 CO_2 를 흡착시킨 나노다공성 소재의 구조 결정
- ▷ 활용 분야 : 나노다공성 재료, 흡착체, 촉매



● 실시간 X-선 회절 기법 활용 리튬이차전지 양극소재 구조변화 분석

- ▷ 실험 목적 : 배터리 충·방전 과정 중 발생하는 전극물질의 구조 변화를 실시간으로 관찰하여, 실제 전기화학 반응에 참여하는 물질의 결정구조를 이해하고, 이를 바탕으로 이차전지 소재 안정성, 특성 개선을 진행함.
- ▷ 시료 형태 : 코인셀, 파우치 셀의 배터리 전극 시료
- ▷ 실험 방법
 - 충·방전 장치에 전기화학 셀을 장착
 - 전기화학 반응을 진행시키며, 실시간으로 전기화학 과정 중 결정구조 변화
- ▷ 실험 결과 분석
 - 충·방전 중 결정구조 변화 실시간 관찰
 - 이 외에도 온도, 분위기에 따른 실시간 결정구조 변화 분석 가능
- ▷ 활용 분야 : 에너지 소재 분야



Ⅲ. X-선 흡수분광법

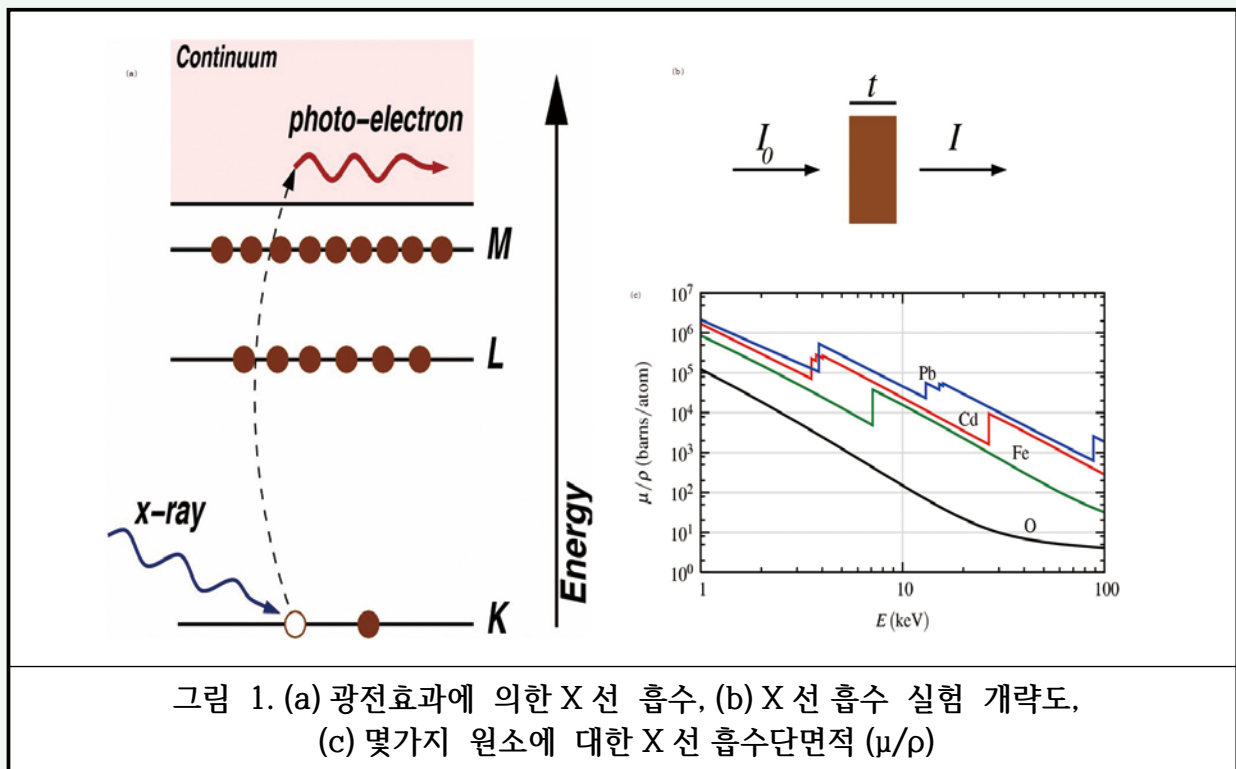
(X-ray Absorption Fine Structure)



개 요

● X-선의 흡수

- X-선은 500 eV ~ 500 keV 범위의 에너지, 또는 25Å~0.25Å 범위의 파장을 가지는 빛이다. 이러한 에너지 영역에서 빛은 광전 효과를 통해 모든 물질에 흡수되며, 이 과정에서 X-선 광자는 원자핵에 결합된 전자의 전이(transition)에 의해 흡수된다 (그림 1(a) 참 조). 이때 X-선의 에너지는 전자의 결합 에너지보다 커야 X-선의 흡수가 발생한다.



- X-선 흡수는 흡수 계수 μ 를 매개로 하는 Beer-Lambert 법칙(식 1)에 의해 표현된다.

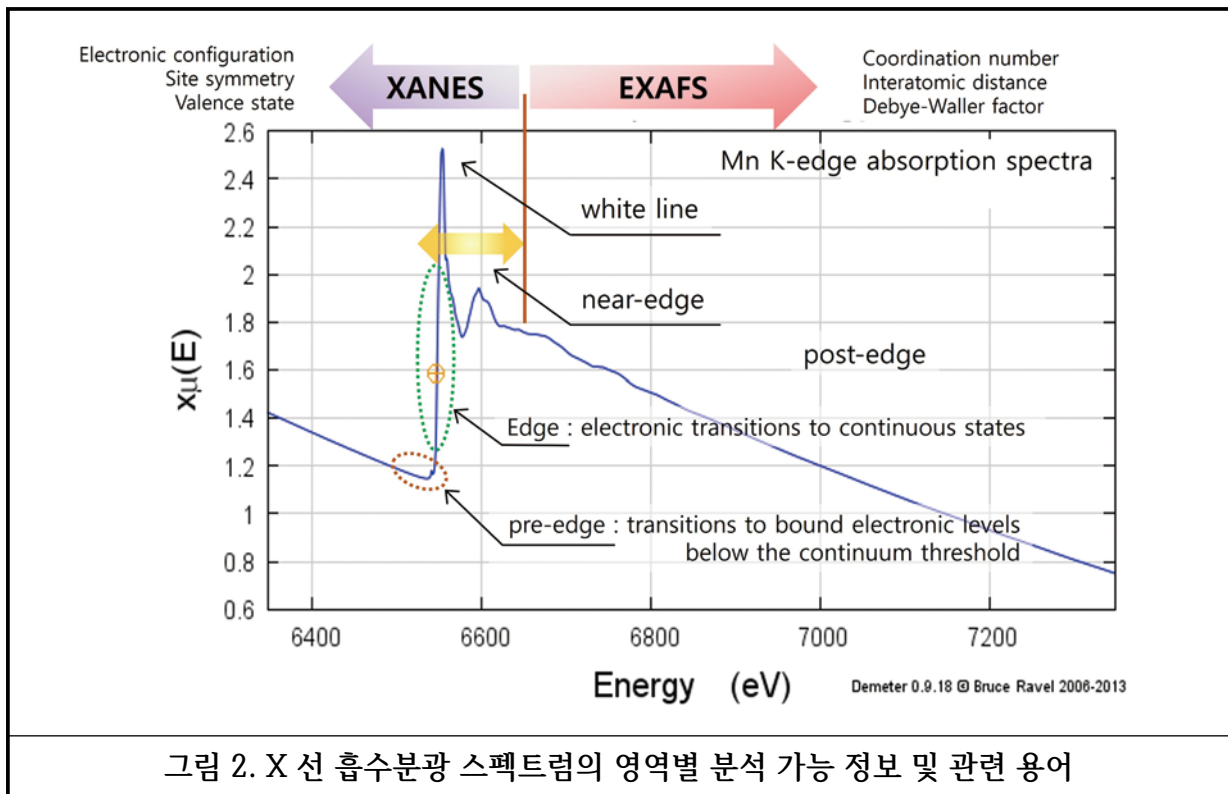
$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (\text{식 1})$$

여기서 I_0 은 시료에 입사하는 X-선의 강도, t 는 시료 두께, I 는 시료를 통과한 강도이며, 그림 1(b)와 같이 표현된다. X-선 강도는 X-선 광자의 수에 비례한다. 흡수 계수 μ 는 에너지에 따라 연속적인 함수이며, 시료 밀도 ρ , 원자 번호 Z , 원자 질량 A 및 X-선에너지 E 에 따라 대략 $\mu \propto \frac{\rho Z^4}{AE^3}$, (식 2)와 같은 값을 가진다.

- μ 의 Z^4 의존성 때문에 각 원소에 대한 흡수 계수는 매우 다르며 대략 원자번호 3-4개의 차이를 구분할 수 있다. 또한 E^3 에 반비례하기 때문에 에너지에 따라 μ 는 그림 1(c)과 같이 감소하는 경향이 있다. 입사하는 X-선 에너지가 코어 레벨 전자의 결합에너지와 같을 때 급격한 흡수가 일어나며, 이것을 흡수단(absorption edge)이라 부른다.

● X-선 흡수분광법의 정의

- X-선 흡수분광법(XAFS)은 흡수단 주변 에너지에서 흡수계수의 에너지에 따른 변화를 연구하는 학문이다. 대부분의 원소는 5~35 keV 사이의 X-선 에너지로 XAFS 측정이 가능하고 실험에서 분석하고 싶은 원소를 선택하기 때문에 XAFS은 원소 선택적인 기법이다. X-선 흡수가 일어나면 원자는 여기(excited) 상태가 되어 코어 전자 레벨 중 하나는 비어 있는 상태 (core hole)이고, 광전자가 생성된다. 이 여기 상태는 몇 펨토초 이내에 형광 (fluorescence) 또는 오제 효과(Auger effect)에 의해 탈여기(de-excitation) 한다. 고에너지 영역 (> 2 keV)에서는 형광이 오제 방출보다 더 자주 발생하지만, 저에너지 흡수에서는 오제 과정이 지배적이다. 따라서 두가지 현상 모두 흡수 계수를 측정하는데 사용할 수 있지만, 경X-선 영역에서는 형광 사용이 일반적이다.
- XAFS는 일반적으로 두 개의 영역으로 구분된다. 첫 번째는 X-ray Near Edge Structure(XANES)로 흡수 에지에서 일반적으로 수십 eV 이내에 존재하며, 두 번째는 Extended X-ray Absorption Fine Structure(EXAFS)로서 XANES 영역보다 높은 에너지 영역에 해당한다. 이 두 영역의 기본적인 물리적 설명은 동일하지만, 몇가지 중요한 근사 및 제한을 통해 XANES보다 EXAFS 스펙트럼에서 더 정량적인 접근이 가능하다.



- 그림 2에 나타난 바와 같이 XANES 분석에서는 시료 내 흡수 원자의 산화수, 결정학적 대칭성, 전자 배치 등에 대한 정보를 얻을 수 있으며, EXAFS 분석에서는 구조 모델을 이용하여 피팅함으로써 배위수, 원자간 거리, 무질서도 등의 값을 구할 수 있다. 그림 2에서는 XAFS 스펙트럼의 영역별 구분과 함께 관련 용어도 볼 수 있다.

● 주요 활용 분야

- X-선 흡수분광법은 시료의 결정성 및 상태 (고체, 액체, 기체)에 상관없이 측정이 가능하고, 대부분의 원소에 대해 분석이 가능하여 촉매, 환경, 에너지, 반도체, 지질, 바이오 등 대부분의 소재에 대한 구조 분석에 주로 활용 된다.

● 특징

- 비정질 시료 분석 가능
- 모든 시료 상태 (고체, 액체, 기체)에 대해 분석 가능
- 원소마다 흡수에너지가 다르므로 원소선택적 분석
- 미세 함량 (ppm) 및 미량 시료 분석 가능
- 국소 구조 (local structure) 분석
- 분말 시료 준비 시 두께 및 두께 편차 주의 필요
- 국소 구조 분석을 위한 전문성 필요

주요 응용 분석 기법

- X-선 흡수분광법은 데이터의 에너지 영역에 따라 XANES와 EXAFS로 구분되며, 포함하는 정보는 기본적으로 비슷하나 응용 분석 기법은 다르다.

XANES 분석 기법

- XANES 영역에서는 주 흡수단에 의한 흡수 외에 전자의 다중산란, 리간드-금속 전하 이동 등 여러 가지 복잡한 현상이 관련되어 있으므로 EXAFS 영역에서와 같은 fitting에 의한 분석이 쉽지 않다. 대신에 XANES 스펙트럼의 형상 변화 및 기준시료와의 비교를 통해 여러 가지 유용한 정보를 얻을 수 있다.

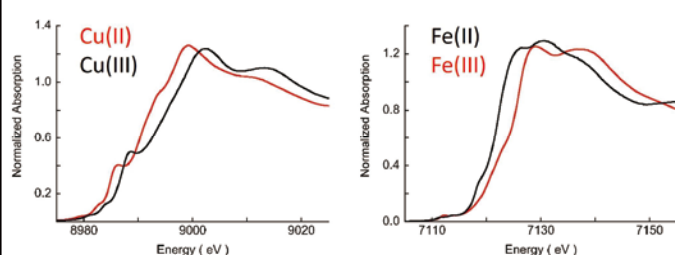


그림 3. Cu와 Fe 2가 및 3가 산화물의 XANES 데이터 비교

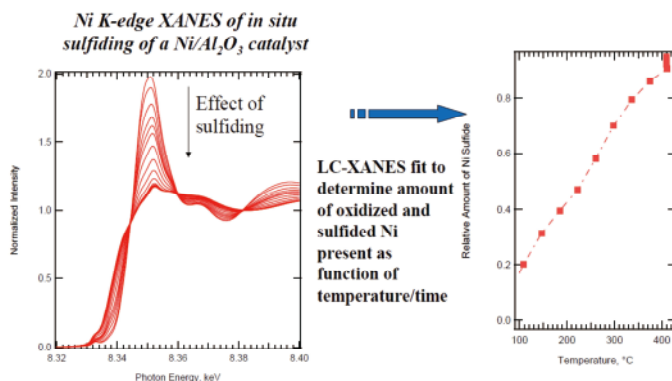
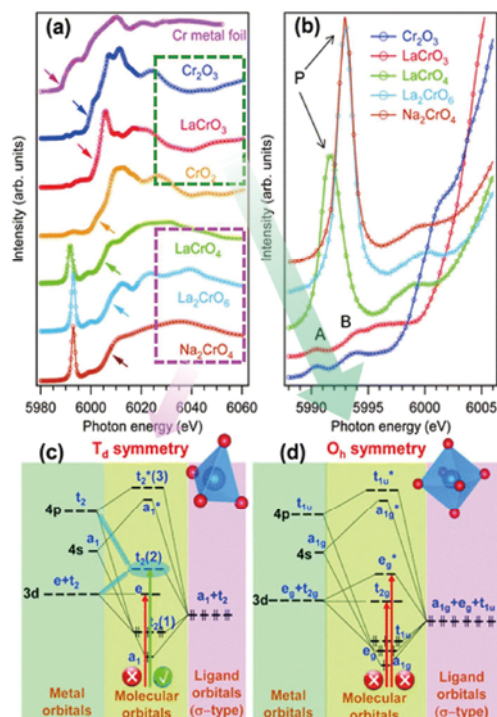


그림 5. Ni촉매의 sulfidation 반응 시 실시간 XANES 데이터의 Linear combination을 이용한 sulfidation 정량화



J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 4527

그림 4. Cr 산화물의 pre-edge peak과 혼성궤도 형성

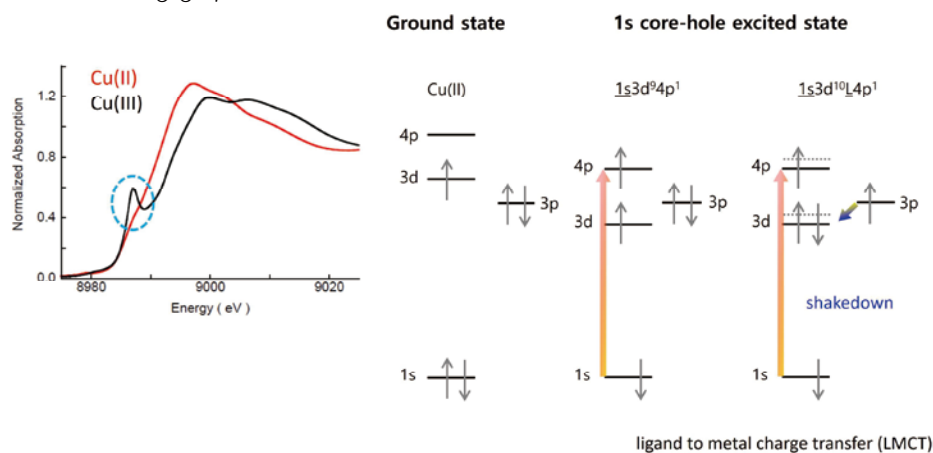


그림 6. Shakedown transition에 의한 Cu(2+)와 리간드 간의 공유 결합

✓ 산화수 (Oxidation Number)

- 원소의 산화수가 증가하면 스크리닝 효과가 감소하면서 코어레벨이 안정화되고 물질의 결합길이 짧아지면서 antibonding 레벨이 불안정화된다. 따라서, 산화수가 증가하면 원자 내에서 전자 하나를 떼어내는데 필요한 결합에너지가 증가하게 되어 흡수단이 더 높은 에너지쪽으로 이동한다 (그림 3). 이러한 현상을 이용하여 원하는 시료의 XANES 데이터를 산화수가 잘 알려진 기준시료와 비교하여 산화수를 구할 수 있다. 이 방법에서 주의할 점은, 같은 산화수를 가진 시료라 하더라도 흡수원자 주위의 리간드 종류에 따라 XANES 형태와 흡수단 위치가 달라질 수 있으니 비슷한 리간드를 가진 기준시료와 비교해야 한다는 것이다.

✓ 결정학적 대칭성 (Site symmetry)

- K-edge는 $1s \rightarrow np$ 로의 전자전이를 나타내는 흡수단이다. 그림 4a의 Cr XANES 데이터를 보면 6005 eV 근처에서 K-edge 흡수단이 나타나는데, 아래쪽 세개의 시료에서는 그보다 낮은 에너지 (약 5994 eV)에 흡수 피크가 보인다. 이것은 $1s \rightarrow 3d$ 전이에 해당 하는 에너지이며, Fermi의 Golden rule에 의해 금지된 전이이다. 이렇게 금지된 전이가 가능한 것은 d 궤도가 p 궤도 특성을 함께 가지는 궤도혼성화 때문이고 pre-edge peak 라 부른다. 결정구조에서 많은 경우 원자가 육면체 자리 또는 사면체 자리를 차지하게 되는데, 일반적으로 육면체 자리는 혼성궤도를 형성하지 않고 사면체자리는 혼성궤도를 형성하므로, 이러한 pre-edge peak이 관찰되면 흡수원자는 사면체자리를 차지하고 있다는 것을 의미한다.

✓ 선형조합피팅 (Linear Combination Fitting)

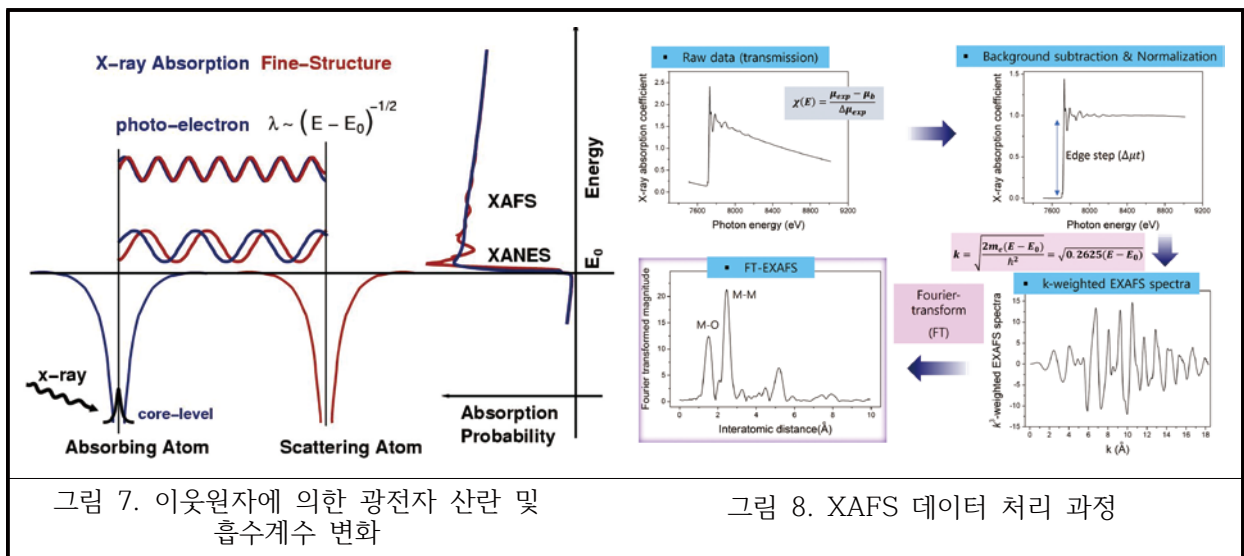
- XANES는 시료의 지문과 같은 역할을 하므로, 시료 내에 복수의 상(phase)이 존재할때 기준시료를 이용하여 시료를 선형조합피팅함으로써 각각의 상이 시료 내에 얼마나 포함되어 있는지 정량화할 수 있다. 그림 5의 좌측은 Ni 촉매를 이용한 sulfidation 반응을 실시간으로 측정한 결과인데, 반응 온도에 따른 sulfidation 정도를 선형조합피팅 방법으로 얻은 결과를 우측에 보여준다.

✓ 공유결합 강도 (Covalency)

- 금속원자와 리간드원자가 공유결합을 형성할 경우, 흡수단에 공유결합과 관련된 흡수피크가 존재하여 공유결합의 상대적인 강도를 비교할 수 있다. 그림 6 우측과 같이 Cu(+2) 원자가 3p 리간드와 결합하면 Cu k-edge 흡수에 의해 스크리닝이 감소하여 3d 궤도가 리간드 3p보다 낮아지고 그로 인해 리간드 3p 전자는 Cu 3d로 이동하는 shakedown 현상이 발생하며 이러한 과정을 ligand to metal charge transfer라고 부른다. shakedown 전이는 그림 6 좌측과 같이 흡수단 내에 존재하며, Cu(2+)보다 Cu(3+)의 공유결합이 강하다는 것을 의미한다.

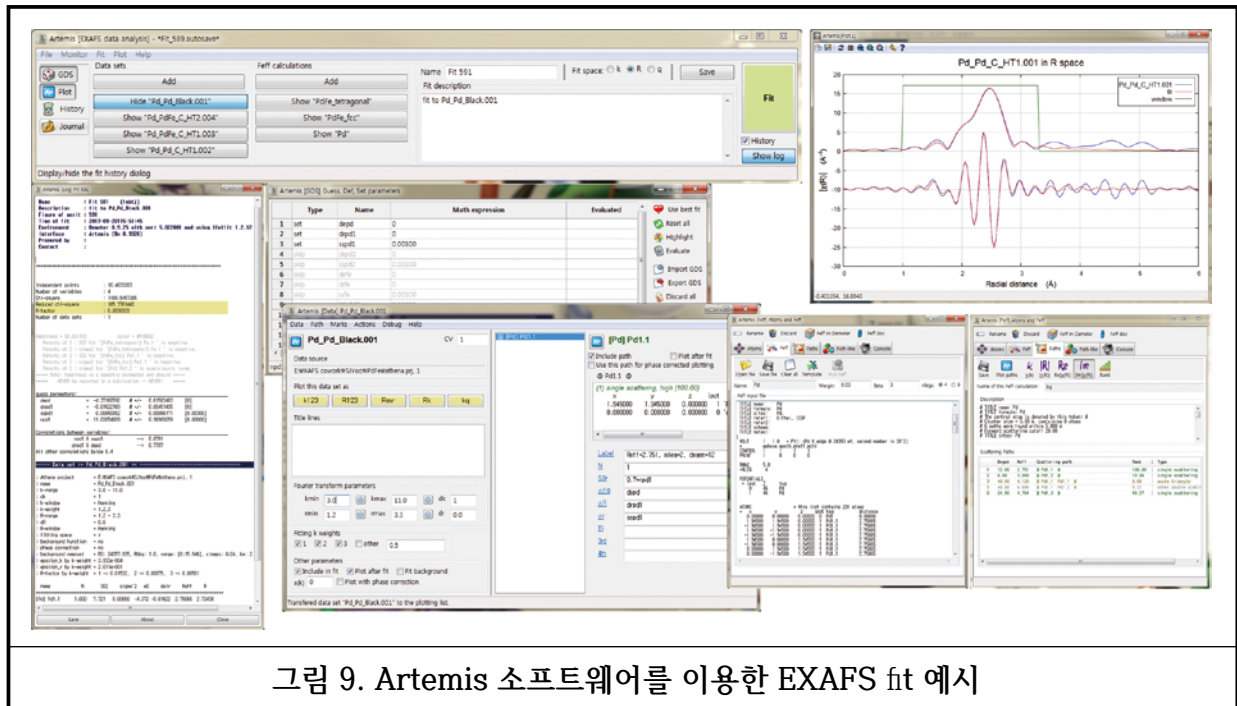
EXAFS 분석 기법

- EXAFS 영역 즉, X-선이 충분한 에너지를 가진 영역에서 여기된 전자는 전도대 (conduction band)에 도달하여 광전자(photo-electron)가 되고, 생성된 광전자는 주변으로 퍼져나가면서 이웃원자들에 의해 산란된다. 흡수원자 주변으로 퍼져 나가는 전자파와 후방산란(backscattering)된 전자파의 보강 간섭(constructive interference)과 상쇄 간섭(destructive interference)으로 흡수계수는 에너지에 따라 상승과 하강을 반복하는 사인파(sine wave)의 형태를 가지게 된다. 이러한 흡수계수의 변화는 특정 물질과 구조에 따라 다르게 나타나므로 EXAFS 영역에서의 흡수계수 변화를 관찰함으로써 배위수, 결합 거리, 무질서도 등의 국소구조(local structure) 분석이 가능하다.



- XAFS 측정으로 얻은 raw 데이터는 일반적으로 다음과 같은 처리 과정을 거치게 된다.
 - 다른 �지제에 의한 흡수와 instrumental background를 제거하기 위해 $\mu(E)$ 에서 pre-edge 라인을 빼준다.
 - edge step ($\Delta\mu$)이 1이 되도록 시료 두께에 대해 정규화(normalization)한다. 정규화된 스펙트럼은 XANES 분석에 유용하다.
 - $k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$ 식을 이용하여 흡수계수 $\mu(E)$ 로부터 EXAFS 함수인 $\chi(k)$ 를 분리한다. (m은 전자 질량, $\hbar$ 는 $h/2\pi$, h는 플랑크 상수)
 - $\chi(k)$ 에 적절한 k 가중치를 적용하고 푸리에 변환(Fourier Transform)을 통해 R-공간으로 변환하고 이를 FT-EXAFS라고 한다.
- Co 산화물의 XAFS 데이터에 대해 위의 변환 과정이 그림 10에 잘 표현되어 있다. 그림 10에는 두 개의 주된 피크가 대략 $1.5\text{\AA}$ 및 $2.5\text{\AA}$ 위치에 명확하게 보인다. 이들은 각각 Co-O와 Co-Co 결합에 해당한다. FT-EXAFS에서 피크의 크기는 배위수와 무질서도에 관련되고 피크 위치는 결합거리를 의미한다. 그러나 주의해야 할 점은, 첫 번째 피크가 $1.5\text{\AA}$ 위치에서 발생하는 반면 실제 Co-O 결합거리는 $2\text{\AA}$ 에 가깝다는 것이다. 이것은 광전자가 산란 시 위상차 (phase shift)가 발생하는데 이 위상차는 FT-EXAFS에 반영되지 않기 때문이다.

- 정확한 위상차는 EXAFS fitting을 해 봐야 알 수 있지만 일반적으로 대략 0.2 - 0.5Å 정도이다. 따라서 FT-EXAFS를 사용하여 흡수 원자 주변의 다른 배위권 (coordination sphere)을 분리하고 식별할 수 있으며, EXAFS fitting을 하지 않더라도 배위수 및 결합거리 등의 변화를 정성적으로 분석할 수 있다.



- 정확한 국소 구조 분석을 위해서는 이론 모델을 설정하여 EXAFS fitting을 해야 하며, 여러가지 소프트웨어 중 Artemis를 이용한 fitting에서는 다음과 같은 순서로 진행한다.
 - 그림 8에서 설명한 처리 과정을 거친 데이터를 Artemis 소프트웨어에서 불러 들인다.
 - 미리 준비한 이론 모델을 불러 들이고 Feff 계산을 통해 단일 및 다중산란 경로를 생산한다.
 - 생산한 경로 중 원하는 경로를 선택하여 데이터가 있는 창으로 복사한다.
 - 각 경로마다 위상차, 진폭감소인자, 배위수, 원자간 거리, 무질서도 등 fitting parameter를 설정하고 GDS에서 각 parameter를 정의한다.
 - ΔR , Δk 등 fitting 조건을 설정하고 fitting을 실행한다.
 - fitting 결과를 검토하고, fitting 조건 및 parameter 변경하여 fitting 재실행 여부를 결정한다.
- 다중산란이론에서는 단일산란과 이중 및 삼중산란 등 다중산란을 그린함수(Green function) 전개를 이용하여 각각 따로 고려하여 표현할 수 있으며, 이러한 특성은 EXAFS fitting에서 매우 유용하게 사용된다. 수많은 산란 경로 중 일반적으로 단일 산란 및 공선(collinear) 다중산란 경로가 EXAFS에 가장 큰 영향을 미친다. (식 2)는 한 개의 산란 경로에 대한 수학적 표현이다.

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2 F_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda(k)}} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (\text{식 2})$$

$F_j(k)$: j 번째 근접 이웃 원자의 후방산란 진폭의 크기

$\delta_j(k)$: 원자 포텐셜에 의한 전자의 위상차 (phase shift)

$\lambda(k)$: 가전자(valence electron)와의 상호 작용으로 인한 전자 평균 자유 경로

N_j : j 번째 shell에 존재하는 원자의 수 (단일산란일 경우 배위수)

R_j : 흡수 원자와 j 번째 shell 사이의 평균 거리 (원자간 거리)

σ_j : Debye-Waller 인자 (열 진동 + 정적 무질서도)

S_o^2 : 흡수 비탄성 손실 및 빔라인 장치에서 기인한 진폭 감소 인자

위 식에서 $F_j(k)$, $\delta_j(k)$, $\lambda(k)$ 는 산란 특성에 해당하고 N_j , R_j , σ_j 는 변수에 해당한다. 따라서 모델을 설정하면 물질과 구조가 정해지므로 산란 특성이 결정되고, 위 세가지 변수에 대해 fitting이 가능하다. 진폭 감소 인자는 시료와 동시에 측정하는 기준시료를 fitting하여 결정하고 모든 산란 경로에 대해 동일하게 적용하면 된다.

● XAFS 시료 준비

- XAFS 시료 준비에 있어서 시료의 종류에 상관없이 가장 중요한 점은, X-선의 흡수가 일어나는 시료의 모든 부분은 적절한 두께를 가져야 하고 또한 균일해야 한다는 것이다.

✓ 투과 실험용 시료 준비

- 분말 시료의 입자 크기는 흡수 길이 (흡수에 의해 X-선 강도가 $1/e$ 만큼 줄어드는 길이, absorption length, $\epsilon = 1/\mu$)보다 짧아야 한다.
- 분말 시료는 입자 분포가 균일하고, 적절한 두께(edge step, $\Delta\mu t$: 0.3 - 1.5)를 가지도록 준비한다.
- 시료 전체 (흡수원소 및 기타 원소 포함)의 두께가 적절하여 It chamber를 투과할 수 있도록 한다.
- 분말 시료는 막자사발을 이용하여 곱게 갈고 필요한 경우 체(seive), 침전법 (sedimentation) 등을 활용한다.
- 분말 시료는 테이프에 고르게 펴고, 저농도화를 위해 필요하면 바인더 (BN, carbon 분말 등)를 고르게 섞어 준비한다.

✓ 형광 실험용 시료 준비

- 투과와 형광 모두 가능한 시료는 투과 데이터가 일반적으로 더 좋은 결과를 보여 주며, 투과 실험에 적절하지 않은 시료는 형광 실험을 한다.
- 저농도 시료($< 1\text{wt}\%$) 또는 시료의 양이 적을 경우는 형광 실험이 적합하다.
- 고농도 시료를 형광 측정할 경우 self-absorption 현상에 의해 데이터가 왜곡되므로 시료의 두께를 얇게 ($\Delta\mu t < 0.1$) 준비한다.

✓ 기타 시료 준비

- 박막 시료를 비롯하여 두께 조절이 어려운 시료는 형광 측정을 할 수 밖에 없으며, 두꺼울 경우 self-absorption에 의해 흡수 강도 변화에 관련된 정보(배위수, 무질서도)는 얻을 수 없으나 결합거리에 관련된 정보는 유효하다.
- 액체 및 고체 시료는 일반적으로 균일도가 우수하여 양질의 데이터를 얻을 수 있으며, 시료를 담을 용기가 투과에 적절한 재질과 두께를 가지도록 한다.

산업체 활용 사례

● 합성된 시료의 전자구조 및 국소 구조 분석

- ▷ 실험 목적 : 합성된 시료의 구조를 분석하여 합성의 성공 여부 및 응용 분야 적합성을 판단하고 응용 분야 반응 이해
- ▷ 시료 형태 : 분말, 박막, 액체, 기체 시료
- ▷ 실험 방법
 - 빔라인에서 추천하는 방법을 이용하여 시료 준비
 - XAFS 스테이지에 시료 장착
 - 가스이온화챔버와 형광검출기를 이용한 투과 및 형광 데이터 동시 수집
- ▷ 실험 결과 분석
 - XAFS 소프트웨어를 이용한 데이터 처리
 - XANES 영역으로부터 산화수, 전자구조, 결정학적 대칭성 등 정보 파악
 - EXAFS fitting을 통한 국소 구조 분석
- ▷ 활용 분야 : 촉매, 환경, 에너지, 반도체, 지질, 바이오 등 대부분의 소재

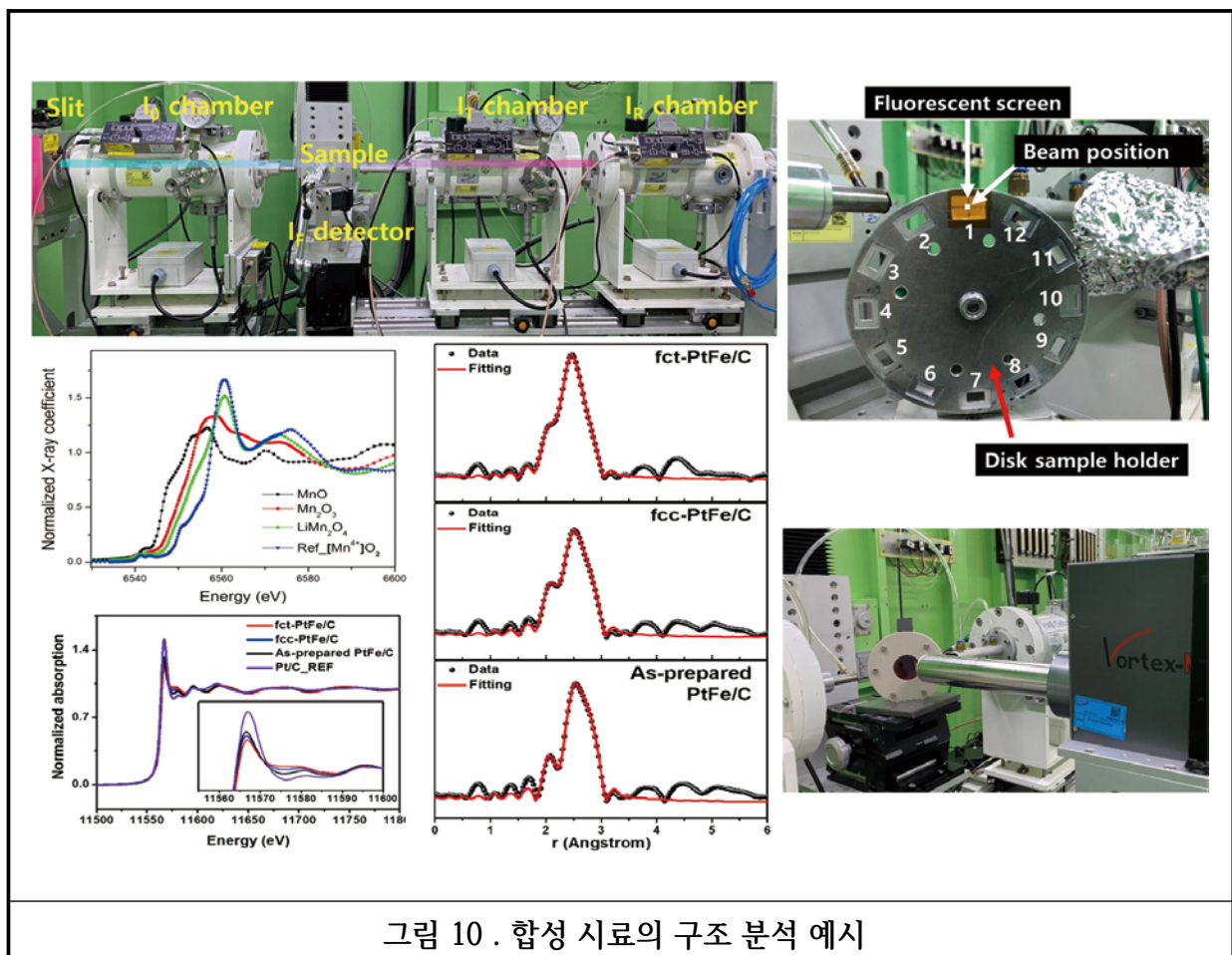


그림 10 . 합성 시료의 구조 분석 예시

● 실시간 이차전지 충방전 XAFS 실험

- ▷ 실험 목적 : 이차전지 충방전 시 발생하는 전극 소재의 구조 변화를 관찰하여 양이온 삽입/탈리 및 전극 반응 메커니즘과 부반응을 이해하고 충전 용량 및 속도에 관한 성능 향상과 충방전 환경에서의 장기안정성 확보
- ▷ 시료 형태 : 코인셀, 파우치셀 및 전극을 포함한 기타 실시간 충방전 실험용 셀
- ▷ 실험 방법
 - XAFS 스테이지에 실시간 충방전 실험용 셀 장착
 - X-선 빔정렬 및 시료 내 실험 영역 선택
 - XAFS 데이터 연속 측정
- ▷ 실험 결과 분석
 - 전기화학 데이터와 XAFS 데이터의 동기화
 - XAFS 소프트웨어를 이용한 데이터 처리
 - XANES 및 EXAFS 분석
- ▷ 활용 분야 : 이차 전지 전극 소재

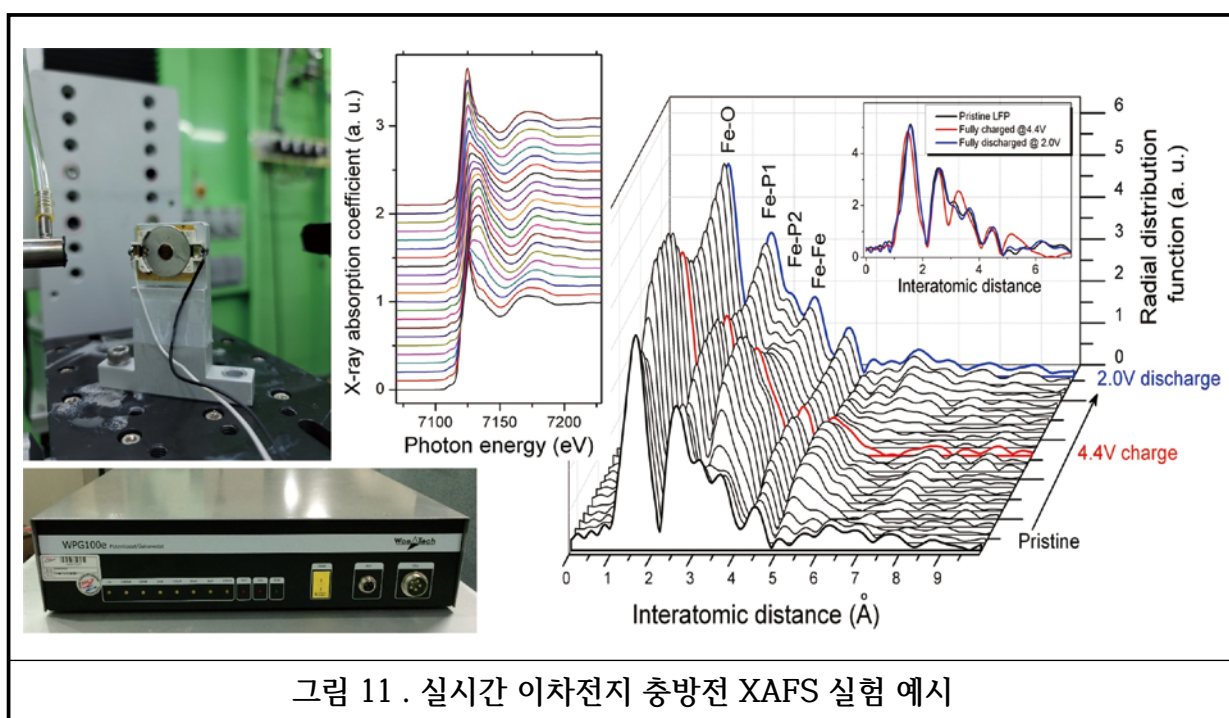


그림 11 . 실시간 이차전지 충방전 XAFS 실험 예시

● 실시간 고온 XAFS 실험

- ▶ 실험 목적 : 각종 소재의 고온 합성 또는 고온 기체 반응 응용 시 구조 변화를 관찰, 분석하여 소재의 합성 반응 메커니즘과 고온 기체 반응 메커니즘 이해
- ▶ 시료 형태 : 분말 또는 펠렛 형태의 시료를 포함하고 기체 주입구와 배출구를 갖춘 실 시간 고온 실험용 셀
- ▶ 실험 방법
 - XAFS 스테이지에 승온 실험용 셀 장착
 - X-선 빔정렬 및 시료 내 실험 영역 선택
 - XAFS 데이터 연속 측정
- ▶ 실험 결과 분석
 - 온도 및 고온 반응 데이터와 XAFS 데이터의 동기화
 - XAFS 소프트웨어를 이용한 데이터 처리
 - XANES 및 EXAFS 분석
- ▶ 활용 분야 : 각종 열화학 반응 소재 및 고온 반응 촉매 소재

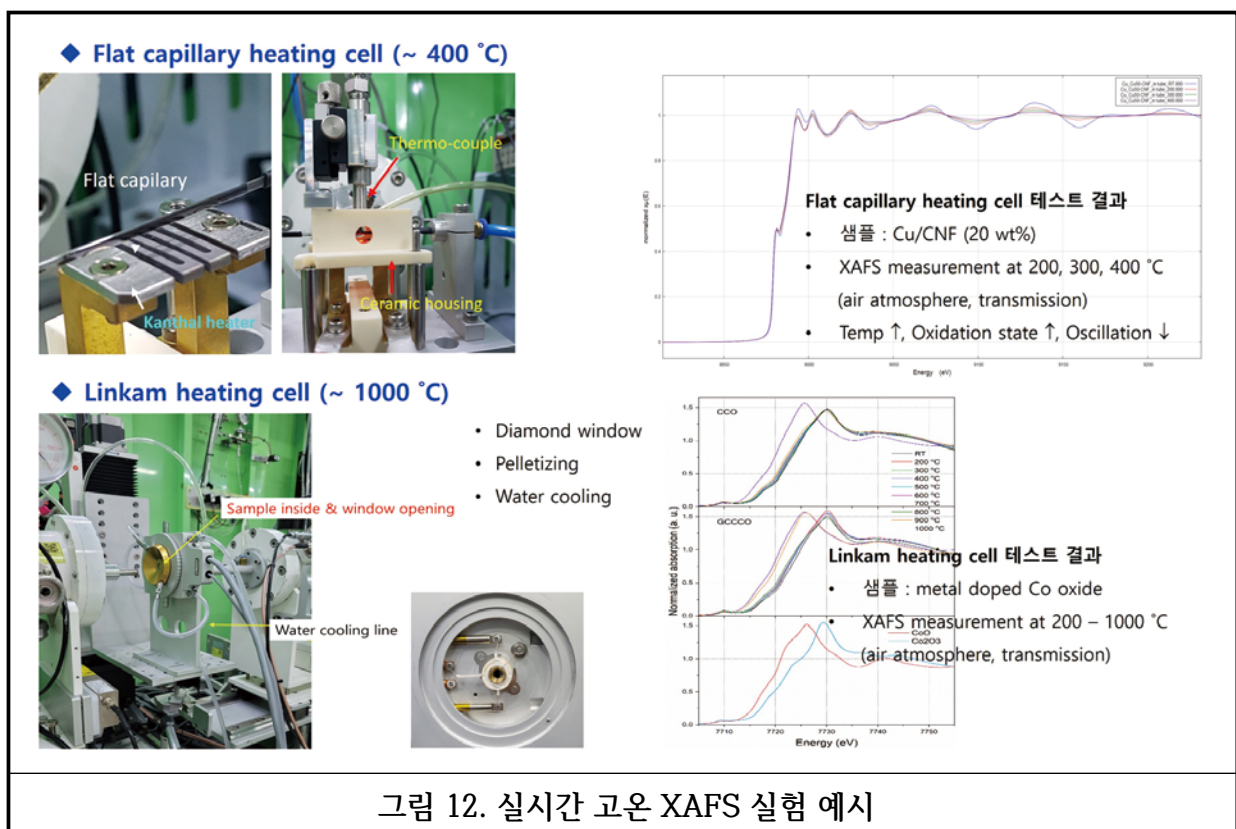
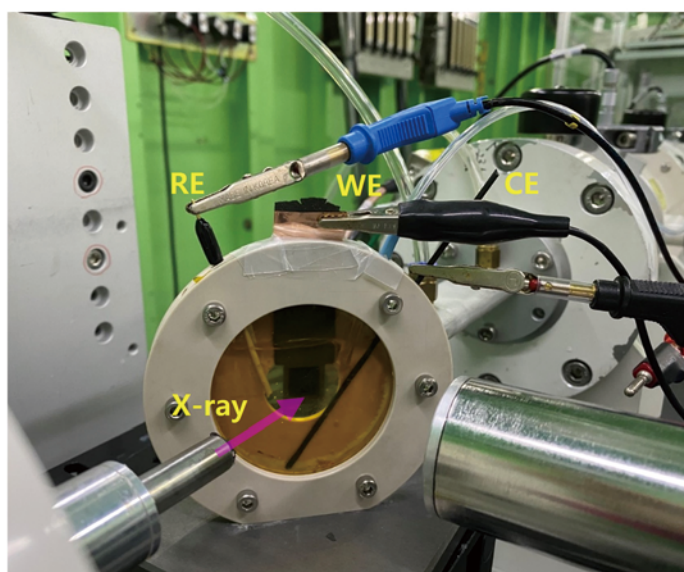


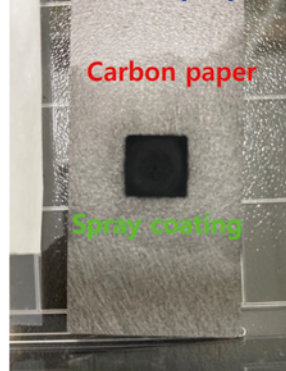
그림 12. 실시간 고온 XAFS 실험 예시

● 실시간 전기화학 반응 XAFS 실험

- ▷ 실험 목적 : 각종 소재의 전기화학 반응 응용 시 구조 변화를 관찰, 분석하여 전기화학 촉매 소재의 반응 메커니즘을 이해하고 고성능 고내구성 전기화학 촉매 소재 개발
- ▷ 시료 형태 : 촉매 전극, 전해질을 포함한 실시간 전기화학 실험용 반쪽전지 또는 완전지 셀
- ▷ 실험 방법
 - XAFS 스테이지에 실시간 전기화학 실험용 셀 장착
 - X-선 빔정렬 및 시료 내 실험 영역 선택
 - XAFS 데이터 연속 측정
- ▷ 실험 결과 분석
 - 전기화학 반응 데이터와 XAFS 데이터의 동기화
 - XAFS 소프트웨어를 이용한 데이터 처리
 - XANES 및 EXAFS 분석
- ▷ 활용 분야 : 연료전지, 물분해, 수소 생산, 이산화탄소 전환 반응 등 각종 전기화학 에너지 변환 및 저장 소재



◆ Electrode preparation



◆ Electrode

RE : Ag/AgCl, SCE, ...
WE : Carbon paper, C-coated film, ...
CE : Carbon rod, Pt wire, ...

◆ Window

Kapton(polyimide),
Polymer films, Si₃N₄, ...

◆ Electrolyte

0.1 M KOH, HClO₄, ...

◆ Body materials

PEEK, Teflon,
Formable/chemical resistant plastic

그림 13. 실시간 전기화학 반응 XAFS 실험 예시

IV. 소각 X-선 산란 기법

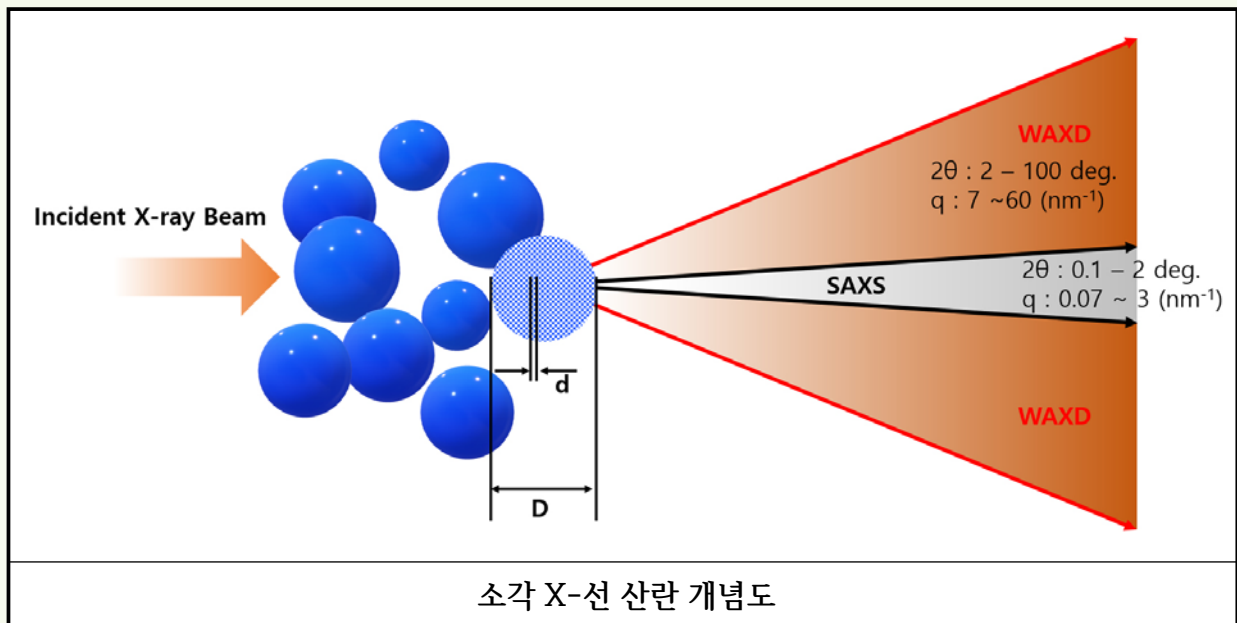
(Small Angle X-ray Scattering)



개 요

● 소각 X-선 산란 기법의 정의

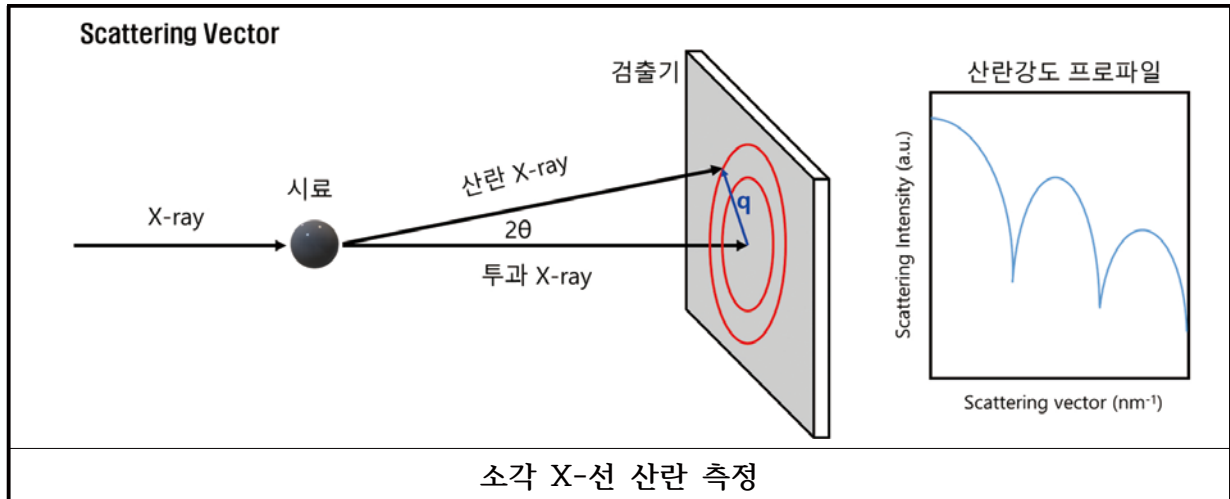
- 소각 X-선 산란 기법 (SAXS)은 X-선을 시료에 노출했을때 시료 내부에 존재하는 전자밀도 차이에 의해서 발생하는 X-선의 산란 및 회절 현상을 분석하는 기법을 의미한다.



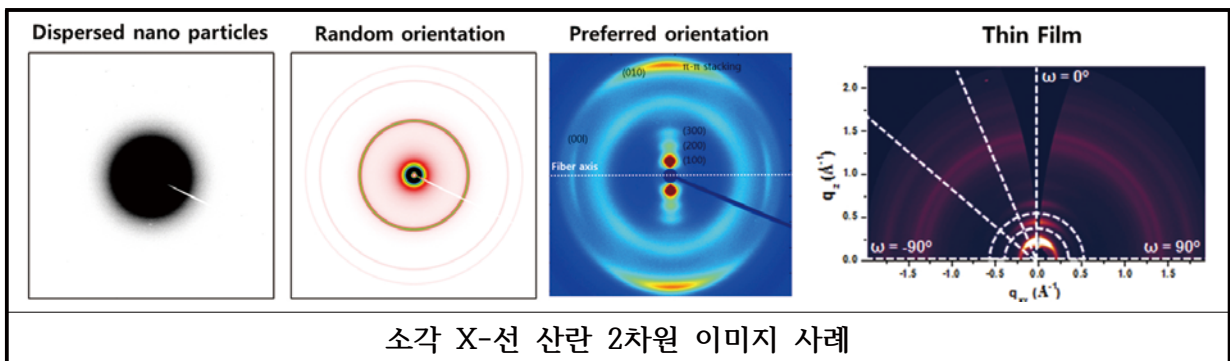
- 시료 내부에 나노 구조가 있을때 시료에 입사된 X-선은 나노 구조체와 외부 환경 사이의 전자 밀도 차이에 의하여 특정한 각도를 가지고 산란 또는 회절이 발생하게 된다.
- 산란 및 회절된 각도 (2θ)에 따라서 검출되는 X-선을 분석하여 실제 시료 내부에 존재하는 나노 구조에 대한 정밀 분석을 하는 기법이다.
- 소각 X-선 산란 기법은 산란되는 각도에 따라서 소각 X-선 산란 ($2\theta < 2 \text{ deg.}$) 및 광각 X-선 회절 ($2\theta > 2 \text{ deg.}$)로 구분한다.
- 소각 X-선 산란 기법의 경우 약 2~200nm 크기의 나노 구조를 검출 가능하며 광각 X-선 회절 기법의 경우 0.1 ~ 2nm 크기의 결정 구조에 대한 분석이 가능하다.

● 소각 X-선 산란 기법 측정 및 분석

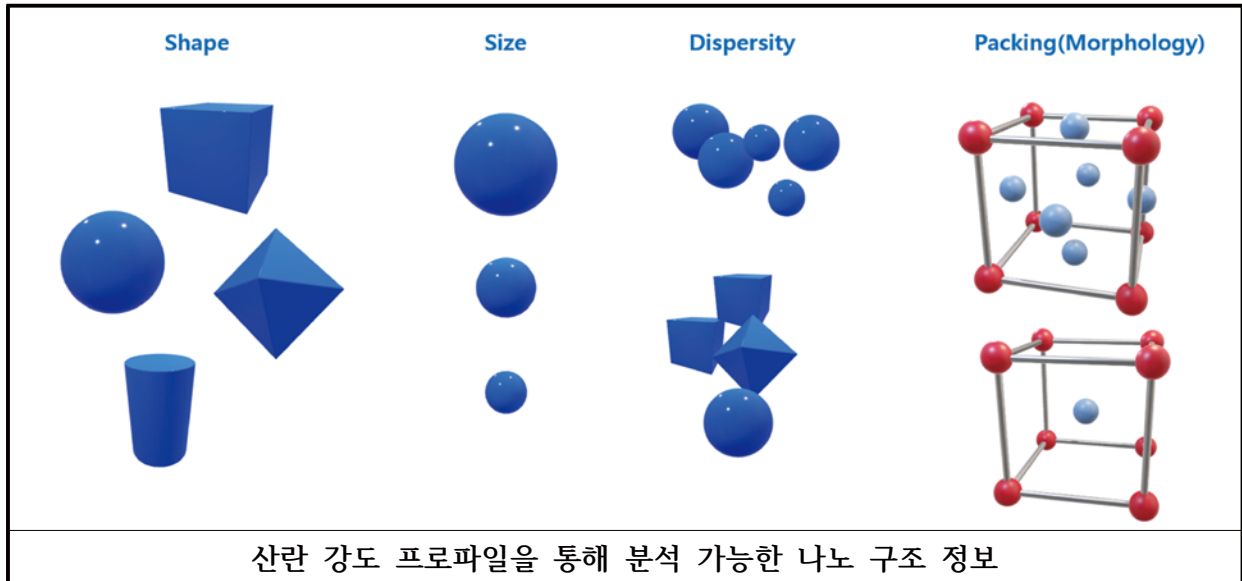
- 소각 X-선 산란 기법 (SAXS)은 비파괴적인 분석 기법으로써 측정을 위하여 시료의 전처리 과정은 불필요하며 시료의 상태가 벌크, 가루, 액체 및 기체 상태에 상관 없이 측정이 가능하다.



- 시료를 X-선의 진행 경로상에 배치한 후 노출 시켜 발생한 산란 및 회절 신호를 X-선 전용 검출기를 통해서 산란 신호를 획득한다. 이때 검출기를 통해서 획득한 X-선 산란 및 회절 신호는 2차원 이미지 형태로 얻어지며 해당 data는 투과도, 노출 시간 보정 및 Data 처리 과정을 거쳐 최종적으로 '산란강도 프로파일'로 변환한다.
- 소각 X-선 산란 실험을 통해서 획득 가능한 결과는 2차원 검출기에서 얻어진 2차원 이미지와 이를 변환하여 얻어진 산란 강도 프로파일로 구분할 수 있다.



- 검출기에서 획득한 2차원 이미지에서는 시료가 가지고 있는 나노 구조 및 배향성에 대한 정보를 정성적으로 평가할 수 있다. 2차원 이미지 상에서 산란 신호가 등방성의 분포를 가지는 경우 나노 구조가 무작위로 분포한 상태임을 확인할 수 있으며 비등방성을 가지는 경우 특정 방향으로 나노 구조체의 배향에 대하여 평가가 가능하다.
- 산란 강도 프로파일의 경우 관측된 영역에 따라 고유의 분석 방법(Guinier, Porod, Bragg law 등)을 적용하며 아래 그림과 같이 시료 내부에 존재하는 나노구조체에 대한 모양, 크기, 분산성 및 집합구조(결정구조)에 대한 정보를 정량적으로 분석이 가능하다.



● 주요 활용 분야

- 소각 X-선 산란 기법은 수백 나노미터 이하의 나노 구조를 화학종 및 시료상태와 무관하게 관찰할 수 있기 때문에 바이오, 소재, 에너지 및 반도체와 같은 나노 구조와 관련된 분야에서 주로 활용이 된다.

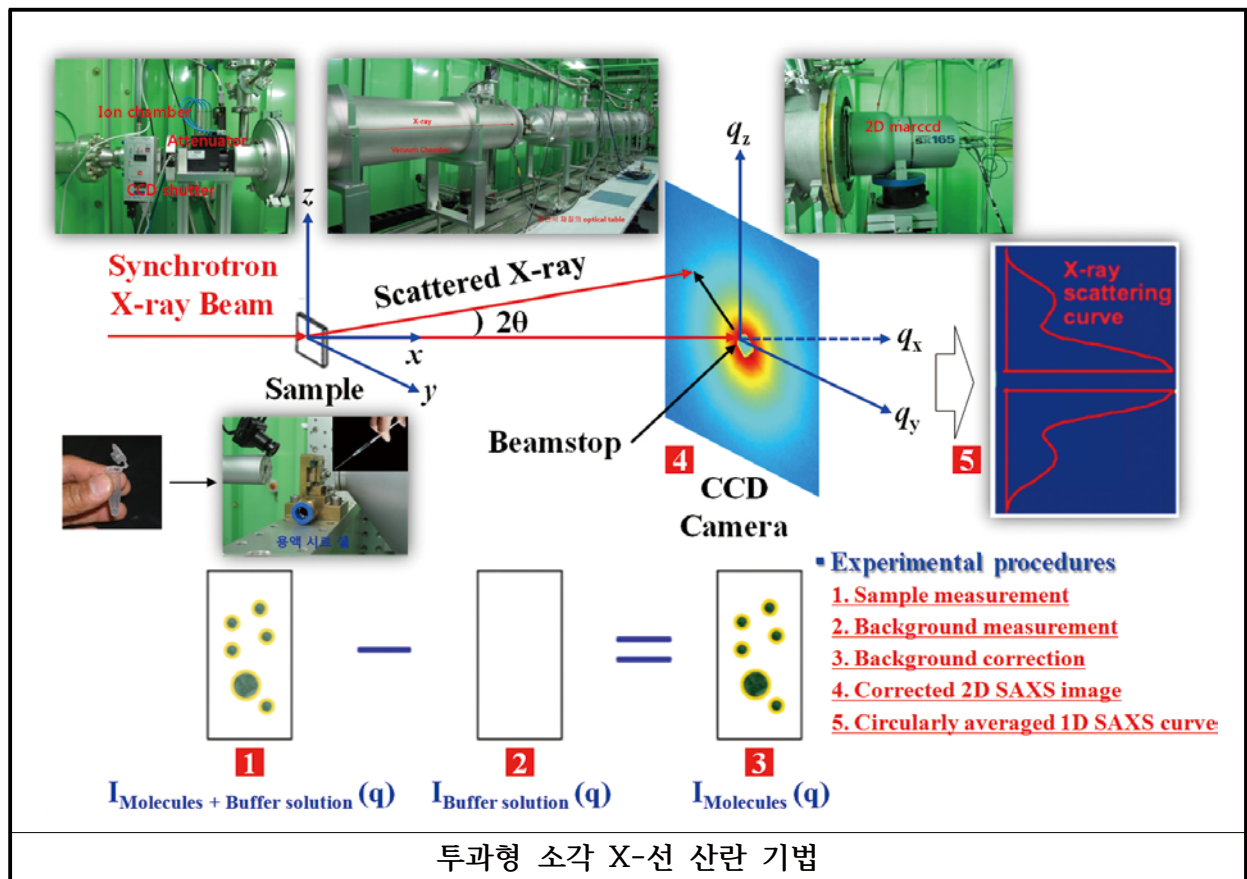
● 장/단점

장 점	단 점
• 짧은 측정 시간 (1~10초) • 시료 전처리 과정이 불필요함 • 비파괴적인 측정 방법 • X-선 투과를 활용한 내부 구조 평가 가능 • In-situ 및 In-operando 형태 실험 가능 • 다양한 분석 기법과 동시 평가 가능	• 전자 현미경과 같은 형상 분석 기법이 아니기 때문에 직관적인 해석이 어려움. • 정확한 분석을 위해서는 전문가의 조언 및 교육이 요구됨.

주요 응용 분석 기법

소각 X-선 산란 기법은 시료의 상태 및 시료의 평가 목적에 따라서 다양한 응용 분석 기법이 존재하며 대표적으로는 투과형 소각 X-선 산란 기법과 (TR-SAXS) 스침각형 소각 X-선 산란 기법이 있다. (GI-SAXS)

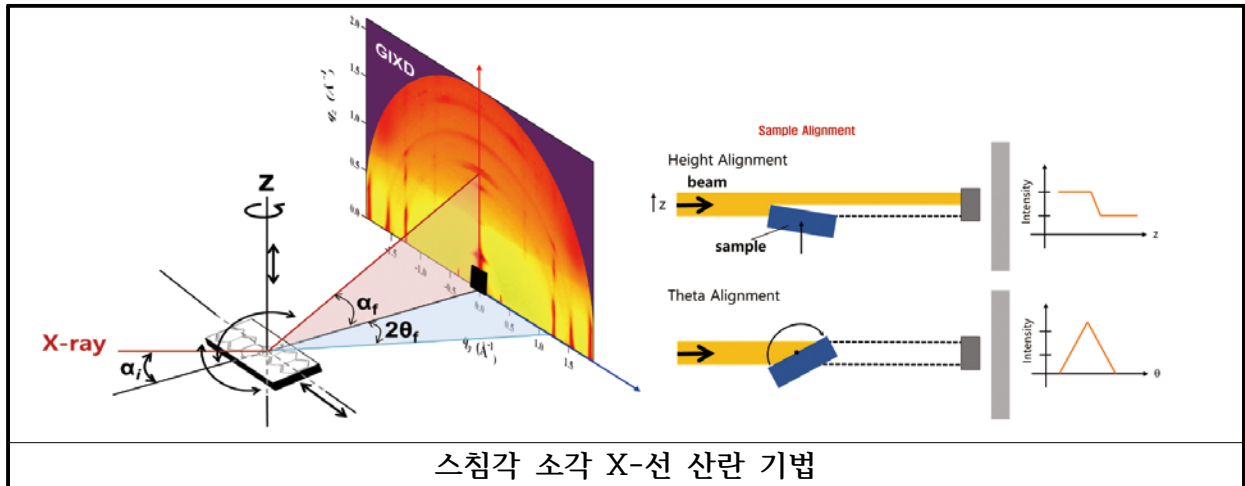
● 투과형 소각 X-선 산란 기법



- 투과형 X-선 산란 기법은 가장 일반적인 측정 방법으로 시료의 형태는 벌크, 파우더, 액체 및 기체와 같은 모든 형태에 대해서 측정이 가능하다.
- 시료의 측정 과정은 X-선에 노출시켜서 발생한 산란 및 회절 신호를 X-선 검출기를 통해 획득하며 해당 결과는 2차원 이미지 형태로 저장된다. 2차원 형태의 이미지는 노출시간 및 투과도를 고려하여 보정한 후 산란 강도 프로파일로 변환하여 최종 결과를 획득한다.
- 위와 같은 2차원 이미지의 산란 강도 프로파일로의 변환 과정은 외부에 공개된 공개 프로그램으로도 가능하지만 일반적으로는 빔라인에 구축된 데이터 자동 변환 프로그램을 활용하여 처리가 가능하다.

● 스침각형 소각 X-선 산란 기법

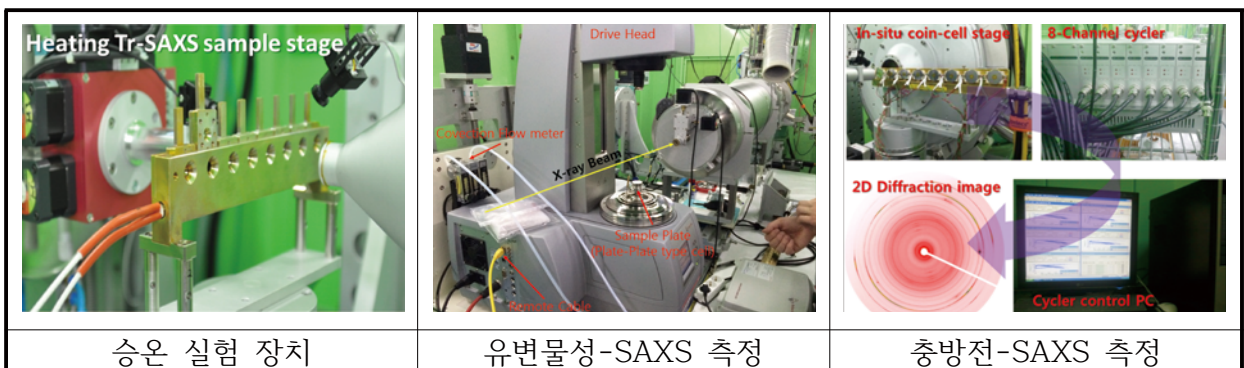
- 투실리콘 기판이나 유리 기판 위에 1 μm 이하의 얇은 두께로 코팅되어 있는 시료의 구조를 일반적인 투과형 소각 X-선 산란 기법을 통해서 평가할 경우 시료의 두께가 매우 얇고 기판의 투과도가 매우 낮기 때문에 정상적인 산란 신호를 획득하기가 매우 어렵다.
- 스침각 소각 X-선 산란 기법은 위와 같은 단점을 극복하기 위하여 활용되는 방법으로 X-선을 기판 표면에 0.05~0.2도의 각도로 노출시켜 X-선이 표면을 스쳐 지나가도록 하여 측정하는 기법이다.



- X-선이 극소각으로 표면을 스쳐 지나가기 때문에 기판을 투과할 필요가 없으며 동시에 넓은 영역의 시료에서 동시에 산란 및 회절 신호가 발생하기 때문에 두께가 얇더라도 높은 산란 및 회절 신호의 획득이 가능하다.
- 일반적으로 유기전자재료, 반도체, 촉매 등 기판에 미세 박막 형태로 코팅되어 있는 결정 구조 및 나노 입자의 구조를 평가하기 위해 활용된다.

● In-situ / In-operando 측정 기법

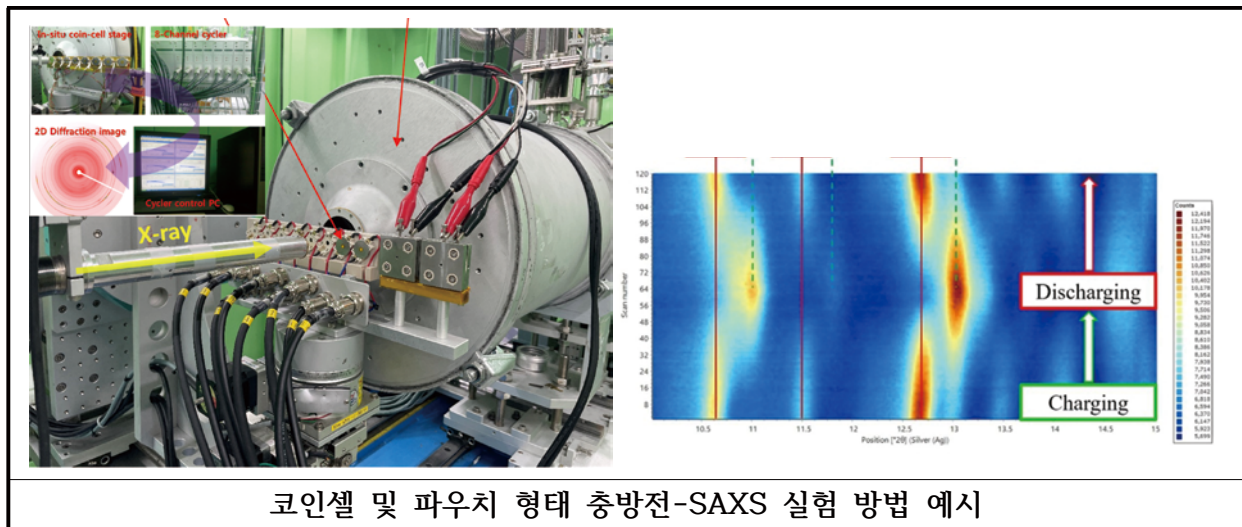
- 소각 X-선 산란 기법은 시료의 전처리 과정 없이 높은 투과도를 가지는 X-선을 활용하여 나노 구조를 평가하는 기법이기 때문에 다양한 형태의 In-situ / In-operando 형태의 실험이 가능하다. 단순히 온도를 제어하는 실험 뿐만 아니라 인장, 유변물성, 충/방전과 물성 변화에 따른 나노 구조를 동시에 평가할 수 있는 여러가지 기법들이 개발되어 있다.



산업체 활용 사례

이차전지 충방전 소각 X-선 산란 실험

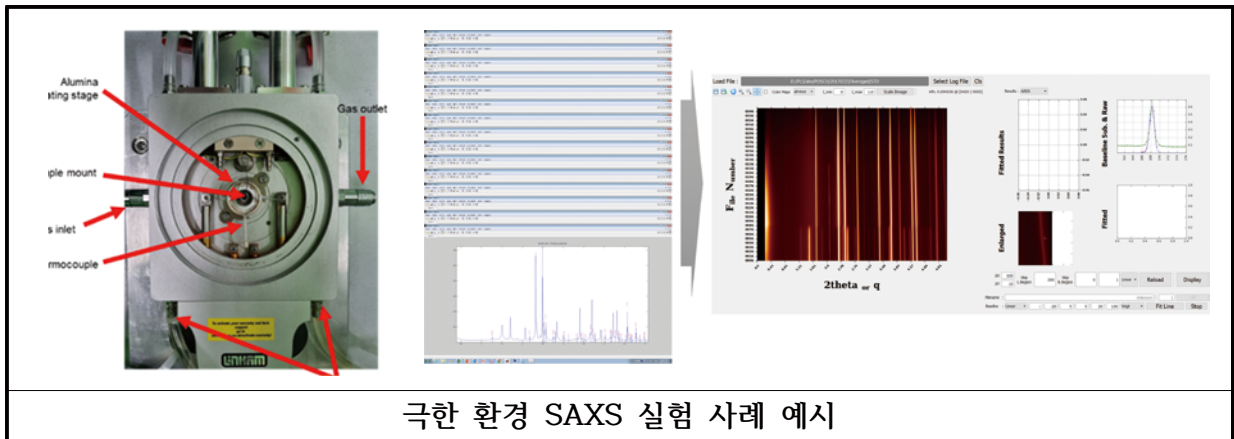
- ▷ 실험 목적 : 충방전 과정 중 발생하는 전극 물질의 구조 변화를 실시간으로 관찰함으로써 실제 전지에서 발생하는 전기 화학 반응에 대해 이해하고 이차 전지에 대한 안정성 및 효율성 확보.
- ▷ 시료 형태 : 코인셀 또는 파우치 형태의 배터리 시료
- ▷ 실험 방법
 - 다채널 충방전 장치에 연결된 스테이지에 시료 장착
 - 충방전 장치를 활용한 Potential Data 및 SAXS Data 동시 수집
 - SAXS 2D 이미지의 산란 강도 프로파일 변환
 - 시간별로 수집된 산란 강도 프로파일을 이용한 2차원 맵핑 및 Potential Data 동기화



- ▷ 실험 결과 분석
 - 전충방전 과정 중 발생하는 나노 구조 변화의 실시간 관찰
 - 결정 구조 변화 정밀 분석을 통한 충방전 메커니즘 이해
- ▷ 활용 분야 : 2차 전지 분야

● 극한 환경 나노 구조 평가

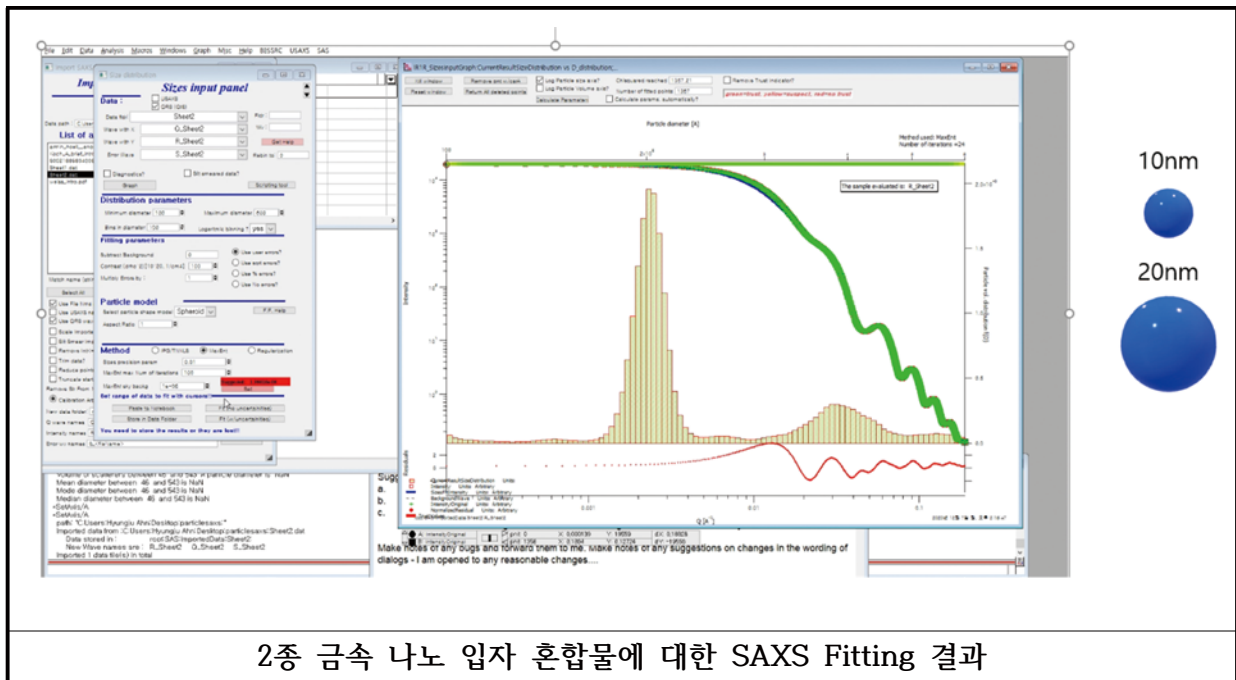
- ▷ 실험 목적 : 진공, 고온 ($600^{\circ}\text{C} < T < 1500^{\circ}\text{C}$), 저온 ($-100^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$) 및 가스 분위기(He, Ar, CO_x , NO_x) 분위기에서 촉매 및 금속 속재의 나노 구조 변화 평가
- ▷ 시료 형태 : 파우더 또는 벌크 형태 시료
- ▷ 실험 방법
 - 극한 환경용 실험 장치에 시료 장착
 - 극한 환경 제어 파라미터 입력 (온도, 가스 분위기, 진공 등)
 - 시간 및 환경 파라미터에 따른 SAXS data 연속 측정
 - 수집된 SAXS 2D 이미지의 산란 강도 프로파일 변환
 - 시간별로 수집된 산란 강도 프로파일을 이용한 2차원 맵핑 및 극한 환경 파라미터 동기화



- ▷ 실험 결과 분석
 - 환경제어 파라미터 변화에 따른 회절 및 산란 패턴 변화 평가
 - Peak 위치 및 면적에 대한 분석을 통한 결정성, 상변화 및 결정 구조 변화 평가
- ▷ 활용 분야 : 철강 재료, 촉매, 자성 재료

● 금속 나노 입자 평가

- ▷ 실험 목적 : 고성능 복합체, 기능성 소재 등 다양한 산업 제품군에서 물성 향상을 위하여 활용되는 나노 입자에 대한 다양한 환경에서의 크기, 분산도 및 형태에 대한 정밀 평가
- ▷ 시료 형태 : 파우더, 벌크, 용액 상태
- ▷ 실험 방법
 - 투과 실험용 시료 홀더에 시료 장착(용액 시료의 경우 Quartz Capillary에 시료 장착)
 - 시료 홀더 장착 후 SAXS data 측정
 - SAXS 2D 이미지의 산란 강도 프로파일 변환
 - 조건별로 획득된 산란 강도 프로파일에 대한 model fitting
 - Model fitting 결과에 따른 나노 입자 크기, 분산도, 상대 거리 파라미터 도출



- ▷ 실험 결과 분석
 - 나노 입자의 분산도 정량 평가
 - 나노 입자의 크기 및 형태 평가
- ▷ 활용 분야 : 촉매, 금속나노입자, 복합소재

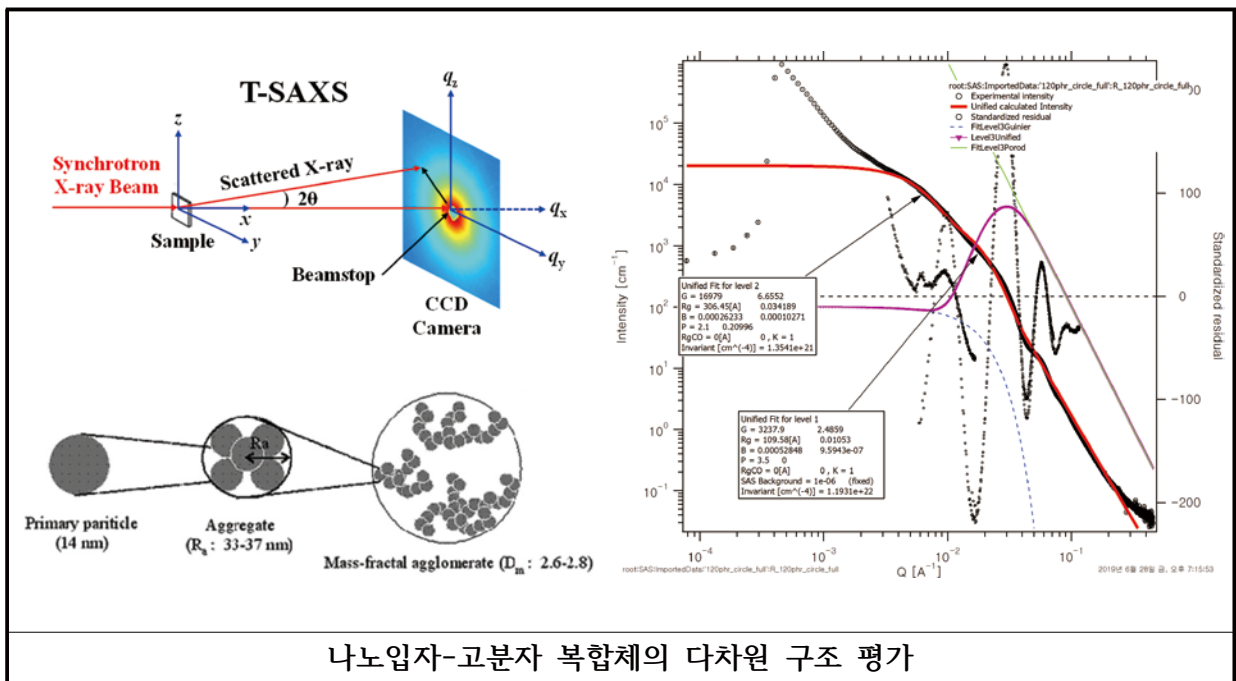
● 고분자 나노 구조 평가

▷ 실험 목적 : 고무 소재 및 고분자 복합체의 경우 기계적 물성 향상을 위하여 다양한 나노 입자를 혼합하며 나노 입자의 양 또는 입자 크기에 따른 물성 변화를 유도함. 따라서 고분자 복합체의 기계적 물성 변화 원인을 확인하기 위하여 소각 X-선 산란 기법을 활용한 나노 입자 및 응집체에 대한 정량 및 정성 평가 필요

▷ 시료 형태 : 파우더, 벌크, 용액 상태

▷ 실험 방법

- 투과 실험용 시료 홀더에 시료 장착
- 멀티샘플스테이지에 시료 홀더 장착 후 SAXS data 측정
- SAXS 2D 이미지의 산란 강도 프로파일 변환
- 조건별로 획득된 산란 강도 프로파일에 대한 Unified model fitting
- 모델 fitting 결과에 따른 나노 입자, 응집체(aggregation, agglomerate) 구조 평가



▷ 실험 결과 분석

- 1차 입자 (nanoparticle) 크기 및 형태 평가
- 나노 입자 및 응집체 구조 평가를 통한 나노 입자 분산도 평가

▷ 활용 분야 : 고무복합소재, 타이어 소재

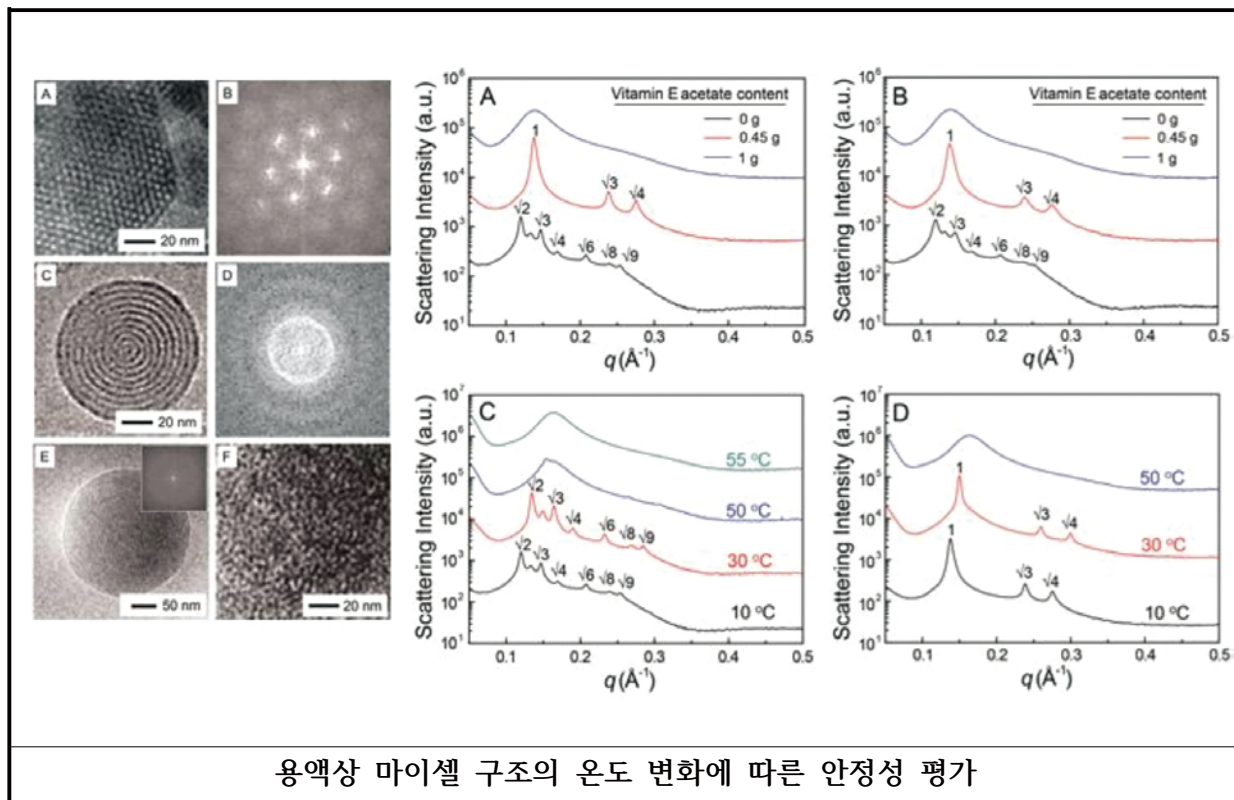
● 용액상태 나노 구조 규명

▷ 실험 목적 : 약물전달시스템에서 용액상 나노 구조체의 형태 및 온도 변화에 따른 안정성은 약물 전달 효율에 큰 영향을 줌. 따라서 용액상에 존재하는 마이셀 및 vesicle과 나노 구조체의 안정성을 온도, 시간 변화에 따라서 SAXS 기법을 활용하여 평가

▷ 시료 형태 : 벌크, 용액 상태

▷ 실험 방법

- 투과 실험용 시료 홀더에 시료 장착
- 멀티샘플스테이지에 시료 홀더 장착 후 SAXS data 측정
- SAXS 2D 이미지의 산란 강도 프로파일 변환
- 조건별로 획득된 산란 강도 프로파일에 대한 구조 인자 획득
- 구조 인자 분석을 통한 나노 집합 구조 및 면간 상수 획득



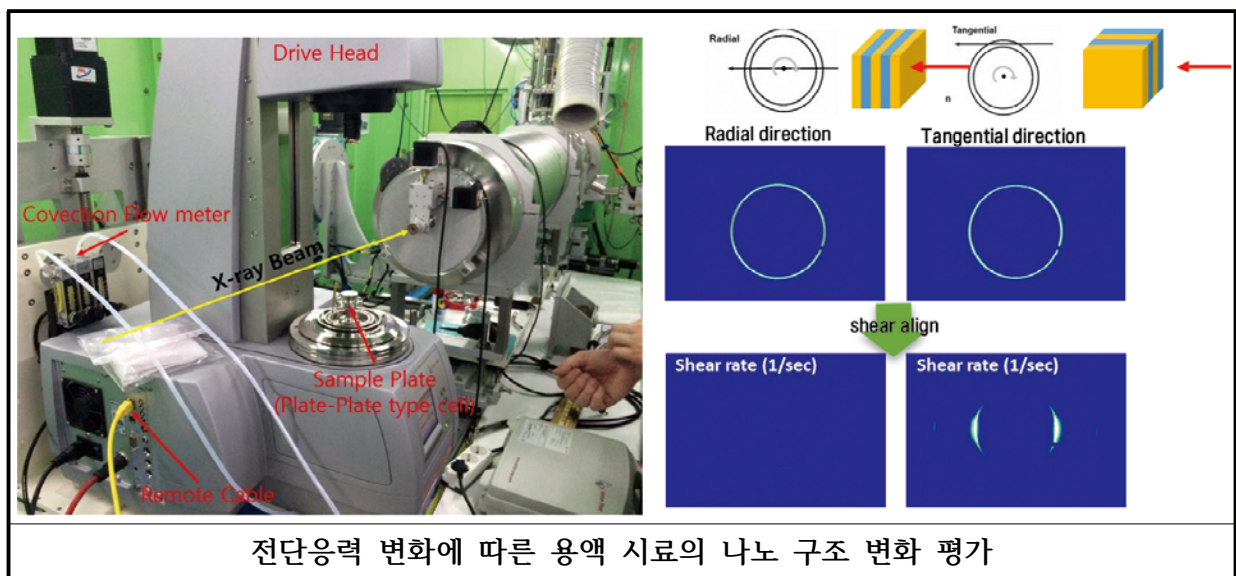
▷ 실험 결과 분석

- 마이셀 및 vesicle의 공정 조건 및 온도 변화에 따른 나노 구조 평가
- 면간 거리 분석을 통한 나노 구조체 정밀 평가

▷ 활용 분야 : 화장품, 제약

● 유변 물성(점도, 응력) 변화에 따른 나노 구조체 안정성 변화 평가

- ▷ 실험 목적 : Rheometer를 활용하여 고분자 복합체, 용액 시료를 대상으로 하여 전단응력 변화에 따른 나노 구조의 배향 및 구조 변화를 실시간으로 평가 하며 동시에 구조 변화에 따른 유변 물성 정보를 획득이 가능. 이와 같은 분석을 통해 공정 조건, 유량 변화와 같은 외부 환경 변화에 따른 제품의 구조 안정성 평가가 가능.
- ▷ 시료 형태 : 용액, 중점도 물질, 고점도 물질
- ▷ 실험 방법
 - SAXS 실험용 Rheometer 장착 (빔라인 보유 장치)
 - 시료 상태에 따른 Rheometer 전용 셀 선택 : Cylinder cell (용액, 중점도 시료), Plate cell(고점도 시료)
 - Rheometer 전용 셀에 따른 Rheometer Friction factor 보정
 - 시료 로딩 및 X-선 정렬
 - 전단응력 방향 (Radial / Tangential)에 따른 SAXS 측정
 - SAXS 2D 이미지의 산란 강도 프로파일 변환
 - 조건별로 획득된 산란 강도 프로파일에 분석 (d-spacing, orientation parameter)



- ▷ 실험 결과 분석
 - 전단응력 방향 및 강도 변화에 따른 나노 구조 변화 (배향, 크기 등) 평가
 - 나노 구조 변화에 따른 유변 물성 변화 측정 (점도, 모듈러스)
- ▷ 활용 분야 : 화장품, 제약

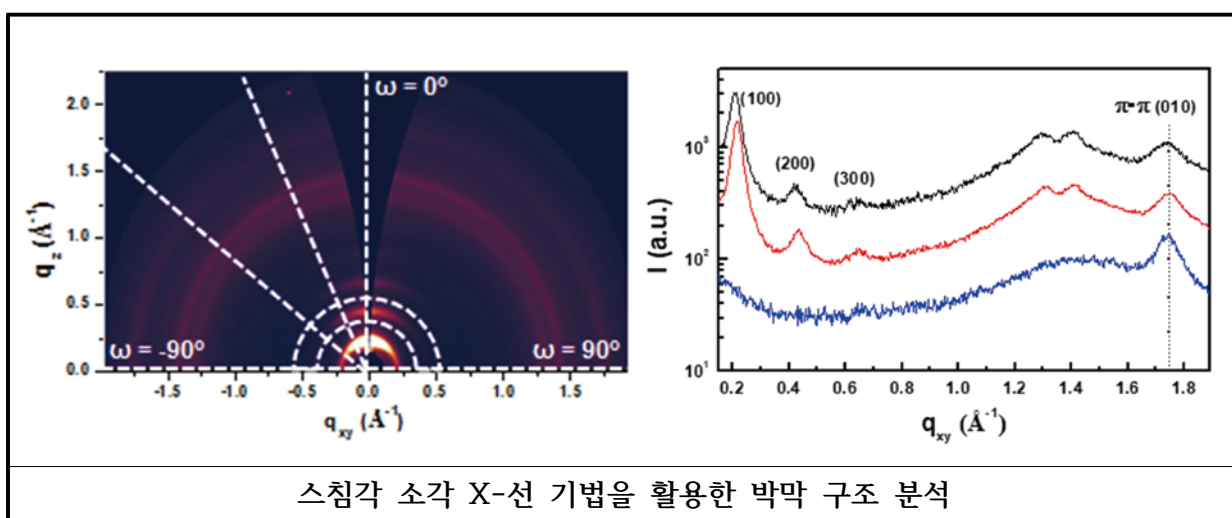
● 결정성 고분자 미세 박막 구조 평가

▷ 실험 목적 : 유/무기전자소재 및 태양전지의 경우 소자의 전기적인 특성은 기판의 전도성 고분자 또는 유무기 재료의 결정 구조 및 배향에 큰 영향을 받음. 또한 이러한 물질은 유리, 실리콘과 같은 기판 위에 코팅이 되어 있기 때문에 스침각 X-선 산란 기법을 통해서 기판 위에 형성된 결정의 배향성 및 결정 구조에 대한 평가가 가능

▷ 시료 형태 : 박막 시료

▷ 실험 방법

- 박막 시료 준비 (기판 크기 : 10*10mm, 물질 두께 : 0.001 ~ 10 μ m)
- 스침각 X-선 산란 실험용 스테이지 로딩
- 시료 측정을 위한 정렬 작업 (높이, Theta angle 정렬)
- 시료에 대한 X-선 입사각 설정 (11keV 기준 0.1 ~ 0.5 deg. 사이로 설정)
- 입사각에 따른 스침각 X-선 산란 측정
- 측정된 2D 이미지를 기반으로 한 배향 및 나노 구조 분석



▷ 실험 결과 분석

- 박막에 코팅된 물질의 나노 구조 또는 결정 구조 규명
- 방위각에 따른 나노 구조 분포 및 결정성 평가
- 결정 편향 배향 분석 및 입사각 (시료 두께)에 따른 구조 변화 평가

▷ 활용 분야 : 유기전자재료, 태양전지

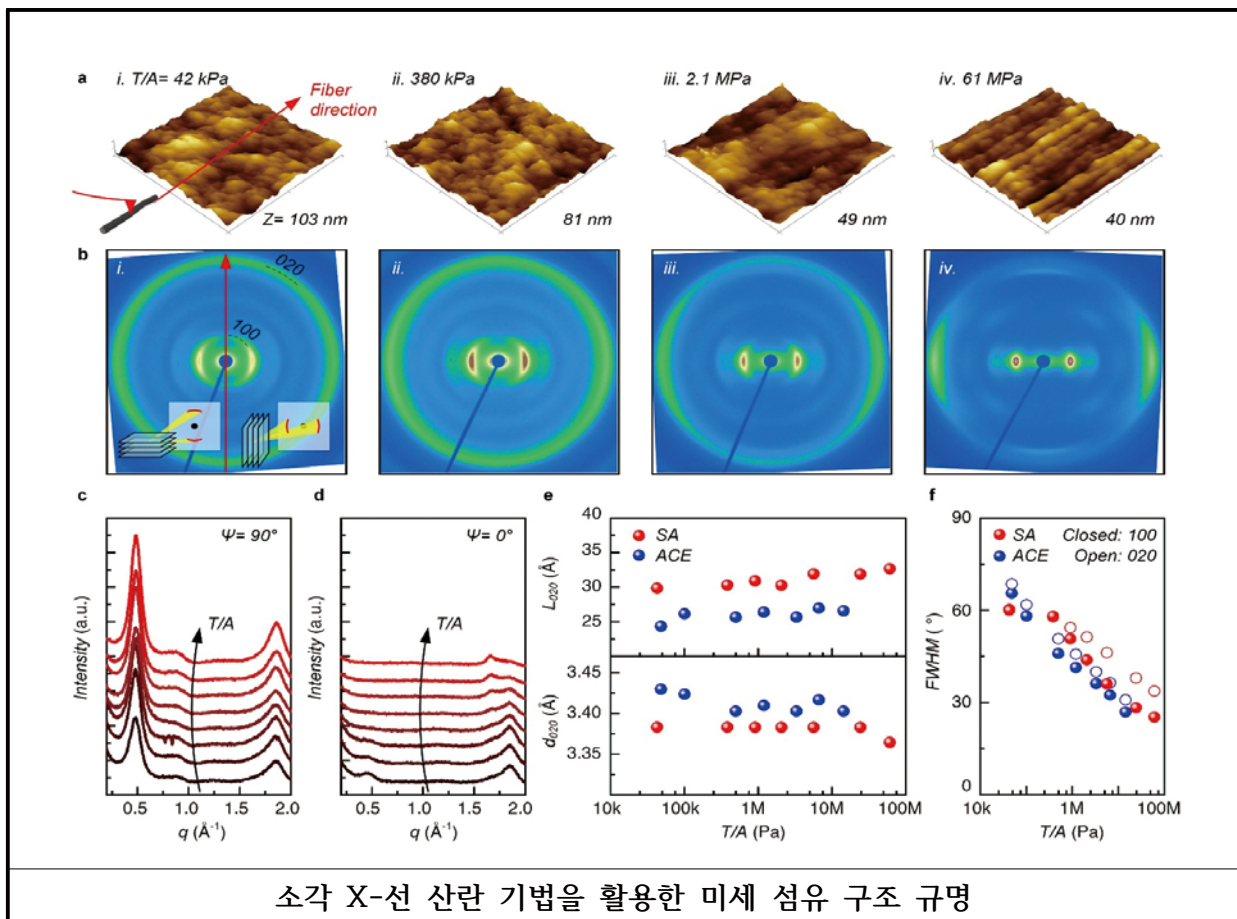
● 섬유 내부 구조 평가

▷ 실험 목적 : 마이크로미터 크기의 섬유체는 섬유 내부의 결정 구조 및 Grain 분포에 따라서 기계적 강도, 전기적 특성 등 다양한 변화를 보임. 방사광을 기반으로 한 소각 X-선 산란 기법을 활용할 경우 아주 얇은 두께의 섬유인 경우에도 단일 섬유 내부의 구조 평가가 가능하며 인장률 변화에 따른 구조 변화를 실시간으로 분석 가능.

▷ 시료 형태 : 마이크로 섬유 (두께 10~1000 μm)

▷ 실험 방법

- 투과 실험용 시료 홀더에 시료 장착
- 장착된 시료에 대한 외부 환경 제어 (온도, 인장률 등)
- 외부 환경 변화에 따른 SAXS 2D 이미지 측정
- 조건별로 획득된 SAXS 2D 이미지에 대한 산란 강도 프로파일 도출
- 2D 이미지와 산란 강도 프로파일을 기반으로 한 내부 구조 정보 획득



▷ 실험 결과 분석

- 섬유 내부 결정, 나노 구조의 배향 및 크기 평가
- 섬유 방향, 온도, 인장률 변화에 따른 나노 구조 변화 평가

▷ 활용 분야 : 섬유 산업, 전자재료

방사광가속기 활용 사례

I. 이차전지 분야

II. 생명의학 분야

III. 신소재·기계 분야

IV. 에너지·화학 분야

V. 반도체 분야

I . 이차전지 분야

표기	개발 제목
I - 1	리튬 이온 배터리 양극 소재 내 국소 반응 매커니즘 규명
I - 2	전고체 리튬 이온 전지의 압력 의존성 해석
I - 3	단원자 촉매 원자 구조 변형을 통한 리튬-황전지 반응성 연구
I - 4	할라이드계 고체 전해질 소재 개발 및 미세구조 연구
I - 5	실시간 분석을 통한 복합체 음극소재의 전기화학 반응 메커니즘 규명
I - 6	Ni-rich 양극 소재 고전압 충·방전에 따른 표면 구조 및 전기화학 특성 안정화 연구
I - 7	고성능 소듐이온전지 구현 연구

I 한글용어 I

X-ray microscopy (XRM): X-선 현미경

X-ray absorption spectroscopy (XAS): X-선 흡수 분광법

X-ray computed tomography (X-ray CT): 고에너지 X-선 컴퓨터 단층촬영법

I-1. 리튬 이온 배터리 양극 소재 내 국소 반응 메커니즘 규명

성과 요약

- 본 연구의 핵심 결과는 소성 공정 중 발생하는 국부 상전이 분석을 통해 층상 산화물 양극에 대한 반응 맵을 제공함. 이를 통해 리튬 산화물, 주변 산소, 탈수 반응이 반응 속도에 영향을 받는 메커니즘임을 밝힘
- 국소적인 화학적, 구조적, 전자 상태 정보를 종합적으로 이미징하여 입자 내의 국소 반응 메커니즘 규명

이용 기술	연관 빔라인
X-ray microscopy (XRM) X-ray absorption spectroscopy (XAS)	실험 빔라인 : PLS-II 3D, 7C, 7D, 8C 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속 기 #7, #9

실험 내용

① 주요논점

- 리튬 이온 배터리 양극은 다양한 리튬 함량을 가지는 리튬 금속 산화물로 구성되며, 그 중 니켈 함량이 높은 층상 산화물 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$)은 높은 에너지/출력 밀도를 가짐
- 이러한 양극재를 제조하기 위해서는 리튬 전구체가 금속 수산화물 전구체와 반응하여 균일한 화학 구조를 가진 입자를 생성하는 단계인 소성 과정이 필수적임
- 금속 수산화물은 주변 산소와 고체의 리튬 전구체와의 반응을 주도하여 온도 상승에 따른 일련의 이종상 전환이 이루어지며 가스가 발생함. 이와 같은 고체 상태 합성으로 발생하는 불순물과 구조적 이종성은 양극의 셀 용량과 수명 안정성을 악화시킴
- 복잡한 물질 전달과 고상 화학 반응으로 인한 반응 경로 이종성은 아직 충분히 밝혀지지 않았음
- XRD 분석으로는 입자 표면 반응과 bulk 반응을 구분할 수 없기 때문에 방사광 가속기 기반 분석을 통해 입자내에서 발생하는 국소 메커니즘 규명하고자 함

② 진행과정

- 양극재 제조 :
 - NCM 전구체 물질인 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 NaOH와 NH_4OH 용액에서 균질화
 - 용액내에서 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 핵생성 후 구형 입자로 응집
 - Li_2CO_3 와 혼합 후 870도에서 10.5시간 동안 소성 공정 진행
- 소성 공정 중 발생하는 국부 상전이 분석을 위한 XANES-imaging 분석 (포함 PLS 7C), XRD 분석 (포함 PLS 3D-XRD), XAFS 분석 (포함 PLS 7D, 8C-XAFS)

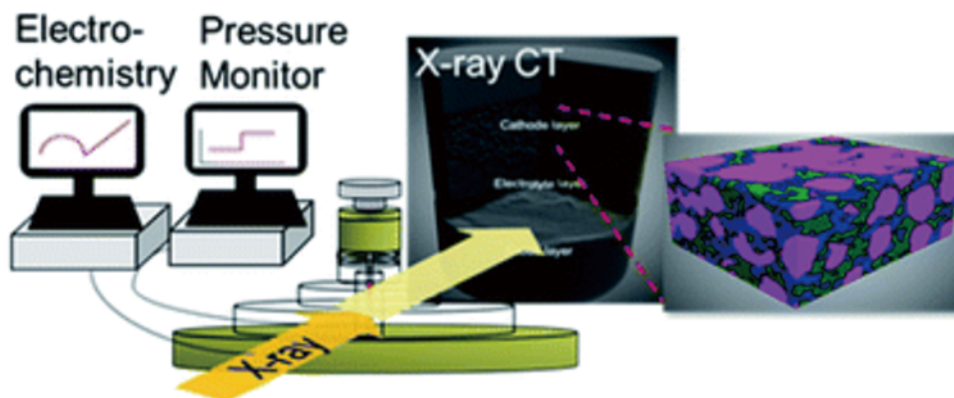
③ 개선결과

- 소성 공정 중 온도 변화에 따른 (300°C, 400°C, 600°C, 870°C) 입자 내의 세 가지 전이 금속 (Ni, Co, Mn)의 산화 상태를 방사광 가속기 기반 전달 X-선 현미경 (TXM)을 통해 이미징하고 XANES 스펙트럼을 분석하여 정량화함
- 입자내의 산소 확산성을 확인하여 리튬 전구체의 분해, 전이 금속의 산화에 따른 상전이 분석
- XAFS 분석으로 결정상 및 국소 구조를 종합적으로 감지하여, 상 전이의 추가적인 증거 제공
- 300°C에서는 산소 확산성이 충분히 높지 않아 완전한 산화를 이루지 못해 리튬 전구체가 분해되지 않아 입자 내부에서 리튬이 관찰되지 않음. Ni, Co, Mn은 3+, 3+, 4+의 산화 상태로 표면에서는 완전히 산화되었지만, 전이 금속 산화 층 두께가 모두 달랐으며 이는 양성자 손실 에 의한 것임
- 400°C에서는 리튬 전구체 (Li_2CO_3) 일부가 분해되며, 이는 분해된 결합이 표면의 고체-고체 접촉에서 시작한다는 것을 의미함. 이렇게 분해된 결합은 니켈 산화수산화물과 반응하여 층상 산화물 상을 형성하며 이는 Ni 주변의 국부 구조를 결정함. TXM 이미지를 통해 산화층 두께가 300°C에 비해 증가한 것을 확인했으며, 이를 통해 전이금속 수산화물의 유산소 분해가 표면에서 입자 내부로 진행한다는 것을 알 수 있음.

I-2. 전고체 리튬 이온 전지의 압력 의존성 해석

성과 요약

- 본 연구의 핵심 결과는 압력 증가에 따른 충방전 용량의 증가는 전하 이동 저항 감소의 효과가 지배적이었으며, 이는 압력이 증가함에 따라 수직 방향에서의 양극재와 고체 전해질의 접촉 계면이 개선되기 때문임
- 인가된 압력을 모니터링하며 전기화학 및 X-ray CT 측정을 수행하여 전고체 리튬 이온 배터리에서 복합 전극의 3차원 구조를 분석하여 기공률, 접촉면적에 대한 압력 의존성을 정량적으로 분석하여 전기화학적 특성과의 상관관계 해석

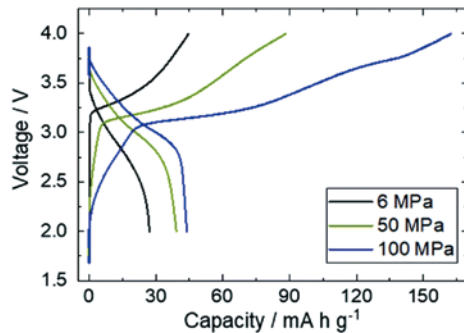


이용 기술	연관 빔라인
X-ray computed tomography (X-ray CT)	실험 빔라인 : PLS-II 7C 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속 기 #9
실험 내용	① 주요논점 • 전고체 리튬 이온 배터리는 기존의 액체 전해질을 고체 전해질로 대체하기 때문에 기존 배터리에 비해 안정성이 높고, 주행 거리가 길며, 충전 시간이 짧다는 장점이 있음 • 전고체 리튬 이온 배터리 제조시 전극 내의 분말 간의 접촉을 향상시키기 위해 높은 압력이 가해지며, 충방전 반응 시에도 전극과 고체전해질의 적절한 접촉을 위해 압력이 유지되어야 함 • 전고체 리튬 이온 배터리의 압력이 구조에 영향을 미친다는 것은 널리 알려져 있지만, 가해진 압력에 의해 제어되는 전극 구조에 대한 정량적 분석과 접촉 계면의 이방성에 대한 분석은 부족함 • 전고체 리튬 이온 배터리의 성능 향상을 위해서는 고체 전해질을 이용한 복합전극 특유의 현상을 파악하는 것이 필요함
	② 진행과정 • 사용한 물질 : - 양극재, 고체 전해질, 도전제는 각각 LiNbO_3-coated $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (NCM), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS), acetylene black 사용 - Li LGPS NCM 전고체 전지를 서로 다른 압력에 놓고 충방전 진행 • X-ray CT 분석은 20 kV의 monochromatic X-ray 선을 이용하여 진행
	③ 개선결과 • 기공률과 접촉 면적 비율은 전극에서 Li 이온 전달과 NCM과 LGPS 사이의 계면 반응의 유효 면적과 관련된 중요한 매개 변수임 • 압력이 증가할수록 전극과 전해질의 기공률은 감소하며, 12 MPa 미만의 압력에서는 두개의 기공률이 크게 차이 나지 않지만, 100 MPa의 압력에서 전극과 전해질의 기공률은 각각 23% 와 5%임. 이러한 차이가 나는 이유는 NCM이 높은 영률과 큰 입자 크기를 가지고 있기 때문임.

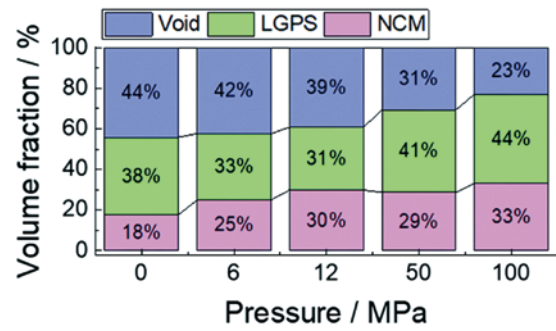
실험
내용

단단한 NCM 입자는 가해진 압력에 의해 약간 변형되며 NCM 입자는 LGPS보다 크기 때문에 NCM 입자 주변에 더 많은 공극이 발생함

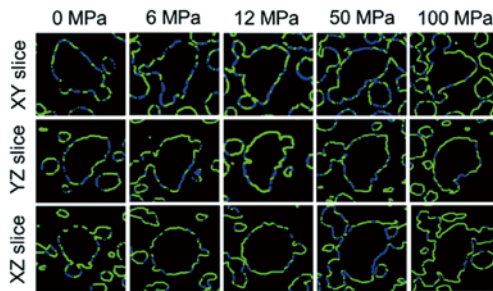
- NCM과 LGPS 사이의 접촉 영역은 충방전 시 전하 이동을 위한 반응 영역 역할을 함. 낮은 압력에서는 NCM 입자가 우선적으로 가압되어 주변 LGPS와의 접촉이 증가하지 않지만, 높은 압력에서는 LGPS이 NCM 입자 주변의 공극을 채워 접촉 면적이 증가함.
- 그림 c의 녹색과 파란색 선은 각각 NCM/LGPS 접촉 영역과 NCM/공극 접촉 영역을 나타냄. NCM 입자가 압력 방향인 Z 축 방향으로 LGPS와 잘 접촉하고 있지만, 수평 방향에서는 공극과의 접촉이 관찰됨. 접촉된 계면의 이방성은 압력이 높아짐에 따라 점차 감소하는 경향을 보임



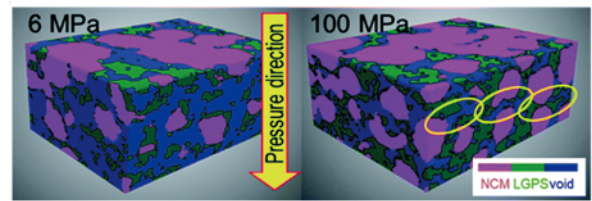
(a) 압력에 따른 충방전 용량 비교



(b) 압력에 따른 부피 분율



(c) 압력에 따른 접촉 영역



(d) 압력에 따른 복합전극의 3차원 이미지

응용
분야

본 연구는 리튬 이온 배터리의 성능 향상을 목표로 한 전고체 리튬 이온 배터리 개발, 에너지 저장 시스템, 전기 자동차, 휴대용 전자기기 등의 응용 분야에 적용될 수 있으며, 특히, 배터리 효율을 극대화하고 충방전 속도를 개선하는 데 중요한 역할을 할 것으로 기대됨

출처

Yuya Sakka et al., Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10, 16602-16609

I-3. 단원자 촉매 원자 구조 변형을 통한 리튬-황전지 반응성 연구

성과 요약

- 본 연구의 핵심 결과는 그래핀 지지체의 형태학적 변화를 통해 FeN_4 촉매 활성 자리의 국소적 배위 구조를 변환하여 촉매 활성을 높여 리튬-황전지에서의 높은 성능을 보여줌
- 변화된 Fe 전자구조와 국부구조 변화를 분석함으로써 전자구조와 리튬 폴리설파이드(LiPS)의 산화환원 반응간 상관관계에 대한 해석 제시

이용 기술	연관 빔라인
X-ray absorption spectroscopy (XAS)	실험 빔라인 : PLS-II 8C 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #7

실험 내용

① 주요논점

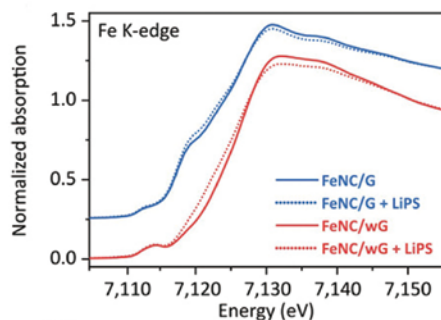
- 리튬-황전지 상용화의 가장 큰 장애물은 충방전시 형성되는 리튬 폴리설파이드의 전해액으로의 용해에서 비롯한 활물질의 손실임
- 최근 전기 촉매를 활용하여 LiPS와 리튬 설파이드의 산화환원 반응을 가속하여 반응성을 높여 리튬-황전지의 용량 및 수명을 증가시키는 연구가 진행 중임
- 2차원 그래핀 지지체의 형태학적 변화에 따른 배위된 단원자 Fe의 전자구조를 분석하여 리튬-황전지 특성 평가

② 진행과정

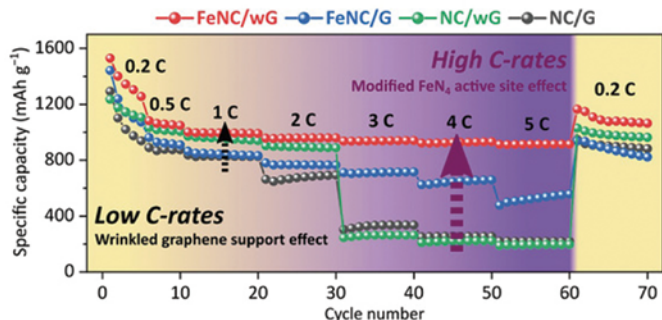
- 사용한 촉매 물질 :
 - 2차원 그래핀 지지체를 과산화수소로 수열처리하여 면내 격자 결함을 유도 (wG: wrinkled Graphene)
 - Fe 전구체의 흡착 후 탄화를 하면 wG에 FeN₄ 자리가 형성됨 (FeNC/wG)
- FeN_x 자리의 원자 구조의 구조적 확인을 위한 XAS 분석 진행 (포함 PLS 8C)

③ 개선결과

- 그래핀 지지체의 형태를 조절하여 FeN₄ 활성 부위의 기하학적 구조와 전자 상태를 변환
- LiPS가 흡착된 촉매의 XANES 스펙트럼에서 edge 위치의 저하와 백색선 intensity의 감소가 관찰되었고, 이는 단원자 Fe 자리에서 LiPS의 흡착-전환-탈착 과정을 보여줌 (그림 a)
- 이를 통해 Li₂S 전환 속도를 크게 향상시켜 리튬-황전지 성능 향상 (그림 b)



(a) LiPS 흡착 후 XANES 스펙트럼



(b) 리튬-황전지 전기화학적 성능

응용 분야

본 연구는 리튬-황전지의 수명 개선과 높은 C-rate에서의 배터리 성능 향상을 가능하게 하여, 실용적인 리튬-황전지의 높은 안정성과 황 로딩을 구현할 수 있을 것으로 기대됨

출처

방사광 과학과 기술 2022 겨울호 p11, Jiheon Kim et al., Advanced Functional Materials, 2022, 32, 2110857

I-4. 할라이드계 고체 전해질 소재 개발 및 미세구조 연구

성과 요약

- 본 연구의 핵심 결과는 1 mS/cm의 이온전도도를 갖는 Fe^{3+} 치환형 $\text{Li}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_6$ 를 합성하여 리튬 이온 이동에 유리한 리튬 이온 채널을 확대시켜 우수한 전기화학적 성능을 보여줌
- Fe^{3+} 치환량에 따른 화학적 배위 환경 및 국부구조 변화를 분석함으로써 원자구조와 리튬이온전도도간의 상관관계에 대한 해석 제시

이용 기술	연관 빔라인
X-ray absorption spectroscopy (XAS)	실험 빔라인 : PLS-II 7C, 10C 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #7, #9

실험 내용

① 주요논점

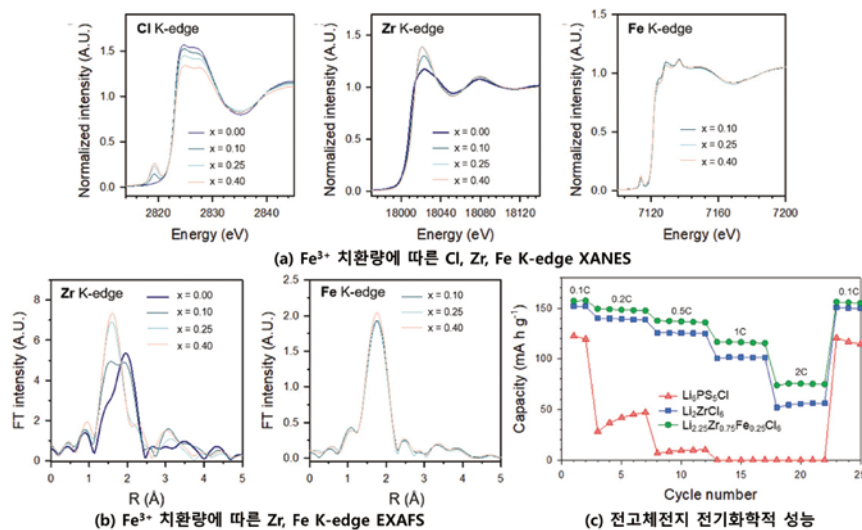
- 할라이드계 고체전해질은 할로젠 음이온과 리튬 양이온 간의 약한 결합강도로 인해 10^{-4} S/cm를 초과하는 높은 리튬이온전도도를 가지며, 우수한 기계적 변형성과 전기화학적 안정성을 동시에 보유함
- 희소성이 높은 희토류 금속은 배제하고 매장량이 풍부한 원소들로 구성된 새로운 조성의 $\text{Li}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_6$ 할라이드계 고체전해질을 합성하여 전기화학 성능 평가

② 진행과정

- LiCl , ZrCl_4 , FeCl_3 를 600 rpm에서 10시간 동안 볼밀링 후 260°C 에서 12시간 소결
- 결합 특성 및 국부구조 변화를 분석을 위한 XAS 분석 진행 (포항 PLS 7C, 10C)

③ 개선결과

- Fe^{3+} 치환량에 따라 Cl K-edge spectra의 약 2819 eV 부근에서 pre-edge 피크 세기가 점차적으로 증가하는데, 이는 금속-리간드 공유결합에 의한 리간드 p 궤도함수에서 금속 반결합 성 궤도함수로의 전자 여기에 의해 발생
- Zr K-edge에서는 Fe^{3+} 치환과는 무관하게 Zr^{4+} 상태를 유지하며, Fe K-edge에서는 Fe가 3+가 상태로 존재하고 $1s \rightarrow 3d$ 전기 쌍극자 금지전이로 인한 pre-edge 관측
- EXAFS fitting을 통해 Fe^{3+} 가 Zr 원자 위치에 무작위하게 치환되었으며, 이에 따라 감소된 Zr-Cl의 결합 길이는 Zr-Cl 8면체 부피 감소를 유발
- XAS을 활용한 $\text{Li}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_6$ 소재의 정량 국부구조 및 화학적 배위환경 분석을 통해;
 - 1) 이온결합 및 공유결합 혼재에 따른 리튬 이동을 위한 활성화 에너지 감소,
 - 2) 8면체 부피 감소에 따른 리튬이온 이동경로 확장으로 인하여 리튬이온전도도가 향상됨을 제시



응용 분야

본 연구는 실제 전고체전지를 위한 기술적 단초가 될 수 있으며, 초고이온전도성 할라이드계 고체 전해질 개발을 위한 전략 수립에 기여할 수 있을 것으로 기대됨

출처

방사광 과학과 기술 2021 가을호 p31, Hiram Kwak et al., Advanced Energy Materials, 2021, 11, 2003190

I - 5. 실시간 분석을 통한 복합체 음극소재의 전기화학 반응 메커니즘 규명

성과 요약

- 본 연구의 핵심 결과는 분무 공정과 열음주형법을 기반으로 자기조립을 유도할 수 있는 분무동결조립 공정을 기반으로 계층적 열린 다공성 구조의 구형 복합소재 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$) 합성하여 우수한 전기화학 성능을 보여줌
- 합성된 복합소재를 In-situ XAS 분석을 통해 충·방전 동안에 실시간적인 미세 구조변화를 확인하고 전기 화학 특성과 반응 메커니즘 사이의 상관관계에 대한 해석 제시

이용 기술	연관 빔라인
X-ray absorption spectroscopy (XAS)	실험 빔라인 : PLS-II 10C 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #7

실험 내용

① 주요논점

- 계층적 다공성 구조를 갖는 탄소 복합소재들은 나노소재를 기반으로 조립하여 만들어지며 높은 표면적, 물질전달이 용이한 다공성 및 다량의 활물질 담지 등의 특성을 통해 에너지 전환 및 저장장치에 활용
- 소재의 범용성이 뛰어나고 계층적 열린 기공 구조의 2차 구형 입자화가 가능한 음극 소재 (산화 그래핀, 산화철 기반)를 합성하여 활물질과 구조체 사이의 강한 결합력을 바탕으로 전기화학적 성능 평가

② 진행과정

- 사용한 음극 소재 :
 - 산화 그래핀과 FeOOH 혼합 분산 용액을 sprayer를 이용해 액체 질소로 분무 공정 진행
 - 동결 건조 진행 후 900°C 에서 1시간 동안 소결
- 충방전 과정동안 변화하는 결합 특성 및 국부구조의 실시간 분석을 위한 in-situ XAS 분석 진행 (포항 PLS 10C)

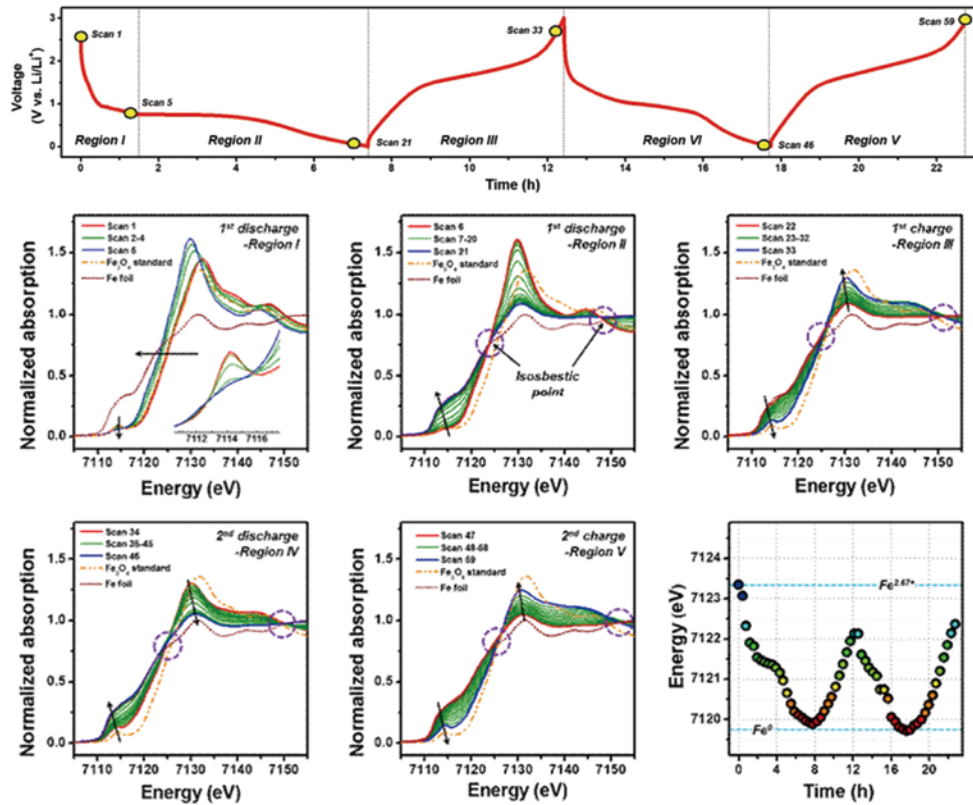
③ 개선결과

- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 전극의 전하 저장 메커니즘에 대한 이해를 높이기 위해, 초기 두 사이클 동안 In-situ XAS 분석을 통해 Fe의 산화-환원 반응 및 미세 구조변화 분석
- XANES 스펙트럼은 충·방전 동안의 반응경로에 따라 5개의 구역으로 나누어 Fe의 산화 상태 변화 확인 (그림 a)
 - 구역I에서는 첫 번째 초기 방전 과정 중 edge peak이 낮은 에너지 방향으로 이동을 보이며 이는 리튬 삽입에 의한 Fe의 비율적 감소함. 또한 pre-edge peak의 intensity가 낮아지는 것이 관측 되었으며 이는 Fe^{3+} 의 1s 전자가 비어있는 3d 오비탈로 전이됨을 의미
 - 구역II에 해당하는 방전 과정에서 conversion 반응에 의한 상 전이 거동을 의미하는 등 흡수점 (isosbestic point) 이 나타나며 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ salt의 추가적인 lithiation은 conversion 반응으로 이어져 금속성 Fe와 Li_2O 로 전환됨. 구역II에서의 마지막 스펙트럼(scan21)은 Fe 포일의 스펙트럼과 유사 하며 이는 완전 방전상태에서 Fe 이온이 감소하고 금속성 Fe가 형성됨
 - 충전 과정에 해당하는 구역III에서는 Fe K-edge는 높은 에너지로 이동하며 등흡수점이 형성되며, 이는 Fe의 산화 상태가 증가하고 금속성 Fe에서 Fe 산화물 (Fe_xO_y)로 re-conversion 반응이 일어남을 의미함. 구역III의 마지막 스펙트럼(scan33)은 Fe_3O_4 의 스펙트럼과 불일치하며 re-conversion 반응에 의해 형성된 Fe_xO_y 는 초기 Fe_3O_4 의 산화 상태보다 낮다는 것을 알 수 있음 (비가역 반응)
 - 구역IV, V에 해당하는 두 번째 방전·충전 과정에서 더 가역적인 스펙트럼 변화를 나타내며, 이는 두 번째 사이클부터 Fe의 산화 상태 변화가 가역적임을 명확하게 보여줌
- EXAFS의 푸리에 변환 (fourier transform) 결과를 통해 미세 구조 변화를 확인
 - 첫 번째 방전에 해당하는 구역II에서는 $\text{Fe}_\text{o}-\text{O}_\text{o}$ 결합과 $\text{Fe}_\text{o}-\text{Fe}_\text{o}$ 결합이 감소 하고 $\text{Fe}_\text{m}-\text{O}_\text{m}$ 결합이 증가면서 금속성 Fe의 형성
 - 충전에 해당하는 구역III에서는 반대로 $\text{Fe}_\text{m}-\text{Fe}_\text{m}$ 결합이 사라지며 Fe가 산화물로 다시 산화 되지만, 구역III의 완전 충전 상태에서 re-conversion 반응에 의해 형성된 Fe_xO_y 의 미세구조는 초기 Fe_3O_4 의

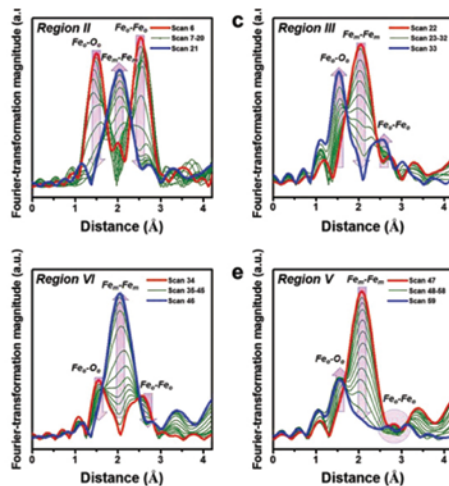
미세구조와 동일하지 않음 (비가역 반응)

- 두 번째 충·방전 동안에도 첫 번째 충·방전 동안의 결합 변화가 비슷하게 이루어지지만 완전 방전 상태에서 Fe_xO_y 의 Fe_O - Fe_O 결합이 회복되지 않음. 충·방전 동안 re-conversion 반응에 의해 생성된 Fe_xO_y 가 매우 작은 도메인 크기 작아지고 매우 무질서한 결정상태로 변화
- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 에서는 분쇄된 Fe_xO_y 입자와 rGO 사이의 강한 상호작용, 구조적 안정성 및 열린 기공 경로에 의해 용량 저하가 완화되어 장기 안정성이 개선

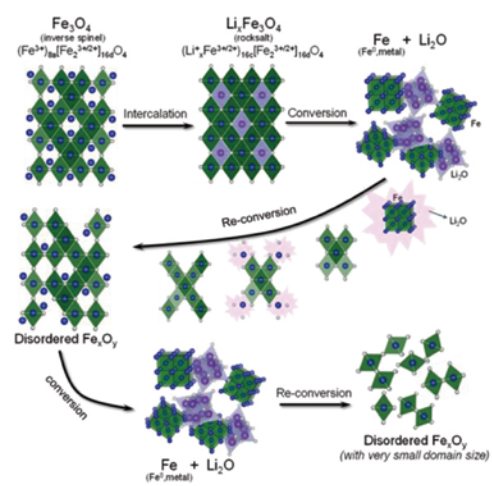
실험
내용



(a) 초기 2 사이클 중 · 방전과정동안 수집된 Fe K-edge *in-situ* XANES



(b) Fe K-edge *in-situ* EXAFS



(c) 상전이 모식도

응용
분야

본 연구를 기반으로 이러한 소재 설계 전략이 향후 광범위한 전기 화학 응용에 적용될 수 있을 것이라 기대됨

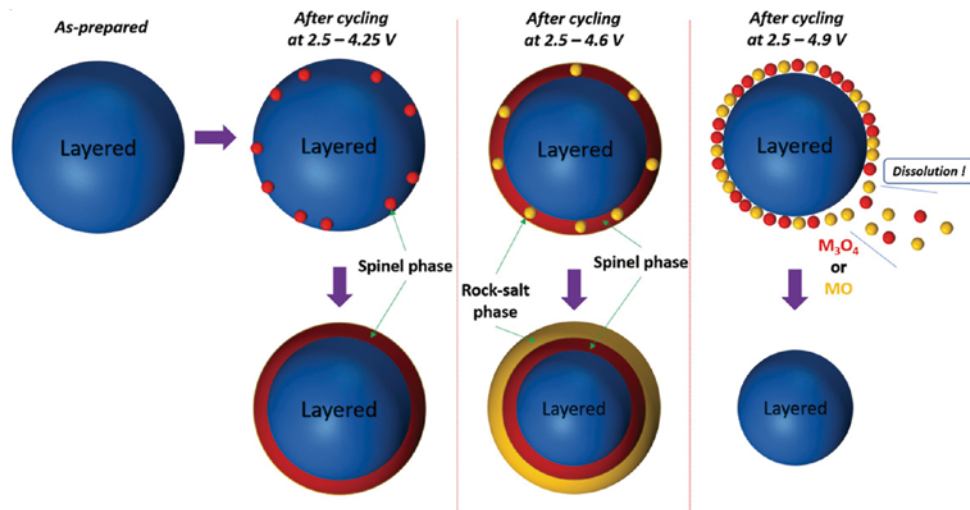
출처

방사광 과학과 기술 2019 가을호 p27, Sol Yun et al., Advanced Energy Materials, 2018, 9, 1802816

I - 6. Ni-rich 양극 소재 고전압 충·방전에 따른 표면 구조 및 전기화학 특성 안정화 연구

성과 요약

- 본 연구의 핵심 결과는 고전압 구동범위에서 발생하는 Ni-rich 양극소재의 구조적 변화를 분석하여 전압 구동 범위가 양극 시스템에 미치는 영향을 규명
- 작동 전압과 Ni-rich 양극소재 표면 저항층의 상 변화 사이의 결합 원인을 명확히 하며, 새로운 화학 및 메커니즘을 규명



이용 기술	연관 빔라인
X-ray absorption spectroscopy (XAS)	실험 빔라인 : PLS-II 1D, 6A 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #7

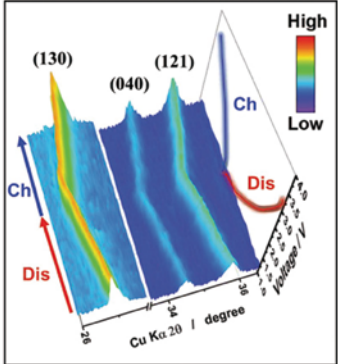
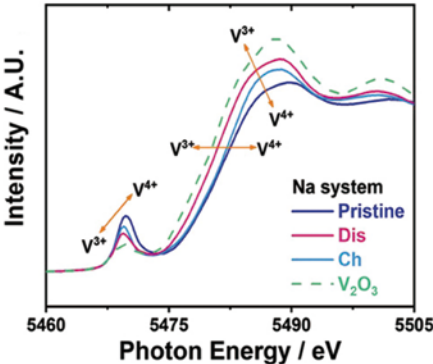
실험 내용	① 주요논점 • $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) 양극 소재는 LiCoO_2보다 용량이 높고 Co 함량을 줄임으로써 저비용으로 합성 및 활용이 가능하지만, Ni^{3+}의 불안정성, 충/방전 시 표면에 Ni^{2+}O의 저항 층 형성, 산소 방출, 미세 균열 발생 등의 문제 때문에 상용화 어려움 • Ni-rich 양극소재 표면 저항층의 구조적 변화와 작동 전압 사이의 메커니즘을 규명하기 위한 전기화학 적 성능 평가 및 결정구조 분석
	② 진행과정 • $\text{LiNi}_{0.895}\text{Co}_{0.085}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$를 공침법으로 제조한 후 750°C에서 12시간 동안 소결 • 작동 전압에 따라 (4.25, 4.6, 4.9 V) 변화하는 결합 특성 및 표면 구조의 실시간 분석을 위한 XAS 분석 진행 (포항 PLS 6A, 1D)
	③ 개선결과 • XRD 패턴을 리트벨트 분석하여 4.25 V에서는 50사이클 후 a-lattice는 0.11% 감소, c-lattice는 0.16% 증가하였으며, 4.6 V에서는 a-lattice 0.54% 감소, c-lattice 0.76% 증가로 가장 큰 변화 보임. 4.9 V에서는 a-lattice 0.07% 감소, c-lattice 0.37% 증가 - 층상형 재료의 이방성 구조변화를 결정하는 지표로 간주할 수 있는 c/a 비율 또한 4.6 V cut-off 전압에서 가장 크게 이방성 확장 발생 • 각각의 전압에서 Ni L_2 및 L_3-edge XAS 스펙트라 비교 - 1사이클 후 cut-off 전압과 관계없이 L_2 및 L_3-edge가 더 낮은 에너지로 이동했으며, 854.4 및 871.1 eV에서 피크 강도가 감소함. 즉, 모든 cut-off 전압에서 1사이클 후 입자 표면에 다량의 Ni^{2+}가 형성되었음을 확인했으며, 이는 Ni^{3+}에서 Ni^{2+}로 환원되는 것은 층상 구조에서 Spinel 및 Rock-salt 구조로의 상 변화 의미

실험 내용	- 50사이클 후 가장 높은 전압 범위인 4.9 V cut-off 전압에서 4.25 V cut-off 전압보다 더 안정적으로 산화수가 유지되었으며, 4.6 V에서 가장 큰 환원 반응 ($\text{Ni}^{3+} \Rightarrow \text{Ni}^{2+}$)이 발생하는 것을 확인함. 즉, 4.9 V에서 표면 구조(약 10nm)에 저항 층인 Rock-salt 상이 형성되는 반응억제 고전압에서 충전됨에 따라 표면에 저항 층(Spinel, Rock-salt)이 빠르게 형성되면서 더욱 불안정해 지지만, 특정 고전압인 4.9 V에 도달하면 Ni^{2+}O와 같은 저항 층이 용해되어 안쪽에 남아있던 pristine 상태의 구조가 유지 (a) 전압 범위에 따른 a- 및 c-lattice parameter 변화 (b) 전압 범위에 따른 사이클 후 XAS
응용 분야	본 연구를 기반으로 NCM 층상형 양극 소재에서 리튬을 최대한으로 활용하기 위한 새로운 통찰력을 제공하고 전기 자동차 (EV) 및 그리드 규모 에너지 저장 시스템 (ESS)으로 응용이 기대됨
출처	방사광 과학과 기술 2020 겨울호 p18, Seok Hyun Song et al., Advanced Energy Materials, 2020, 10, 2000521

I - 7. 고성능 소듐이온전지 구현 연구

성과 요약

- 본 연구의 핵심 결과는 소듐의 삽입 및 탈리 반응간 단일상 반응을 하는 터널구조는 매우 높은 용량과 우수한 용량 유지율을 구현
- 소듐의 삽입 및 탈리 반응 간의 격자상수의 변화를 분석하여 홀란다이트 형태의 물질의 우수한 전기화학적 성능 발현 메커니즘 규명

이용 기술	연관 빔라인
X-ray absorption spectroscopy (XAS)	실험 빔라인 : PLS-II 8D 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #7
실험 내용	① 주요논점 • 리튬의 제한된 매장량 및 한정된 분포는 급증하고 있는 리튬이온전지의 요구량을 충족하기에는 매우 부족한 상황이며, 대체 재료 중 소듐은 이를 대체할 수 있는 가장 유망있는 소재임 • 터널구조를 가진 홀란다이트 (Hollandite) 형태의 물질은 리튬 혹은 소듐이온과 같은 양이온이 충분히 들어갈 수 있는 터널구조를 가지고 있음 • 용매열 반응을 통해 합성한 홀란다이트 형태 $\text{VO}_{1.75}(\text{OH})_{0.5}$ 물질을 전기화학 성능평가, 실시간 분석 및 산화수 분석을 통해 소듐 전지의 활물질로서의 활용 가능성 평가
	② 진행과정 • VOCl_3을 벤질알코올에 분산시킨 후 150°C에서 24시간 동안 수열합성하여 $\text{VO}_{1.75}(\text{OH})_{0.5}$ 합성 • 전기화학적 성능 발현 메커니즘 규명하기 위해 충방전 과정 동안 변화하는 바나듐의 산화수 분석 (포항 PAL 8D)
	③ 개선결과 • 소듐 이온의 저장 메커니즘을 규명하기 위한 실시간 operando XRD 분석 - 방전과정에서 더 낮은 2θ 값으로 이동하며, 충전과정에서 다시 가역적으로 원래의 2θ 값으로 되돌아오는 것을 확인 - $\text{VO}_{1.75}(\text{OH})_{0.5}$는 소듐 이온의 삽입(방전) 및 탈리(충전) 반응 간에 매우 안정적인 단일상 반응을 한다는 것을 증명 • 단일상 반응 간의 $\text{VO}_{1.75}(\text{OH})_{0.5}$의 V의 산화수 변화를 확인하기 위한 Fresh, 방전 및 충전 후 상태의 전극 XANES 분석 - V K-edge spectra는 1.0 V로 방전된 후 V^{4+}에서 V^{3+}로 이동하였으며, 3.7 V로 충전된 후 다시 원래의 V 산화수인 V^{4+}로 되돌아오는 가역적인 반응을 확인 • 소듐이온이 터널구조 내로 삽입됨에 따라 구조의 부피는 팽창을 하고 소듐이온이 터널구조 밖으로 탈리됨에 따라 구조의 부피는 수축하며, $\text{V}^{4+} / \text{V}^{3+}$ redox pair가진 단일상 반응 규명  (a) Operando XRD  (b) 충방전과정에 따른 XANES
응용 분야	본 연구를 기반으로 소듐이온전지만이 아닌 다른 에너지 저장 시스템을 위한 새로운 전극재료의 발견과 이해에 관한 명확한 통찰력을 제공할 것으로 응용이 기대됨
출처	방사광 과학과 기술 2019 겨울호 p28, Jae Hyeon Jo et al., Advanced Energy Materials, 2019, 9, 1900603

II. 생명의약학 분야

표기	개발 제목
II-1	X-선 결정학을 이용한 마이크로RNA 전구체의 세포질 수송연구
II-2	세포수준까지 보이는 완전한 인체장기 영상화
II-3	고형암 억제제 Sotorasib의 개발 - 조각화합물 라이브러리를 이용한 선도화합물 도출(Fragment-based Lead Discovery)
II-4	SAXS를 이용한 단백질의 용액 속 4차구조 확인
II-5	방사광을 이용한 피부를 보호하는 바디워시 제품개발
II-6	방사광 조사에 의한 국화 꽃잎의 색깔변화 유도

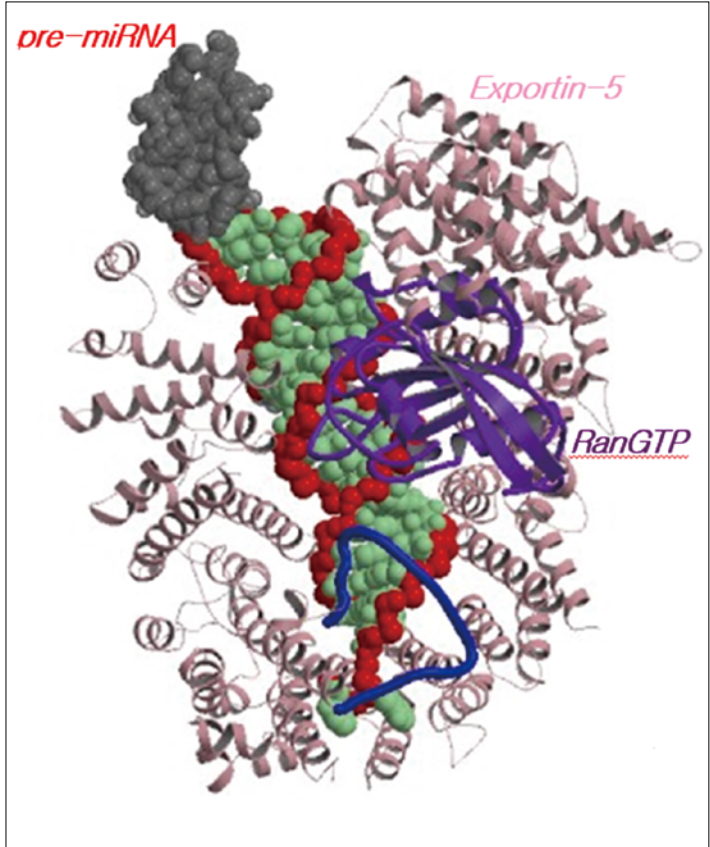
I 한글용어 I

HiP-CT: hierarchical phase-contrast tomography : 계층적 위상 명암차 단층촬영술
 White X-ray absorption: 백색광 흡수

● II-1. X-선 결정학을 이용한 마이크로RNA 전구체의 세포질 수송 연구

개 요

- 1962년 헤모글로빈과 미오글로빈의 X-선 단백질 구조가 노벨상을 수상한 이후, 방사광을 이용한 단백질 구조연구는 계속 발전을 거듭하여 2024년 7월 현재 18만6천여건의 구조가 Protein Data Bank에 등록되었음
- 최근에는 결정을 만들어서 방사광에 보내면 이후 방사광에서의 질데이터 측정부터 구조 해석까지 모든 실험 과정이 실험자의 개입없이 전자동으로 이루어져서 최종적으로는 단백질 구조가 사용자에게 전달될 정도로, 실험과정의 단순화 및 실험결과해석의 표준화가 완성되었음
- 방사광에서 일어나는 과정들은 1) 결정을 이용해서 회절실험을 실시하고 2) 데이터 프로세싱으로 회절점의 위치와 크기를 통계처리하고 3) 처리된 데이터로 구조해석을 실시해서 구조를 도출하는 과정이 이루어지게 됨
- 얻어진 단백질 구조는 현재까지 밝혀진 관련 단백질의 기능에 대한 기존 연구결과들을 바탕으로 얻어진 구조와 알려진 기능과의 상관관계를 해석하여, 몸속에서 일어나는 생화화적인 반응을 구조적인 측면에서 이해하는데 큰 도움이 됨
- 우측의 그림은 생체고분자의 X-선 결정 구조해석 사례로서 핵에서 세포질로 microRNA 전구체 (pre-miRNA)를 수송하는 Exportin-5는 세포핵에서 조절 단백질 RanGTP와 협력하여 pre-miRNA를 결합시킨 3차원 구조획득을 통하여 마이크로RNA의 전구체인 pre-miRNA의 핵에서 세포질로의 수송 메커니즘을 밝히는데 성공하였음



이용 기술	연관 빔라인
X-ray crystallography	실험 빔라인 : SPring-8 44XU 연관 빔라인 : PLS-II 5C, 7A, 11C, 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #8
실험 내용	① 주요논점 • 방사광에서 단백질-RNA 복합체 구조를 얻으면 “인간 세포내에 존재하는 수백 종류의 pre-microRNA는 각각 생김새가 다름에도 불구하고 모든 pre-microRNA는 어떻게 Exportin-5에 결합되어 무사히 핵에서 세포질로 수송 될 수 있는가?”라고 하는 생물학적인 문제에 대한 해답을 얻을 수 있을까? ② 진행과정 〈시료준비〉: • 단백질과 pre-microRNA 등의 시료들은 모두 세포내에 존재하는 물질들이므로 모든 실험 조작 과정은 수용액상에서 이루어짐

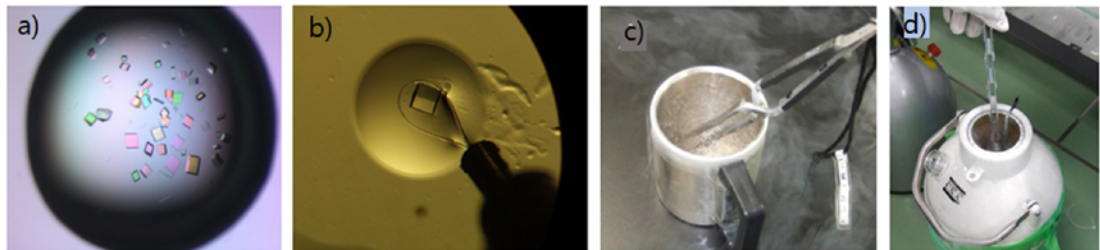
- 단백질-pre-microRNA 복합체를 순도 95% 이상으로 순수분리 정제함
- 단백질-pre-microRNA 복합체시료의 결정화 조건을 탐색하여 방사광을 이용한 회절실험에 적합한 0.1mm 이상 크기의 단결정을 제작함 (결정화는 X-선 구조를 얻는 과정에서 가장 어려운 부분으로서 전문가의 도움이 필요함)
- 제작된 단결정은 다음의 두가지 방법으로 방사광까지 운반함
 - 1) 결정을 제작한 플레이트를 급격한 온도변화 없이 어느정도 온도가 유지되는 스티로폼 박스에 넣어서 가지고 가거나
 - 2) glycerol 등의 부동액을 포함하는 수용액(25% glycerol)에서 제작된 결정을 작은 loop로 떠서 액체질소로 충전된 Dry shipper에 넣어서 방사광으로 운반하여 회절실험을 준비함
(아래의 X-선 회절실험 시료준비과정 그림참조)

〈X-선 회절실험〉

- 회절실험은 수동모드와 자동모드 두 가지로 진행될 수 있음
 - 1) 수동모드에서는 플레이트에 있는 부동액을 포함하는 결정을 액체질소 스트림상에 올리고 회전 중심을 X-선 빔에 맞춘 후에 실험을 실시함.
 - 2) 자동모드에서는 Dry Shipper에 있는 결정을 데이터측정용 로봇에 설치하여 이후 X-선 회절 실험을 실시함

〈실험시 주의 사항〉

- 단백질 단결정은 연약하기 때문에 방사광과 공기중 노출에 붕괴되기 쉬워서, 안정성 향상을 위해서 항상 부동액으로 비결정성 동결 상태를 유지하여야 하므로 결정을 항상 액체질소 스트림 속에 노출 될 수 있도록 유지해야 함



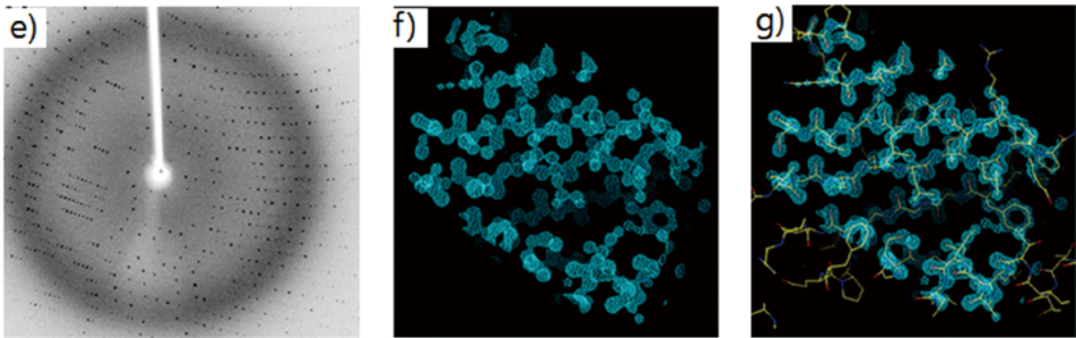
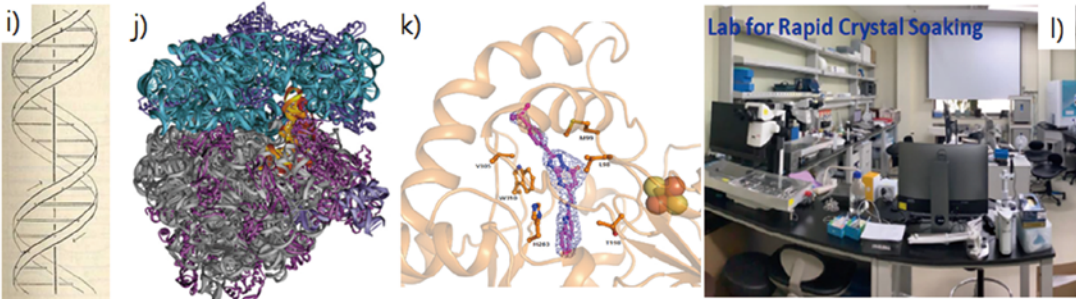
1.1.1 단결정 X-선회절실험 시료준비과정

- a) 단백질의 결정사진
- b) 단백질 단결정을 방사광실험에 적합한 Loop로 뜨는 과정
- c) 단백질 결정을 액체질소로 얼리는 과정
- d) 얼린 결정을 Dry shipper에 얼리는 과정

③ 연구결과

- 회절실험을 통하여 회절데이터를 얻었음(그림 e)
- 회절실험 데이터를 처리 결과 해상도 2.9Å 원자수준 데이터가 얻어졌음(그림 f)
- 분자치환법에 의해서 핵수송 복합체의 전자밀도가 얻어졌으며 이를 이용하여 핵수송 복합체의 3차원 결정구조를 얻을 수 있었음 (그림 g)

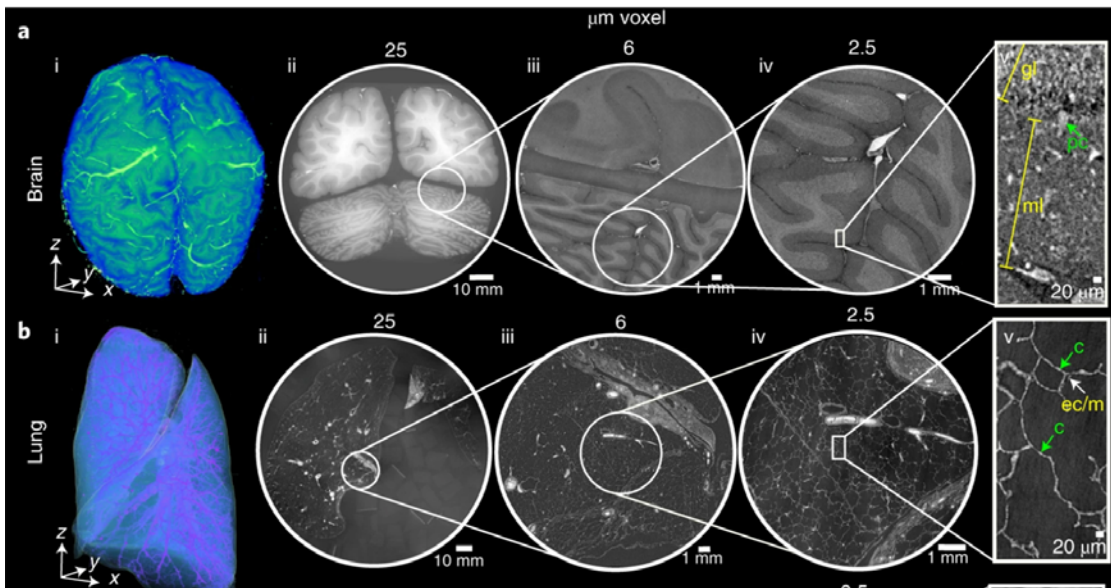
- 얻어진 결정구조를 통하여 Exportin-5가 다양한 모양의 pre-microRNA를 선택적으로 수송하는 메커니즘을 설명할 수 있었음

실험 내용	 1.1.2 회절실험 이후 단백질구조 획득과정 e) 단결정을 이용한 회절실험을 통하여 얻어진 회절 이미지 f) 회절 데이터 획득 후에 위상정보를 주입하면 얻어지는 결정구조의 전자밀도 g) 전자 밀도에 맞게 아미노산 모델을 넣어서 모델링을 통한 단백질-약물 복합체 모델 구조획득
응용 분야	X-선 결정학을 이용한 단결정구조해석 분야는 지금까지 26개의 노벨상이 수여되었으며, 의학연구와 밀접한 관련이 있는 단백질결정학에만도 12개의 노벨상이 수여되었 을 만큼 기초학문분야와 응용분야에 아주 큰 업적을 남겼음 ① 기초연구 분야 - 1953년에 얻어진 DNA 2중나선구조에 의해서, 유전정보가 어떻게 보존되고 필요시 2중나선구조가 풀려서 복제되는 등의 우리의 생명현상을 유지하는 현상에 대한 구체적인 이해가 가능하게 되어서 2003년에 세계적 권위의 네이처지는 최근 50년동안 발견된 가장 위대한 과학적 업적으로 평가하고 있음 - 리보솜의 결정구조해석을 통하여 단백질 제조공장인 리보솜에서 단백질이 만들어지는 과정을 원자수준에서 정확히 알게 되었고 지금까지 알려졌던 대부분의 실험결과들을 설명할 수 있었음 ① 응용연구 분야 - 단백질 X-선 구조해석을 통하여 신약개발에 응용하는 기법은 오래전부터 신약개발의 주요기법중 하나로서 평가되고 있음 - Gleevec 등 많은 신약들이 단백질 구조기반 기술에 의해서 개발되었음 - 최근에는 작은 화합물조각을 이용한 선도화합물을 발굴하는 기법(Fragment-based Lead Discovery ; FBLD)이 각광받고 있으며, 이 기법을 이용하여 특허성이 높은 새로운 구조의 화합물을 후보물질로 발굴할 수 있는 확률을 높이고 있음  1.1.3 단백질 구조연구 i) DNA 2중나선구조(1953년) j)리보솜구조 k)단백질-약물복합체 l) 포항가속기의 FBLD 실험실
출처	실험 논문 : .Okada et al., Science 27, 326 (2009) 1275-1279

● II - 2. 세포수준까지 보이는 완전한 인체장기의 영상화

성과 요약

- 방사광을 이용하여 인간 사체 장기(뇌, 폐, 심장, 신장, 비장) 5종을 손상시키지 않은 상태에서 3차원적으로 전체 장기를 세포수준까지 온전하게 고해상도로 영상화하는데 성공하였음
- ESRF의 차세대 방사광 Extremely Brilliant Source(EBS)에서 계층적 위상대비 단층촬영(HiP-CT)를 개발하여 인간 사체에서 나온 장기 5종에 대해서 장기전체를 모든 위치에서 비파괴적으로 3차원 스캔하는데 성공하였음
- 각 장기에 대해 고해상도에서 구조적인 정보를 얻을 수 있었고 기관의 기능 단위정보 및 개별 특수세포를 식별할 수 있었음



1.2.1 (a)뇌와 (b)폐의 HiP-CT 이미지

각 장기의 경우, 픽셀당 25 μ m의 스캔을 사용하여 전체 장기의 3D 렌더링. 이후의 2D 슬라이스(ii-iv)는 이전 스캔된 부분의 고해상도 이미지를 보여줌. 제일 오른쪽의 직사각형 박스는 가장 높은 해상도 이미지로 뇌의 분자층, 과립세포층, Purkinje세포 및 폐의 모세혈관, 상피세포 등의 구조적 특징을 나타냄

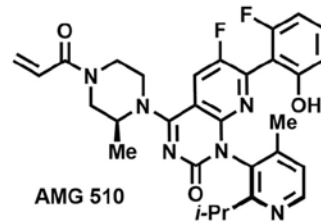
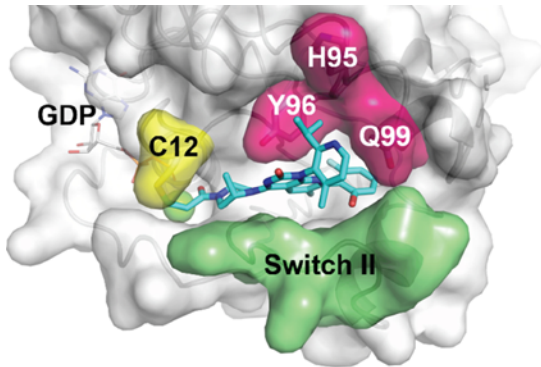
이용 기술	연관 빔라인
X-ray imaging: Hierarchical Phase-Contrast Tomography (HiP-CT)	실험 빔라인 : ESRF-EBS BM05 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #9
실험 내용	① 주요논점 • 손상되지 않은 인간의 장기 전체에 대한 단일세포수준의 초고해상도를 가지는 3차원 이미지 정보는 기존 기술(Light-sheet microscopy, MRI 등)로는 데이터 획득시간이 많이 소요되어 살아있는 세포데이터를 얻을 수 없었음 • 방사광 X-ray tomography기법은 X-선의 큰 투과력덕분에 다양한 깊이의 영상화에 적합하여 고해상도 세포이미지 정보를 얻는데 최적의 방법 ② HiP-CT 실험 - 장기를 고정 및 부분적 탈수 후에 스캐닝을 위해 물리적 안정화 - HiP-CT를 계층적 수행, 전체 장기에 대해 픽셀당 25μm로 수행후 픽셀당 6.5μm, 픽셀당 1.3-2.5μm로 VOI 수행. 스캐닝 시간은 픽셀당 25μm에서 전체 뇌의 경우 약 16시간, 픽셀당 25μm에서 전체 신장의 경우 3.5시간 소요됨

	1.2.2 비파괴 기관에서 세포 수준까지 다중 스케일 3D 이미징 HiP-CT 파이프라인 〈실험결과〉 - 방사광 실험으로 얻어진 고해상도 이미지를 통하여 각 기관의 기능단위의 구조를 식별하고 특수 세포를 관찰할 수 있었음 - 뇌구조에서 소뇌층이 관찰되었고 분자세포층과 과립세포층사이에 여러개의 Purkinje 세포가 관찰되었음 - 폐 말단 기관지에서 폐포와 주변의 폐포세포를 볼 수 있었음 - SARS-CoV-2에 감염된 폐를 조사하여 정상적인 폐와의 구조적인 변화를 조사하여 폐 실질의 공동화, 혈전으로 인한 폐포 폐쇄, 인접한 폐포 사이의 중격 비후 및 인접한 세포 침윤, 혈액 모세관 폐쇄 등 병리현상을 관찰함 a (i), COVID-19 관련 ARDS로 사망한 환자의 상좌 폐엽을 폭셀당 25μm로 HiP-CT 스캔하여 3D 재구성 a (ii), 폭셀당 25μm에서 폐 주변부에서 고강도 영역이 관찰(노란색 점선은 2차 폐소엽) a (iii), 폭셀당 6.5μm에서 폐 실질의 이질성에는 (1) 확장된 폐포 덕트, 폐포 조직의 확산적 손실, (2) 부종이 있는 잘 보존된 폐포 구조가 포함 a (iv), 폐포폐쇄 및 폐포중격의 간질성 비후관찰 b 실질 약화된 두 개의 인접 폐소엽의 3D 재구성 c 비감염 대조군 폐와 SARS-CoV-2 감염된 폐 (아래)의 3D 재구성 d (i-iii), 각각 대조군, COVID S 군 및 COVID C의 고해상도(폭셀당 2.5μm)로 3D 재구성. 복제된 볼륨은 COVID-19 폐의 공기 공간-조직 인터페이스에 대한 시각적 표현을 나타냄. 공기 공간의 폭셀과 조직의 폭셀 사이의 거리가 짧을 수록 파란색으로 표시되고 거리가 길수록 노란색으로 표시
응용 분야	- 비파괴적인 방법으로 해상도가 다른 위치에서 얻어진 이질적인 이미지를 서로 쉽게 정렬, 합성하는 데이터 시각화 기법을 적용할 수 있음 - 인간장기의 계층구조를 맵핑하는 것은 생물학분야의 주요 화두로서 이 분야에 HiP-CT 기법이 적극적으로 활용될 수 있음 - HiP-CT 기법은 의학분야에서 조직병리학적, 생리학적 적용 등 폭넓은 적용이 가능
출처	실험 논문 : Walsh, C.L., Tafforeau, P., Wagner, W.L. et al. Nat Methods 18, 1532-1541 (2021)

● II - 3. 고탄압 억제제 Sotorasib의 개발 - 조각화합물 라이브러리를 이용한 선도 화합물 도출 (Fragment-based Lead Discovery)

성과 요약

- 방사광을 이용한 “조각화합물 기반 구조연구” (Fragment-based Lead Discovery; FBLD)를 실시하여 KRAS 단백질에 공유결합하여 억제효과를 나타내는 Sotorasib가 개발되었음
- KRAS^{G12C} 단백질에 조각화합물이 결합 가능하다는 것을 발견한지 5년 이내에 임상시험에 올렸을 정도로 빠른 개발속도를 보였다는 것은 FBLD 기술의 효율성을 입증하는 좋은 예로서 인정되고 있음



AMG 510

p-ERK IC₅₀ (2 h): 68 nM
 KRAS^{G12C} K_{inact}/K_i: 9,900 M⁻¹s⁻¹
 MIA PaCa-2 T2 xenograft: 86% TGI (10 mg/kg),
 34% regression (30 mg/kg)

1.3.1 항암제 Sotorasib(하늘색)가 KRAS^{G12C} 단백질(회색,노랑, 핑크)에 결합된 모습.

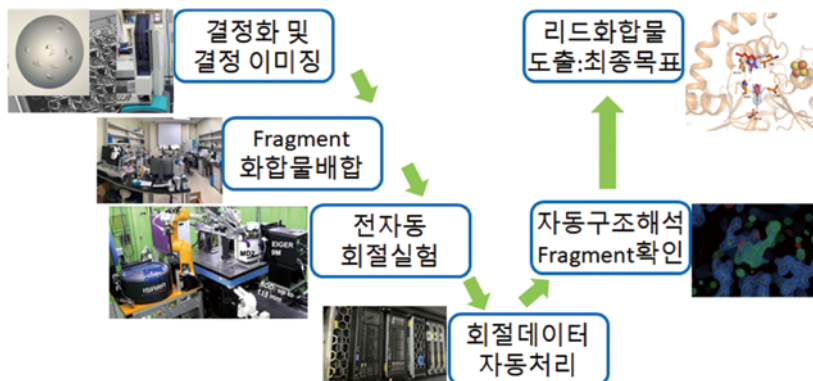
이용 기술	연관 빔라인
X-ray Crystallograph	실험 빔라인 : ALS 5.0.2 연관 빔라인 : PLS-II 5C, 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #8

① 주요논점

- 신약개발과정에서 우수한 선도 화합물을 확보하는 것은 신약개발의 성패를 좌우할 정도의 큰 요소로서 중요성이 부각되고 있음
- 방사광기반 FBLD 기술은 서구 제약기업 대비 연구비가 적은 국내 제약기업의 효율적인 선도물질 도출을 이끌 기술로서 적극적인 보급이 필요함

② FBLD 실험

실험
내용



<시료준비>:

- 단백질 결정화를 통하여 결정화 조건을 확립하고, 최적화된 결정화 조건에서 결정화를 실시하여 결정을 1000 ~ 2000 조건(drop) 준비
- 1000~2000개의 분자량 200Da 전후인 조각화합물 라이브러리 (Fragment library)를 미리 만들어 둔 결정화 drop에 각각 30분~2시간정도 Soaking(부동액포함)
- 위에서 조각화합물을 Soaking시킨 단백질 결정을 액체질소로 얼려서 방사광실험용 로봇용 Puck에 보관하여 회절실험 준비 완료

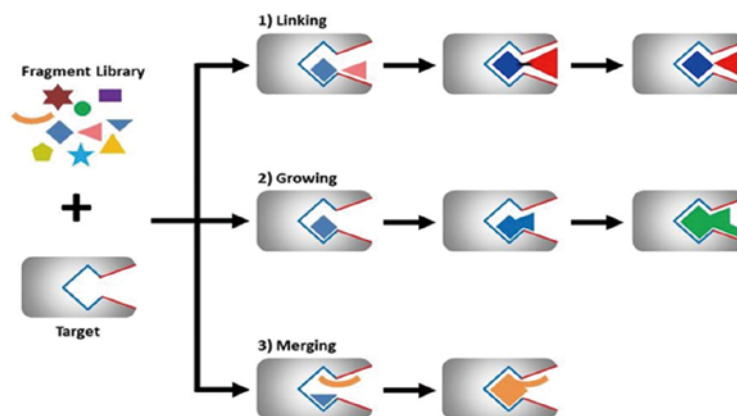
실험
내용

〈회절실험과 구조해석〉:

- 전자동 모드로 회절실험을 실시함. 포항의 경우 1일 최대 결정 500개 정도의 회절 실험이 가능함
- 회절실험 이후의 회절데이터 처리 및 구조해석까지 전자동으로 진행됨

〈방사광실험 이후의 과정〉:

- 얻어진 조각화합물 결합정보를 활용하여 보다 강하게 단백질을 억제할 수 있는 화합물을 도출하기 위한 과정이 필요함
- 구체적으로는 아래의 그림처럼 얻어진 조각들을 Linking, Growing, Merging 등의 방법으로 새로운 화합물을 설계하고 이를 합성하여 약효를 검증함이 필요함



- 새로운 화합물설계-구조연구-약효평가 세가지의 사이클을 반복하면서 물성이 좋고 약효가 뛰어난 선도물질을 도출함

응용
분야

- 현재 5종의 약물이 FBLD 기법에 의해서 약물개발에 성공하였음 (아래 표)
- FBLD 기법은 특허성이 있는 유효화합물을 확보하는 것이 어려운 상황에서 신규구조의 유효화합물을 도출할 수 있는 확률이 높은 방법임

Drug Details	Protein Target	Approval Year	Drug Structure
Vemurafenib <i>Zelboraf</i>	BRAF	2011	
Venetoclax <i>Venclexta, Venclyxto</i>	Bcl-2	2016	
Erdafitinib <i>Balversa</i>	FGFR	2019	
Pexidartinib <i>Turalio</i>	CSF1R/ cKit	2019	
Sotorasib <i>Lumakras</i>	KRAS G12C	2021	

1.3.3 FBLD 기법으로 개발된 대표적인 약물 예

출처

실험 논문: Chessari G, Grainger R, Holvey RS, Ludlow RF, Mortenson PN, Rees DC., Chem Sci. (2021) 12, 36, 11976-11985.

● II - 4. SAXS를 이용한 단백질의 용액 속 4차구조의 확인

성과 요약

- 소각 X-선 산란(SAXS)은 실제상태와 가까운 용액 속 단백질의 올리고머 상태와 4차 구조를 결정 하는데 유용함
- SAXS 데이터가 여러 단백질 농도에서 얻어지는 경우, 결과를 분석하여 단백질분자의 용액속 동적 평형에 대한 정보를 제공함

이용 기술	연관 빔라인
Small angle X-ray Scattering (SAXS)	실험 빔라인 : SPring-8 BL45XU 연관 빔라인 : PLS-II 3C 4C 6D 9A, 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #6

실험 내용

① 주요논점

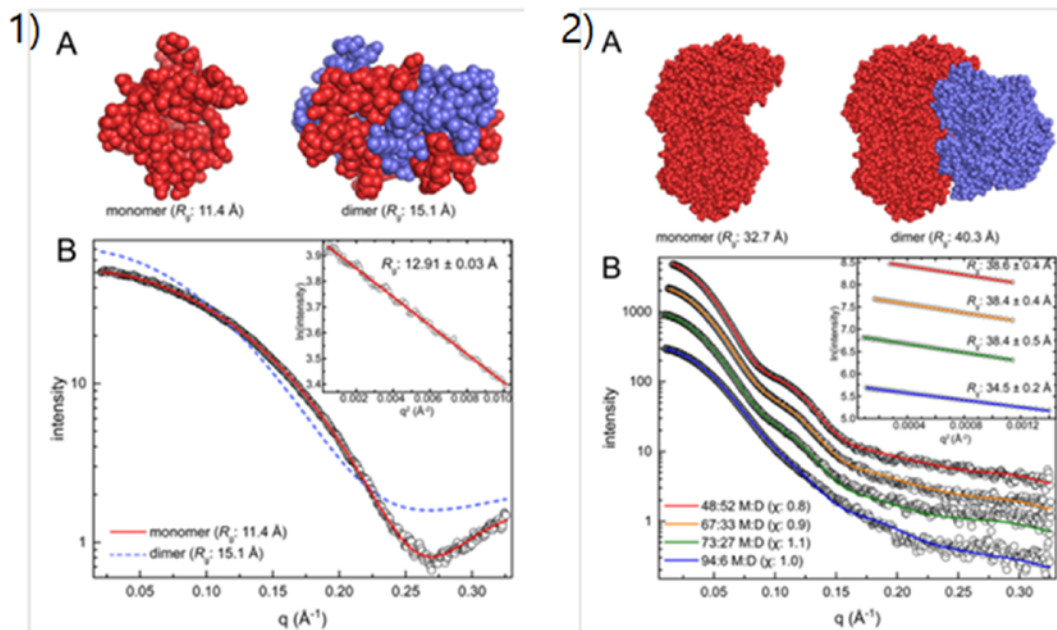
- 단백질의 결정구조는 packing에 의해 단백질 사이에 접촉이 일어남에 따라서 생체내 용액속 구조와는 다른 형태를 가질 수 있음. 이에 반해 소각산란기법은 용액속의 구조 이므로 자연상태와 유사한 구조를 보여줌으로써 그 가치는 높이 평가됨

② 실험

〈시료준비 및 구조해석〉:

실험 및 결과해석의 순서는 아래와 같이 진행됨

- 순수 정제된 단백질 용액을 준비하여 SAXS 빔에서 산란되는 데이터를 측정
- 용액내 단백질의 분자량(M_r) 회전반경(R_g)의 결정
- 프로그램 계산에 의한 단백질의 4차구조 결정



1.4.1 실제 응용사례 2가지

- 1) pHL p7 단백질의 용액속 구조를 알기위해 SAXS 실험결과 얻은 곡선(작은 원)은 단량체의 이론적 계산결과(붉은색 실선)과 정확히 일치함 (단량체만 존재함)
- 2) Proline UA 단백질은 용액속에서 단량체와 이량체가 공존하면서 평형을 이루고 있음이 밝혀짐

응용 분야	단백질의 회합에 따른 단백질 기능 해석 및 단백질 4차구조 해석 분야에 유용함
출처	실험 논문 : Korasick D., Tanner J.J., Protein Sci. (2018) 27, 4, 814-824.

● II - 5. 방사광을 이용한 피부를 보호하는 바디워시 제품개발

성과 요약

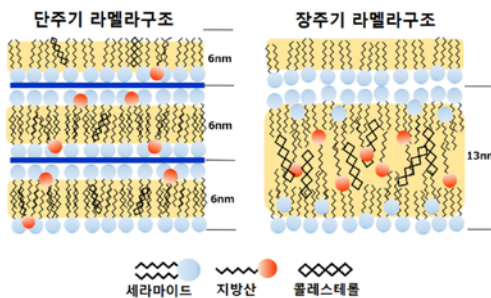
- 피부에 사용되는 계면활성제(세제)가 각질층의 라멜라구조에 미치는 영향을 정확히 측정할 수 있는 방사광 기법(소각산란)을 개발하였음
- 이 기법을 이용하여 피부 수분과 피부자극을 보호하는 역할을 하는 각질층의 라멜라구조를 파괴 하지 않고 세정효과를 낼 수 있는 바디워시 제품 개발에 성공하였음

이용 기술	연관 빔라인
Small angle X-ray Scattering (SAXS)	실험 빔라인 : SPring-8 BL19B2 연관 빔라인 : PLS-II 3C 4C 6D 9A, 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #1, #6

실험 내용

① 주요논점

- 피부를 보호하는 각질층은 세포간극에 라멜라구조가 존재하는 것으로 알려져 있는데, 샤워시 사용되는 바디워시 제품에 의해서 파괴되는 라멜라 구조를 방사광에서 측정하는 것이 쉽지 않아서 새로운 방사광 측정장치와 최적의 조건 설정이 필요하였음



1.5.1 피부의 2가지 라멜라구조

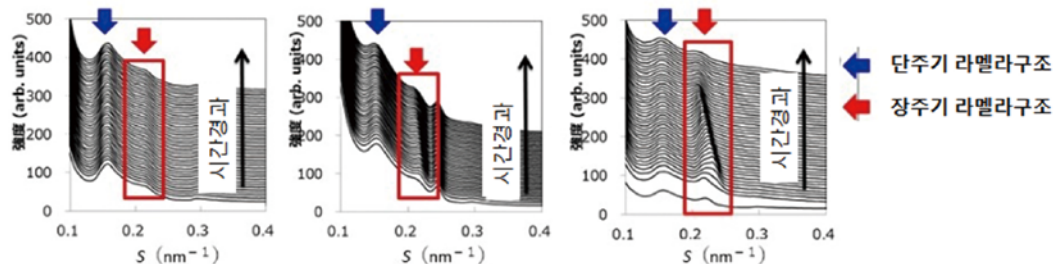
단주기와 장주기의 2가지 라멜라 구조는 구성성분 측면에서는 동일하나, 단주기 라멜라 구조는 구조사이에 물층을 포함하고 있으나 장주기 라멜라구조는 층사이에 물층이 없으며 주기가 2배 이상임

② 실험

- 본 실험을 위하여 작은 시료를 지지하고 그 주위를 용액으로 채울 수 있는 방사광 실험용 시료홀더(용액셀)의 제작이 필요하였음
- $S = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 에서 최적의 측정조건 설정
3차반사 회절피크를 해석에 이용 (1차반사는 장주기 라멜라구조정보를 포함하지 않고 2차반사는 두가지 라멜라구조정보가 겹쳐서 활용불가)

〈실험결과〉:

- 3가지 시료(물, 1% SDS, 10% SDS) 조건에서 측정시 단주기와 장주기에서의 라멜라 구조변화를 확인할 수 있었고 단주기 라멜라구조는 변화가 없으나 장주기 라멜라구조에 영향을 미치는 것을 확인하였음
- 장주기 라멜라구조는 SDS에 구조변화가 확인되며 그 정도는 농도 의존적이었음



응용 분야

- 피부과학적 연구
- 다양한 스킨케어 기능성 화장품 및 세제 개발

출처

- 홈페이지 : <https://www.jasri.jp/business/gijutsusienn/Industrial/in041.html>

● II - 6. 방사광 조사에 의한 국화 꽃잎의 색깔 변화 유도

성과 요약

- 방사선을 이용하여 유전적 돌연변이를 유발하는 돌연변이 육종은 중이온이나 감마선 등의 방법으로 시행되었으나, 최근에는 방사광을 돌연변이 유발물질로 활용하는 연구가 활발해짐
- 방사광을 조사하여 국화 꽃의 유전자 변형을 유도하여 새로운 색을 유도해내는데 성공하였으며 방사광 조사량에 따라서 다양한 컬러패턴을 얻어내는데 성공하였음



1.6.1 방사광 조사로 얻은 국화꽃 Saga SK2와 꽃색 돌연변이체 획득

야생형 국화(A)와 방사광량 조절에 의한 돌연변이에서 나타나는 다양한 꽃색(B~J)

이용 기술	연관 빔라인
White X-ray Absorption	실험빔라인 : Kyushu Synchrotron Light Research Center BL09 연관빔라인 : PLS-II 9D, 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #9
실험 내용	① 주요논점 • 방사광은 박테리아 등의 유전자 돌연변이 유도에는 자주 쓰였지만, 본 실험에서 식물의 돌연변이 육종에 방사광을 적용하여 드물게 육종에 성공하였음 ② 실험 〈시료준비〉: SagaSK2, SagaSK3, SagaSK4, SagaSK5 등 4종의 꽃에 10-25KeV 에너지범위의 방사광을 조사한 후, 온실에서 필라이트타타와 시비토를 1:1로 섞은 흙에 심어서 생존율을 12주간 조사. 이후 자라난 새순을 온실에 이식하여 온도 13 도에서 70일간 재배하여 꽃색의 돌연변이 수를 관찰함 〈실험결과〉: 1) 꽃의 생존율과 조사량의 관계에서는 조사량 클수록 생존율이 낮음 2) 적당한 싱크로트론광 돌연변이는 11~23Gy에서 발생하였음 3) 방사광 조사량에 따라서 돌연변이를 나타내는 패턴은 식물마다 매 우 다르게 나타나서 많은 조건 탐색이 필요함
응용 분야	- 방사광을 이용한 박테리아 및 식물육종 분야 유전 돌연변이체 제작 - 다양한 식물의 돌연변이 패턴개발
출처	- 학회 발표 : Sakamoto, K., Nishi, M., Ishiji, K., Takatori, Y., & Chiwata, R. (2019). Induction of flower-colour mutation by synchrotron-light irradiation in spray chrysanthemum. Acta Horticulturae, (1237), 73-78.

Ⅲ. 신소재·기계 분야

표기	개발 제목
Ⅲ-1	고강도 강철 내부균열 관찰
Ⅲ-2	고무의 필러응집 효과 연구
Ⅲ-3	Nd-Fe-B자석구조연구
Ⅲ-4	스테인리스 용접 불꽃(Fume) 크롬 함량 연구
Ⅲ-5	플라스틱 자외선 열화 연구
Ⅲ-6	벌의 고속 날개운동 기작 연구
Ⅲ-7	종이에 쓰인 잉크의 비파괴 적외선 측정
Ⅲ-8	마이크로 부품의 가속기 활용 CT
Ⅲ-9	구리합금물질 초음파에 의한 분절연구
Ⅲ-10	차세대 자기메모리소자 연 X-선 기반 분석

● Ⅲ-1. 고강도 강철 내부균열 관찰

성과 요약

- 방사광을 이용한 CT 이미징으로 고강도 강철 내부 개재물로부터 균열이 발생하고 진행되는 모습 관찰
- 모의 실험이 아니라 실제 개재물로부터 발생한 내부 피로균열 발생 및 진전을 관찰하기 위해 손상 부분을 포함 하도록 시료를 잘라 CT 이미징 수행
→ 개재물로부터 수직균열 발생하여 개재물끼리 연결되는 모습 관찰됨

이용 기술	연관 빔라인
X-ray micro-/nano-imaging Micro-tomography	실험빔라인 : BL19B2, BL47XU CT이미징 빔라인(SPring-8) 연관빔라인 : 충북 청주 (오창) 다목적 방사광가속기 #9

실험 내용

① 주요논점

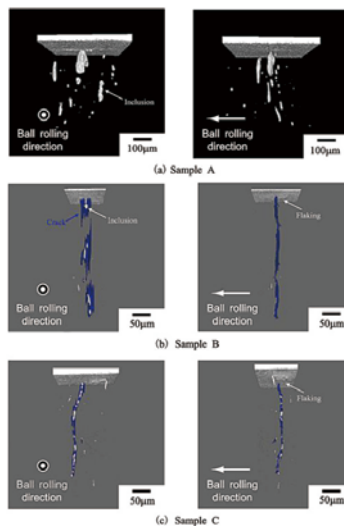
- 자동차 등 수송 기기에는 베어링, 등속 조인트, 휠 허브 등 전동접촉(Rolling contact) 부품이 많이 사용 되고 있어 사용기간이 오래될수록 전동면 아래에 존재하는 내부 개재물 주위에 조직 변화가 수반되며 균열이 발생함이 알려짐
- 대부분의 전동 피로 메카니즘 연구 보고는 개재물 치수나 개재물의 조성 등을 의도적으로 바꾼 재료로 실험해왔고 직접적 관찰에 기초한 것은 거의 없음

② 진행과정

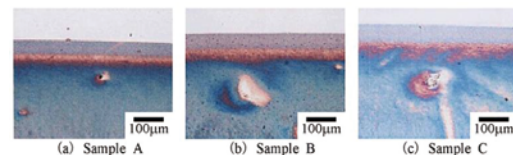
- 방사광을 이용한 CT 이미징으로 전동 피로로 인한 균열 발생·진전 거동 직접 관찰
- 전동 피로 기점이 되는 주된 개재물이 MnS가 되도록 SUJ2강으로 150 kg 잉곳 제작하여 일본 SPring-8 가속기 BL19B2 빔라인에서 micro-CT 이미징 기법 활용

③ 개선결과

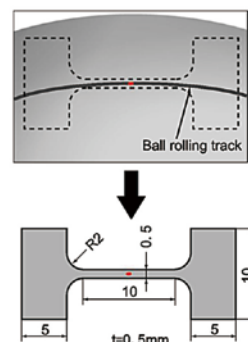
- 수직 균열 발생에 개재물이 큰 결함으로서 영향을 미치는 것 확인함
- 개재물 깊이 방향 분포 및 수직 균열의 진전 거동이 피로손상 메커니즘에 미치는 영향 확인
→ 전동피로 부품의 내구도 개선 방향접근



방사광 CT 이미징



관찰영역 광학현미경 사진



관찰시료 형상

응용 분야

베어링, 등속조인트, 휠허브 등 전동접촉 부품이 사용되는 기계 분야
강철 및 전기강판 사용되는 부품소재 분야

출처

SPring-8/SACLA 이용연구집성과
Taizo Makino et al., 2011, 2011B1955

● Ⅲ-2. 고무의 필러응집 효과 연구

성과 요약

- 고무의 점탄성 특성에 미치는 필러 분산 상태 영향 조사
- 필러 계면 미끄럼에 의한 점성으로 고무 탄성률이 감소하는 것을 방사광 가속기로 확인
- 극소각 산란 측정을 통해 고무와 필러간 결합 유무 판정하는 수법으로 이용될수 있음을 확인

이용 기술	연관 빔라인
Ultra-/Small Angle X-ray Scattering (U-SAXS) Small Angle X-ray Scattering (SAXS)	실험빔라인 : BL19B2, BL40B2 SAXS 빔라인 (SPRING-8) 연관빔라인 : 9A U-SAXS 빔라인 (포항 PLSII) 충북 청주 (오창) 다목적 방사광가속기 #6

실험 내용

① 주요논점

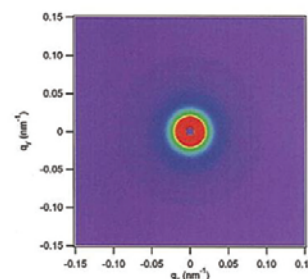
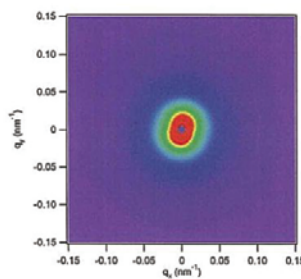
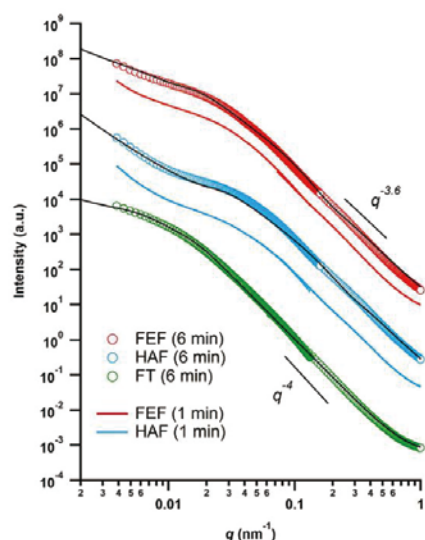
- 고무의 고성능화에 보강재(카본 블랙 등의 필러)가 필요하며, 보강재 기능 발현을 위해서는 고무와 보강 재간 계면 흡착을 견고하게 할 필요가 있음
- 자동차에 사용되는 고무의 경우, 고무에 진동이 가해졌을 때 보강재 계면의 마찰이 저감되어 변형이 작은 방진고무가 생성되어 차량 쾌적성 향상가능

② 진행과정

- 이소프렌 고무 사용, 밀폐식 혼련기로 고무에 카본블랙 필러 혼련함
- 200 um 빔사이즈로 119 keV 에너지, 5분 노광시간, PILATUS 2M 검출기 사용
- U-SAXS 패턴분석

③ 개선결과

- 방사광 활용 고무와 보강재 사이 흡착 상태 평가 가능 확인
- 고무-필러간 결합유무 판정 수법으로 이용



고무에 변형이 가해질 때 U-SAXS 패턴

카본블랙 필러 보강된 충전고무 SAXS 신호

응용 분야

고성능 고무재료 개발. 보강재 기능발현 고무 신소재 개발

출처

방사광 과학과 기술 2022 가을호 p50
Shigeaki Takamatsu and Katsuhiro Yamamoto, 2011, 2011B1950

III-3. Nd-Fe-B 자석 구조 연구

성과 요약

- 전세계적으로 가장 널리 사용되는 영구자석인 NdFeB에 Cu 를 도핑하여 소결한 자석의 자성특성 연구
- XMCD(X-ray Magnetic Circular Dichroism) 기법으로 Nd원소 자성을 추적하고 자구거동 직접관찰

이용 기술	연관 빔라인
X-ray Fluorescence (XRF) X-ray absorption spectroscopy (XAS) X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD)	실험빔라인 : BL39XU (SPRING-8) 연관빔라인 : 10A1 연 X-선 나노현미경 (포항 PLS-II) 충북 청주 (오창) 다목적 방사광가속기 #3

실험 내용

① 주요논점

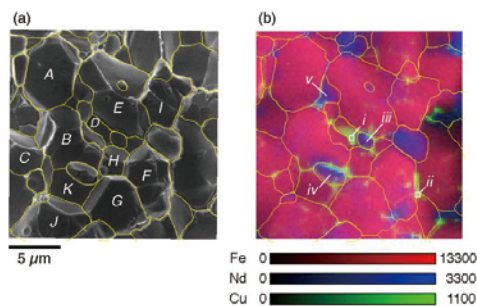
- NdFeB 자석의 결정립 등 구조특성을 제어하여 보자력 등 자성특성을 개선하려는 연구 꾸준히 진행
- 방사광 X-선 현미경 등 고급 현미경 기술을 통해 영구자석 자성특성을 구조특성과 함께 종합적으로 이해 하려는 접근법 필요

② 진행과정

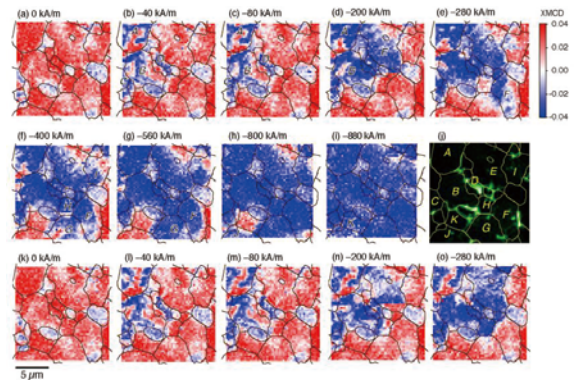
- XRF 이용 원소별 이미징 통해 SEM 이미지와 비교
- Nd 원소에 대한 XAS/XMCD 신호로부터 자성특성 측정
- 이미징 기법으로 XMCD 기반 자구 이미징 통해 도핑된 Cu 결집상태 확인

③ 개선결과

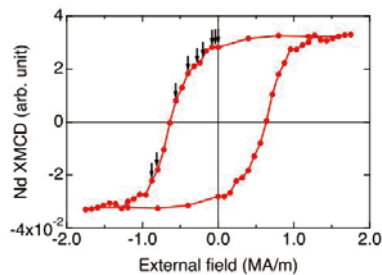
- NdFeB 영구자석의 균열표면에서 자구 거동 직접 관찰
- Cu 등 도핑물질 원소별 비균일성 직접 확인 가능 확인
- 자성물질 자구거동 등 마이크로-나노 특성 직접 관찰 통한 소재 최적화



(좌) 전자현미경, (우) 방사광 X-선 현미경 통한 원소별 이미징



X-선 현미경으로 관측된 NdFeB 자석내 미세자구 거동



XMCD 기반 자기이력곡선 측정

응용 분야

영구자석 물질, 모터 효율증대, 자기센서, 자성신소재 개발

출처

Motohiro Suzuki et al., Acta Materialia, 2016, 106, 155

● Ⅲ-4. 스테인리스 용접 불꽃(Fume) 크롬 함량 연구

성과 요약

- 스테인리스 용접 현장에서 발암성을 갖는 6가 크롬 발생 특성 연구
- XANES 기법으로 Cr원소 전자상태 직접관찰

이용 기술	연관 빔라인
X-ray absorption near edge structure (XANES)	실험빔라인 : BL01B1 (SPring-8) 연관빔라인 : 7D X-선흡수분광 (포항 PLS-II) 충북 청주 (오창) 다목적 방사광가속기 #2, #7

실험 내용

① 주요논점

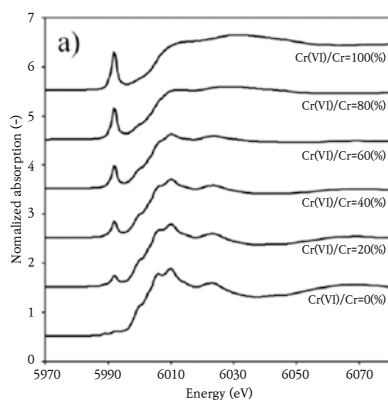
- 용접 불꽃에서 발생하는 크롬 물질중 6가 크롬이 발암성을 갖는다는 것이 알려져 있었지만 정량적인 분석은 미미했음.
- 방사광 분석을 통해 구체적으로 용접흠에 분포하는 3가 크롬과 6가 크롬의 발생비율을 관측 및 보고함

② 진행과정

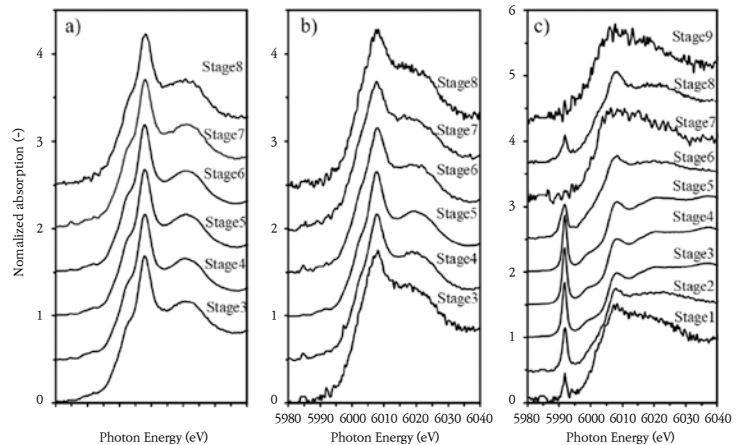
- TIG(Tungsten Inert Gas) 용접 및 피복 아크 용접 불꽃을 포집하여 전체 크롬 중 6가 크롬 함유율을 평가함
- 방사광을 이용하여 Cr K 에너지에서 XANES 스펙트럼을 취득하며 6가 크롬에 특징적인 XANES pre-edge peak를 해석함

③ 개선결과

- 각 조건별 발생하는 전체 크롬 중 6가 크롬 함유율을 구할수 있었음. TIG 용접 불꽃에서는 어느 입경에서도 6가 크롬은 검출되지 않았으나 피복 아크 용접불꽃에서는 많은 경우 6가 크롬이 검출되었음
- 0.25~4.3 μ m의 입경 범위에서 전체 크롬 중 6가 크롬 함유율이 약 68%로 2배 이상의 분포 보였음
- 이를 바탕으로 용접조건 등을 조절할 수 있는 정량적 근거를 확보하였음



Cr 6가 함유별 XANES 데이터 예시



Cr K edge XANES 용접 조건별 변화 예시

응용 분야

용접기술, 유해물질 발생분석 및 제어

출처

SPring-8/SACLA 이용연구집성과
Yasuto Matsui et al., 2021 (DOI: 10.18957//rr.9.1.36)

● Ⅲ-5. 플라스틱 자외선 열화 연구

성과 요약

- 폴리프로필렌(Polypropylene)의 자외선에 의한 열화 특성 연구
- SAXS/WAXS 기법으로 UV 조사에 의한 플라스틱 열화 분석

이용 기술	연관 빔라인
Small Angle X-ray Scattering (SAXS) Wide angle X-ray scattering (WAXS)	실험빔라인 : BL19B2 (SPRing-8) 연관빔라인 : 3C,4C,9A X-선 소각산란 (포항 PLS-II) 충북 청주 (오창) 다목적 방사광가속기 #6

실험 내용

① 주요논점

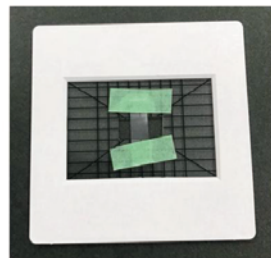
- 폴리프로필렌(Polypropylene)이나 폴리스타이렌(Polystyren)등의 플라스틱이 다양한 환경에서 어떻게 열화되는지는 마이크로플라스틱관련 환경이슈와 관계된 매우 중요한 연구주제임
- 시료표면을 0.5mm를 깎은 후 X-선 산란실험을 수행하여 0.2mm 이내의 표층에서 소각 및 광각 X-선 산란실험 수행하여 자외선 조사시간에 따른 변화 관측함

② 진행과정

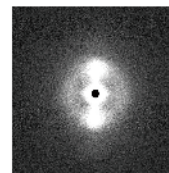
- PP는 $(C_3H_6)_n$ 으로 표시되며 다양한 성형가공이 가능한 재료임. 사출성형으로 배향된 구조를 갖는 PP 에 대해 0 - 300시간 자외선을 조사하여 SAXS/WAXS 실험 진행함.
- SAXS (18 keV, 카메라길이 2m), WAXS (30 keV, 카메라길이 0.77m)에서 수행함

③ 개선결과

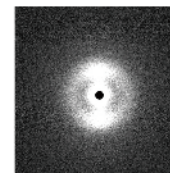
- 자외선 조사에 의해 플라스틱 사출배향성이 약해지는 경향 발견되었으나 결정구조 자체는 자외선 조사에 직접적인 영향받지 않음을 확인. 자외선 조사시간에 완전히 비례하는 열화특성이 관측되지는 않았으며 더 많은 시료에 대해서 조사 필요함.



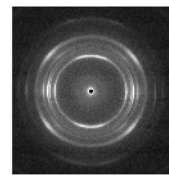
PP(Polypropylene) 시료



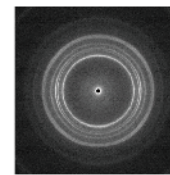
(a) SAXS_0h_2



(c) SAXS_0h_3

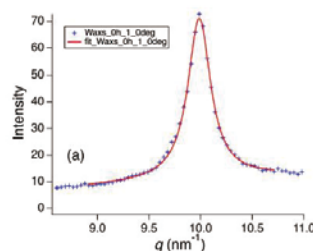


(b) WAXS_0h_2

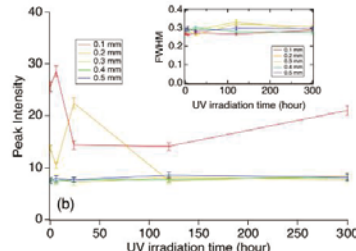


(d) WAXS_0h_3

SAXS/WAXS 측정 데이터 예시



(좌) WAXS 신호 푸리에분석, (우) UV 조사시간별 플라스틱 열화관측



응용 분야

플라스틱 소재기술, 광열화 분석, 구조변화 분석

출처

SPRing-8/SACLA 이용연구집성과
Akinori Hoshikawa and Hidemaru Sootome, 2024 (DOI 10.18957/rr.12.3.151)

● Ⅲ-6. 벌의 고속 날개운동 기작 연구

성과 요약

- 벌을 날게 해주는 근육운동을 초고속 X-선 이미징 분석을 통해 직접 관찰하였음
- 근육내 단백질 동역학을 함께 분석하여 벌의 근본적 비행 메커니즘을 연구함

이용 기술	연관 빔라인
Imaging	실험빔라인 : BL40XU (SPring-8) 연관빔라인 : 6C 바이오메디칼 영상 (포항 PLS-II) 충북 청주 (오창) 다목적 방사광가속기 #9
실험 내용	① 주요논점 • 곤충의 흉부에 강력한 X-선을 조사하고 초당 5000프레임 고속 X-선 영상을 기록하여 곤충의 빠른 날개짓을 만드는 근육의 분자 메커니즘 규명 • 고휘도 이미징 빔라인에서 초당 120회 정도로 운동하는 벌의 날개를 관측하며 단백질의 움직임 및 근육의 길이/수축 등의 시간별 변화 추정하였음 ② 진행과정 • 날개 운동근육이 접치는 곳에 X-선을 집중조사하여 근육들의 회절상을 동시 기록함 • 근육 수축단백질인 미오틴이 또 다른 수축 단백질인 액틴에 결합한 채 비틀리는 것을 직접 관찰함 ③ 개선결과 • 곤충 근육운동에 대한 이해를 바탕으로 척추동물의 골격근이나 심근에 대한 이해를 확장할 수 있음 • 로봇에 응용가능한 제어 및 액추에이터 메커니즘 제공 X-선 실험 셋업 벌의 DLM/DVM 근육 교차점에 X-선 조사 A sarcomere length B 벌 날개짓에 따른 근육 단백질들의 시간별 변화
응용 분야	생체모방, 골격근/심근 관련 의과학, 로봇틱스
출처	H. Iwamoto and N. Yagi, Science 341, 1243 (2013)

● Ⅲ-7. 종이에 써진 잉크의 비파괴 적외선 측정

성과 요약

- 비파괴/고속/직접 분광분석 통한 종이에 남겨진 잉크 분석
- 방사광 IR 분광기법 기반 폭넓은 분석분야 응용 가능

이용 기술	연관 빔라인
Infrared spectroscopy (IR) Fourier Transform Infrared (FTIR)	실험빔라인 : BL1.4.3 (ALS), BL43IR (Spring-8) 연관빔라인 : IR-THz (포항 PLS-II)

실험 내용

① 주요논점

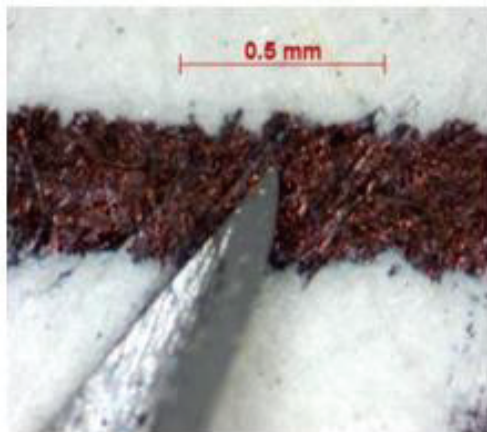
- 문서에 기재된 잉크정보로부터 필기구의 메이커명, 제품명을 추정하는 시도는 다양한 크로마토그래피 기술로 접근되어 왔으나 최근에는 파괴를 수반하지 않는 비파괴 분광분석 수요가 증가하고 있음
- 방사광 가속기 기반 적외선 분광기법으로 잉크성분 고감도/고정밀 분석 가능

② 진행과정

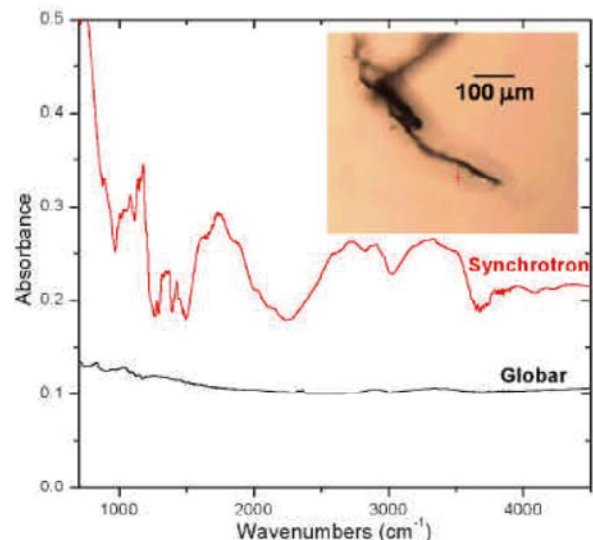
- 전세계 필기구 회사의 유성/젤/수성/에멀전 펜의 흑색/적색/녹색 등 다양한 컬러 잉크에 대해 IR 분광분석 진행
- 일반적 복사지에 필기를 하고 BaF₂ 판으로 이동시켜 적외선 투과 분광 측정 진행함

③ 개선결과

- 적외선 분광법과 방사광 X-선 형광(XRF: X-Ray Fluorescence) 분석을 병행하여 보다 확실한 식별 가능



종이에 필기된 잉크 사진



방사광 적외선 분광신호(Synchrotron)의 일반적 적외선 분광법(Globar) 대비 우수한 감도 예시

응용 분야

고고학, 포렌식, 과학수사

출처

T. J. Wilkinson et al., Applied Spectroscopy (2002), DOI : 10.1366/000370202760076875

● Ⅲ-8. 마이크로 부품의 가속기 활용 CT

성과 요약

- 마이크로 기계 부품에 대한 CT(Computed Tomography) 촬영
- 강철, ZrO₂ 등 다양한 물질로 제작된 마이크로 기어 부품에 대한 CT 촬영 및 분석

이용 기술	연관 빔라인
Imaging Computed Tomography(CT)	실험빔라인 : BAMLine (BESSY) 연관빔라인 : 충북 청주 (오창) 다목적 방사광가속기 #9

실험 내용

① 주요논점

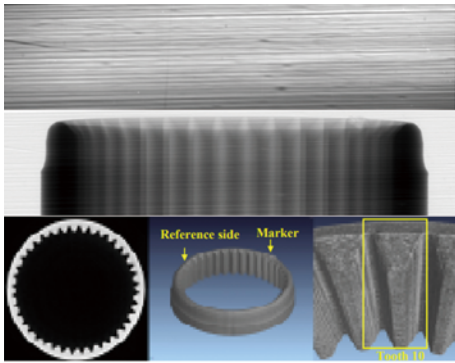
- 가속기 기반 X-선 CT는 마이크로부품의 내부 구조의 좌표측정이 가능하며 이를 소재 원소별로 구분할 수 있음
- 밀리미터/마이크로미터 부품에 대해 측정 진행하여 향후 품질보증 분야에서 CT가 사용될 수 있는 가능성 탐색하였음

② 진행과정

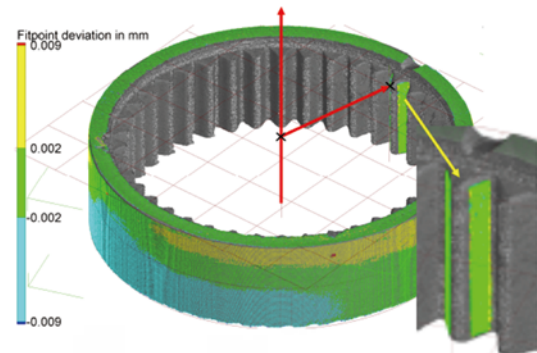
- 60 - 100 keV 에너지 영역, 고분해능 영상화가 가능한 BESSY BAM 빔라인에서 실험 수행
- Projection 영상들을 조합하여 일반적 복사지에 필기를 하고 BaF₂ 판으로 이동시켜 적외선 투과 분광 측정 진행함

③ 개선결과

- 방사광가속기 기반 X-선 CT 폭넓은 활용가능성 확인함. 기계부품상의 그리스, 오일, 먼지 등까지 분석 가능하며 표준데이터와 비교 가능.



가속기 X-선 기반 CT 촬영 예시



마이크로기어 Computed tomography 예시

0.020
0.016
0.012
0.008
0.004
0.000
-0.004
-0.008
-0.012
-0.016
-0.020

마이크로기어 제작방법에 따른 CT 측정값변화 예시

응용 분야

기계, 정밀공학, 메카트로닉스

출처

K. Ehrig et al., AIP Conference Proceeding 1221, 164 (2010), DOI : 10.1063/1.3399244

● Ⅲ-9. 구리합금물질 초음파에 의한 분절 연구

성과 요약

- 고속 싱크로트론 X-선 이미징을 사용하여 초음파에 의한 Cu 합금의 미세구조 파편화 실시간 관찰
- 초음파 용융 가공 최적화 전략 개발에 귀중한 4D 정보 제공

이용 기술	연관 빔라인
Imaging Tomographic Microscopy	실험빔라인 : X02DA : TOMCAT 빔라인 (SLS) 연관빔라인 : 충북 청주 (오창) 다목적 방사광가속기 #9

① 주요논점

- 초음파 용융가공 (Ultrasonic melt processing)은 액체금속을 미세구조를 가지며 응고되도록 하는데 이 과정은 다양한 합금 물질군에 적용될 수 있는 비교적 보편적 방법으로 추가 화학물질이 필요치 않은 친환경적 제작방법임
- 초음파 용융가공시 Al-Cu 합금에 대해 가속기를 활용하여 고속 X-선 특성분석 진행

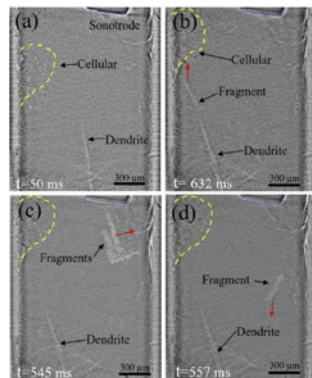
② 진행과정

- 진동진폭이 29 μm 인 30kHz 초음파를 합금 용융물에 적용하여 ~0.3m/s의 강한 소용돌이 생성
- 열적 원인으로 재용융 및 미세구조 파편화가 발생하며 이를 실시간으로 분석함

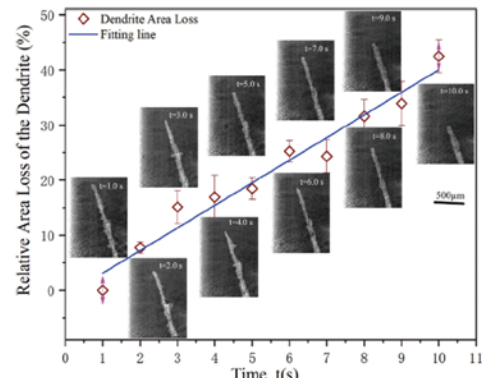
③ 개선결과

- 음향파 발생이 구리합금 재용융화 및 파편화에 중요한 역할을 함을 발견함
- 시간별 3D 정보로부터 결정구조는 초음파에 의해 변화하지 않음을 확인

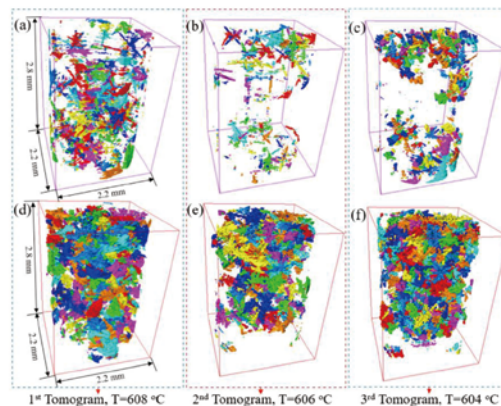
실험 내용



Cu-Al 합금 영상화



초음파에 의한 파편화 시간별 관측



Al-Cu 합금의 시 온도별 분포변화 영상화

응용 분야

소재합성, 미세구조 분석, 초음파 가공

출처

Z. Zhang et al., Acta Materialia 209, 116796 (2021)

● 표-10. 차세대 자기메모리소재 연 X-선 기반 분석

성과 요약	
- 차세대 자기메모리 소재 방사광 X-선 기반 스위칭 특성 분석 - 메모리 스위칭 비대칭성 및 산소이온 전압 구동운동 등 관찰	
이용 기술	연관 빔라인
X-ray absorption spectroscopy (XAS) X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD)	실험빔라인 : BL11A (NSRRC, Taiwan) 연관빔라인 : 10A1 연 X-선 나노현미경 (포항 PLS-II) 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #3
실험 내용	① 주요논점 - 차세대 자기메모리(MRAM : Magnetic Random Access Memory) 소자인 MTJ(Magnetic Tunnel Junction) 소자의 CoFeB 자성물질층 Fe, Co, O 원소별 흡수분광 분석 - MTJ MRAM cell 자기메모리 스위칭 안정성 확인
	② 진행과정 - 연 X-선 기반으로 원소별 및 전자에너지별 흡수분광 분석을 통해 각 자기메모리 cell의 자성상태를 철저히 규명함 - 전자 에너지 밴드 특성에 따른 자기메모리 동작 특성 확인
	③ 개선결과 - 이웃하는 MgO 층의 영향 및 소자열화 기여도 정량적 분석 - 산소에 의한 산화효과 분석
응용 분야	차세대 메모리 소재 및 소자, 자기센서, 양자기술
출처	A. K. Ramesh et al., ACS Applied Electronic Materials 3, 4047 (2021)

IV. 에너지·화학 분야

표기	개발 제목
IV-1	방사광가속기 고도분석 및 기계 학습을 이용한 이차전지 양극재 성능 최적화
IV-2	상업용 파우치 셀의 성능 최적화
IV-3	이차전지 양극재의 합성조건 최적화
IV-4	이차전지 양극재의 고속 충·방전 연구
IV-5	방사광가속기 고도분석 및 기계 학습을 이용한 전기화학 반응 예측 모형 개발
IV-6	전기화학 촉매의 성능향상
IV-7	전자담배에 사용되는 리튬 이차전지의 재사용 가능성과 안전성 연구

● IV-1. 방사광가속기 고도분석 및 기계 학습을 이용한 이차전지 양극재 성능 최적화

성과 요약

- 이 연구는 이차전지의 양극재 입자 네트워크의 전기화학적 동역학을 이해하기 위해 경 X-선 위상차 홀로토포그래피(hard X-ray phase contrast holotomography)를 이용한 실험을 수행함.
- 연구 결과, 초기 충·방전 동안 입자 간의 비균일 전기화학 양태가 나타났으나, 반복적인 충·방전 후 균일한 전기화학 반응으로 전환되는 것을 발견함.
- 기계 학습으로 양극재의 구조적, 화학적, 형태학적 특성과 전기화학적 열화 사이의 상관관계를 모형화하여, 이차전지의 전기화학적 성능과 기계적 내구성을 최적화하기 위한 설계 원칙을 제시

이용 기술	연관 빔라인
X-ray phase contrast holotomography	실험 빔라인 : ESRF ID16A-NI, SSRL 6-2C 연관 빔라인 : PLS-II 7C

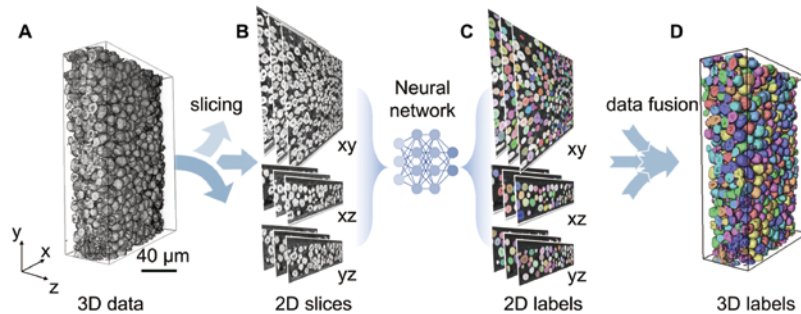
실험 내용

① 주요논점

- **복합 양극의 중요성** : 리튬 이차전지의 성능은 복합 양극의 전자 및 이온 전도성 특성에 의해 크게 좌우됨.
- **입자 미세 구조** : 양극재 입자의 크기, 모양, 배치 등 미세 구조적 특성은 전기화학적 활동과 기계적 손상에 영향을 끼침.
- **동기화 기구** : 양극재 입자 네트워크의 초기 비균일 전기화학 반응이 반복적인 충·방전을 통해 어떻게 균일화되는지 설명.

② 진행과정

- **시료 준비** : 다양한 상태에서 다층 NMC($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) 양극재 입자가 포함된 두꺼운 복합 양극을 준비.
- **충·방전** : 표준 동전형 이차전지를 빠른 속도(5C)로 10회 및 50회 충·방전.
[5C: 이차전지를 1/5시간(=12분) 이내에 완전히 충전 또는 방전하는 속도. 예를 들어, 용량이 1,000mAh인 이차전지를 12분 이내에 충전하려면 5,000mA(5A)의 전류가 필요함.]



[그림 1]. 양극재 입자 식별 방법. (A) 3차원 데이터를 잘라 세 개의 단면 생성. (B-C) 각 이차원 단면에 위치하는 입자의 위치는 형태학적 정보를 반영한 신경망으로 예측. (D) 다른 단면에서 결정된 입자 위치를 결합하여 최종 3차원 입자 위치를 확보.

- **시각화** : 나노미터 수준의 공간 분해능을 제공하는 경 X-선 위상차 홀로토포그래피를 사용하여 양극의 3차원 시각화를 수행. 이를 통해 다양한 열화 패턴을 분석함.
- **양극재 입자의 식별 및 분석** : 신경망(neural network) 기반의 기계 학습을 사용하여 입자의 열화 정도를 식별하고 통계적으로 분석함. 과정에서 대각 데이터 융합 접근법(diagonal data fusion approach)을 개발하여 분석의 정확성과 효율성을 높임 [그림 1].

③ 결과

- **비균일 전기화학 반응** : 초기 충·방전 동안 NMC 입자는 비동기적으로 작동하여 일부 입자는 더 빨리 리튬 이온을 방출하고 일부는 덜 방출함.
- **동기화 전환** : 반복적인 충·방전 후 입자 간의 전기화학적 활동이 동기화되어, 전체 시스템이 균형 상태로 진화함.

실험 내용	• 열화 : 빠른 충·방전 조건에서 심하게 손상된 입자는 초기 충·방전에서 드문드문 분포 하지만, 50회 사이클링 후에는 밀집된 손상 영역을 형성함. • 기계 학습 모형화 I : 전기화학적 활동과 기계적 손상이 상호 조절되어 입자 손상이 줄어들고, 결국 입자 네트워크의 동기화된 행동이 나타남. • 기계 학습 모형화 II : 신경망 기반의 입자 식별 방법으로 양극재 입자의 구조적, 화학적, 형태학적 특성과 손상 간의 상관관계를 모형화 [그림 2]. • 상관관계 분석 : 입자의 위치, 화학적 특성, 구조적 특성 및 형태학적 특성 등 24개의 속성을 분석하여 열화에 대한 기여도를 평가. • SHAP(Shapley Additive Explanations) : SHAP 값을 이용하여 각 속성이 입자 손상에 미치는 영향을 정량화. • 입자 위치의 영향 : 입자의 깊이는 이차전지 셀의 극화 효과로 인해 입자 손상에 큰 영향을 미침. 이 효과는 초기 사이클에서 더 두드러짐. • 표면 특성의 중요성 : 입자의 표면 거칠기 및 표면적 특성은 전도성 카본 매트릭스와의 결합력에 영향을 미치며, 이는 입자 손상에 중요한 역할을 함. • 입자 크기 및 모양 : 입자의 크기와 형태는 손상 정도에 영향을 미치며, 특히 장기간의 충·방전 후에는 입자 크기의 균일성이 더 중요한 요인이 됨. [그림 2]. NCM 양극재의 열화를 결정하는 인자를 도출하기 위한 기계 학습 분석 모식도. 형태학적 정보를 반영한 신경망을 통해 2,000개 이상의 NMC 양극 입자를 먼저 정확하게 식별. 다양한 입자 속성을 추출한 후, 해석할 수 있는 기계 학습 모델에 입력하여 속성 간의 상관관계와 각 속성이 입자 손상에 기여하는 정도를 평가.
응용	• 전도성 네트워크 설계 : 입자 간 전기화학적 활동을 최적화하기 위해 전도성 네트워크를 설계 할때, 입자 손상을 최소화하고 모든 입자의 활용을 극대화할 수 있는 구조를 예측. • 입자 미세 구조 최적화 : 입자의 크기, 모양, 배치를 균일하게 설계하여 이차전지 성능과 내구성을 향상 시킴. 예를 들어, 입자 크기를 줄이거나 입자의 형태를 최적화하여 이온 확산 경로를 단축하고 충전 저항을 줄일 수 있음. • 제조 공정 개선 : 전기 및 자기장을 활용하여 입자를 정렬하고, 이를 통해 입자의 구조적 일관성을 높이는 제조 방법을 도입할 수 있음. 이는 기존의 제조 공정과 호환할 수 있으며 비용 효율적임.
출처	J. Li, N. Sharma, Z. Jiang, Y. Yang, F. Monaco, Z. Xu, D. Hou, D. Ratner, P. Pianetta, P. Cloetens, F. Lin, K. Zhao, Y. Liu, "Dynamics of particle network in composite battery cathodes", Science 376, 517-521 (2022).

● IV-2. 상업용 파우치 셀의 성능 최적화

성과 요약

- 이 연구는 리튬 이차전지의 구조적 변화와 열화 기구를 실시간으로 시각화하기 위해 고해상도 및 대용량 X-선 컴퓨터드 라미노그래피(micro-computed laminography, micro-CL) 기술을 개발함.
- 이 기술을 통해 산업용 리튬 이차전지 파우치 셀의 음극, 양극 및 기타 구성 요소를 높은 신뢰성과 해상도로 시각화함.
- 이를 통해 여러 화학적 및 기계적 열화 과정의 실시간 관찰이 가능함.

이용 기술	연관 빔라인
X-ray computed laminography	실험 빔라인 : SSRL 6-2C 연관 빔라인 : ESRF ID16A-NI, PLS-II 7C

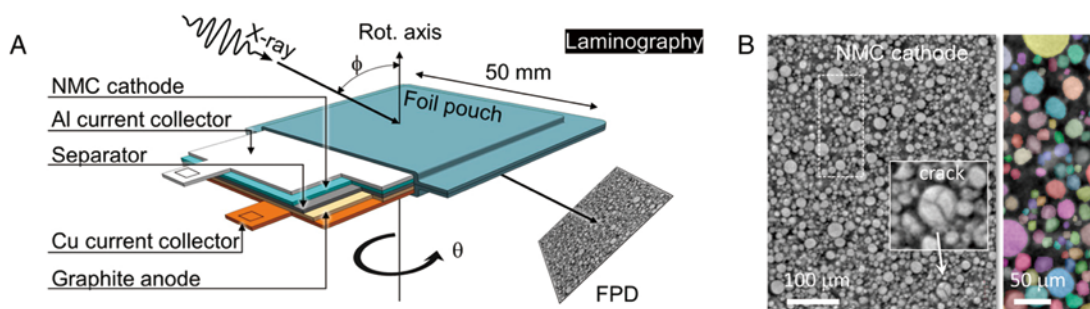
실험 내용

① 주요논점

- **이차전지 구조의 변화** : 이차전지의 전기화학적 성능, 기계적 스트레스 및 열적 특성이 이차전지 작동 중에 발생하는 구조적 변화와 열화 기구에 의해 크게 영향을 받음.
- **다중 구성 요소의 상호 작용** : 이차전지 성능 최적화를 위한 중요 인자를 결정하기 위해서는 음극과 양극의 활물질, 탄소-바인더 영역, 집전체(current collector) 등의 상호작용을 동시에 시각화하는 것이 필수적임.
- **기존 시각화 기법의 한계** : 기존의 이차원 X-선 현미경 및 마이크로 단층촬영(micro-computed tomography, micro-CT)는 구조적 결합과 화학 반응의 세부 사항을 동시에 포착하지 못하며, 이차전지 성능에 영향을 미치는 미세 구조적 요소들을 정확하게 분석하기 어려움.

② 진행과정

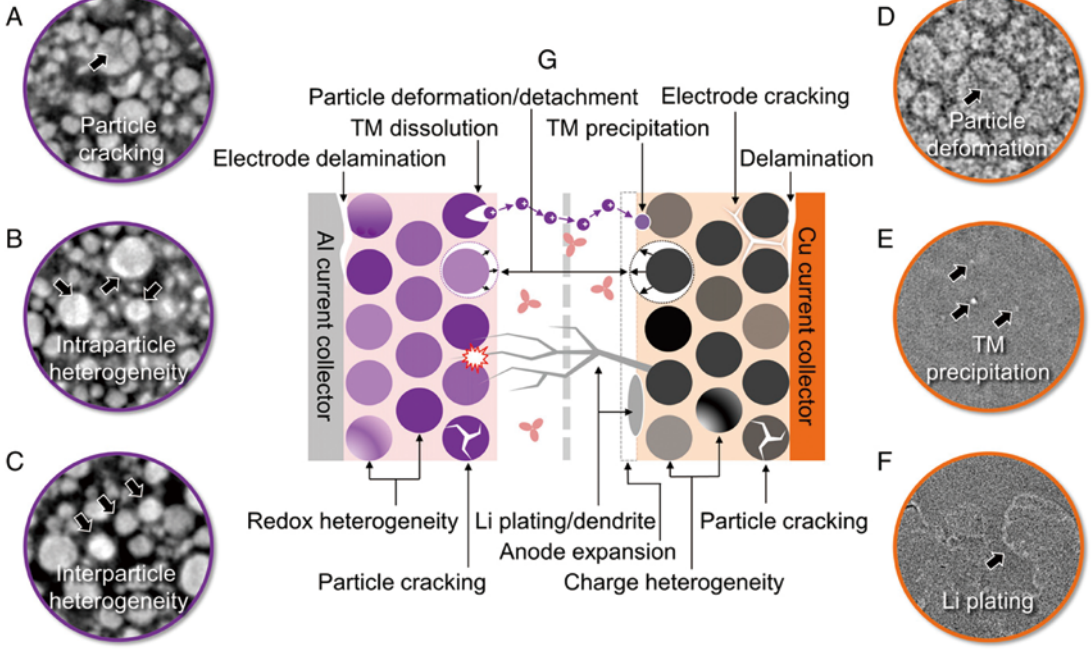
- **시료 준비** : 70 μm 두께의 NMC($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$) 양극, 50 μm 두께의 흑연 음극, 폴리에틸렌(polyethylene) 분리막으로 구성된 단일층 파우치 셀을 제작. 제작된 이차전지는 85 $^{\circ}\text{C}$ 진공 건조기에서 12시간 건조한 후 아르곤 충전 글러브 박스에서 전해질을 주입함.
- **충·방전** : 제작된 파우치 셀을 2.7~4.25V로 두 번, 2.7~4.9V로 세 번 충·방전함.
- **시각화** : 고해상도 X-선 micro-CL을 사용하여 0.5 μm 공간 분해능으로 음극, 양극, 및 음극에서 성장하는 리튬 도금 등을 시각화함. 이는 산업용 이차전지 파우치 셀의 여러 구성 요소를 동시에 고해상도로 시각화할 수 있는 능력을 보여줌 [그림 1].



[그림 1]. 이차전지 파우치 셀의 정량적 실시간 시각화를 위한 micro-CL의 모식도. (A) 리튬 이차전지 파우치 셀의 실시간 시각화를 위한 개발된 micro-CL 설정의 개략도. (B) NMC 양극의 대표적인 단면. 삽입된 이미지에는 NMC 입자 내 균열을 나타냄.

③ 결과

- **양극(NMC) 및 음극(흑연)의 구조적 변화** : 이차전지 파우치 셀의 충전 및 방전 상태에서 의 음극과 양극의 구조적 변화를 실시간으로 관측.
- **입자 크기 및 변형** : 양극과 음극 입자의 크기 분포와 변형을 분석하여, 트기에 따른 변 형률을 정량화.
- **기계적 열화** : NMC 양극에서는 입자 균열과 비균질성이 관찰되었고, 흑연 음극에서는 입자 변형과 탈착 현상이 관찰됨.

실험 내용	• 리튬 도금 : 흑연 음극 표면에서 리튬 도금 현상을 시각화하여, 리튬 도금이 이차전지 성능 저하와 수명 단축의 주요 원인임을 확인함.  [그림2]. 산업용 파우치 셀에서 발생하는 다양한 열화 과정의 실시간 시각화. (A-C) NMC 양극에서 발생한 화학/기계적 열화, 입자 균열(A), 입자 내 비균질성(B), 입자 간 비균질성(C)을 포함. (D-F) 흑연 음극에서 발생한 열화, 입자 변형(D), 전이 금속 침전(E), 리튬 도금(F)을 포함. (G) 산업 용 대형 파우치 셀에서 관찰된 다양한 열화 메커니즘의 개략도 (TM: 전이 금속).
응용	• 이차전지 설계 최적화 : 다중 구성 요소의 상호작용을 이해함으로써 이차전지의 성능과 내구성 향상에 기여함. 예를 들어, 입자 크기와 형태를 균일하게 설계하여 전기화학적 반응의 균일성을 높이고, 기계적 열화를 줄일 수 있음. • 제조 공정 개선 : 양극과 음극의 입자 크기와 형태를 최적화하여, 제조 공정에서 발생할 수 있는 결함을 최소화함. • 실험 기술의 발전 : 고해상도와 고처리량 이미징 능력을 활용하여 다양한 산업 및 과학 연구에 적용할 수 있음. 예를 들어, 전자기기 설계 검증, 품질 관리 및 고장 분석 등에 활용될 수 있음.
출처	G. Zan, G. Qian, S. Gul, J. Li, K. Matusik, Y. Wang, S. Lewis, W. Yun, P. Pianetta, D. J. Vine, L. Li, Y. Liu, "In situ visualization of multicomponents coevolution in a battery pouch cell", Proceedings of the National Academy of Sciences 119, e2203199119 (2022).

● IV- 3. 이차전지 양극재의 합성조건 최적화

성과 요약

- 이 연구는 리튬 이차전지 양극의 고상 합성 반응 비균질성을 관측함.
- 고온에서의 금속 산화물의 고상 반응 및 질량 이동을 분석하기 위해 동위원소 기반 X-선 현미경, 질량 분석 현미경, 구조 분석을 사용.
- 이러한 분석을 통해 리튬 이차전지의 고성능 및 고출력 밀도를 달성하기 위한 최적의 합성조건을 제시함.

이용 기술	연관 빔라인
Full-filed transmission X-ray microscopy	실험 빔라인 : SSRL 6-2C 연관 빔라인 : ESRF ID16A-NI, PLS-II 7C
실험 내용	① 주요논점 • 고상 합성 반응 비균질 : 리튬 이차전지 양극재의 고온 합성과정에서 발생하는 비균질한 반응 경로는 이차전지 성능에 큰 영향을 미침. • 화학적 조성 변화 : 금속 수산화물과 주변 산소 및 고체 리튬 간의 반응이 입자 내에서 국부적 화학조성의 비균일성을 유발함. • 전이 금속의 환원력 : 니켈, 코발트, 망간과 같은 전이 금속의 환원력 차이가 나노미터 크기 규모에서 국부적 구조를 결정함. ② 진행과정 • 시료 준비 : $\text{N}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 전구체(precursor)를 Li_2CO_3와 다양한 반응 온도(300, 400, 600, 870°C)에서 소성(calcination)하여 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$를 합성. • 중간상 분석 : X-선 현미경, 질량 분석 현미경(nano secondary ion mass spectrometry, nano-SIMS), in-situ XRD 분석, 전자 현미경을 사용하여 반응 중간체를 평가. • 합성 반응기구 규명 : 리튬과 산소의 화학적 분포를 통해 고온에서의 금속 수산화물과 리튬 소스간의 반응기구를 규명. ③ 결과 • 산소 및 리튬 분포 : 산소와 리튬의 공간적 분포를 통해 반응 중간체 내의 국부적 화학 조성을 시각화. 300°C에서 산소는 표면 근처에 집중되어 있었고, 리튬은 관찰되지 않음. • 산소 결핍 : 400°C에서 산소 결핍 니켈 산화물이 입자 중심부에 존재하여 리튬 삽입을 지연시킴. • 계면 반응 : 리튬과 산소의 고체-고체 접촉에서의 반응이 표면의 니켈 옥시하이드록사이드(NiOOH)를 층상 산화물(LiNiO_2)로 전환함. • 온도 증가 효과 : 600°C에서 산소 확산이 충분히 빨라지며 전이 금속의 산화 상태가 균일해짐. 870°C에서 리튬 삽입이 거의 완료되어 입자 내에서 리튬 분포가 균일해짐.
응용	• 이차전지 설계 최적화 : 고온에서의 반응 경로와 국부적인 화학 조성을 이해함으로써 이차전지 성능을 최적화할 수 있음. • 고체 상태 반응 조정 : 다양한 온도에서 발생하는 고상 반응을 조정하여 고에너지 및 고출력 밀도를 가지는 리튬 이온 이차전지 양극을 개발할 수 있음. • 산업적 적용 : 이 연구 결과는 리튬 이온 이차전지의 상업화 및 대규모 생산을 촉진하는데 중요한 정보를 제공함.
출처	S. Jo, J. Han, S. Seo, O.-S. Kwon, S. Choi, J. Zhang, H. Hyun, J. Oh, J. Kim, J. Chung, H. Kim, J. Wang, J. Bae, J. Moon, Y.-C. Park, M.-H. Hong, M. Kim, Y. Liu, I. Sohn, K. Jung, J. Lim, "Solid-State Reaction Heterogeneity During Calcination of Lithium-Ion Battery Cathode", Advanced Materials 35, 2370067 (2023).

IV- 4. 이차전지 양극재의 고속 충·방전 연구

성과 요약

- 이 연구는 리튬 이차전지 전극에서 고속 리튬 삽입 및 탈리 시 나타나는 비대칭성을 제어하는 동적 표면 화학상을 조사함.
- In-situ X-선 현미경을 사용하여 다양한 전류 조건에서 리튬인산철(LiFePO₄, LFP) 양극재 입자의 표면 및 덩어리 구조에서의 리튬 분포를 관측함.
- 표면과 덩어리 구조 사이의 화학상 분리가 충·방전 시 인가되는 전류의 방향과 크기에 따라 어떻게 달라지는지 밝혀내어, 기존 모델의 모순을 해결함.

이용 기술	연관 빔라인
Scanning Transmission X-Ray Microscopy	실험 빔라인 : PLS-II 10A1 연관 빔라인 : ALS 7.0.1.2, 11.0.2.2, 5.3.2.2

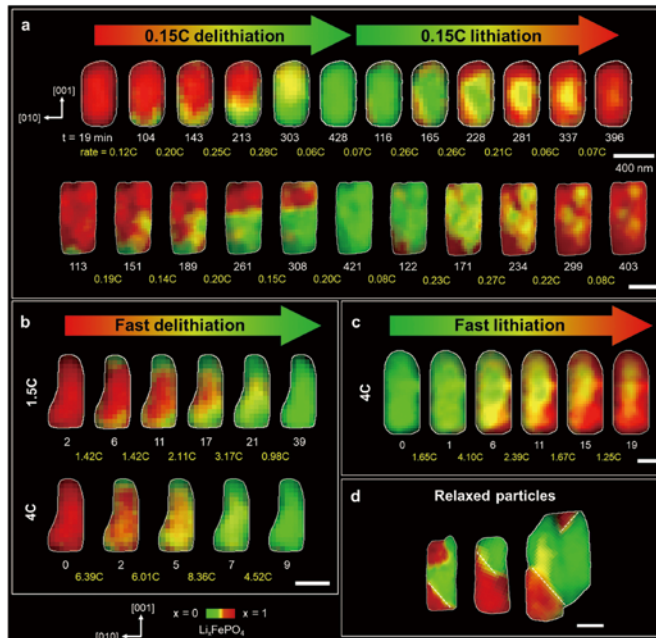
실험 내용

① 주요논점

- **고속 리튬 삽입/탈리의 비대칭성** : 충·방전 시 리튬이 전이되는 속도는 표면에서의 Li 전이 동역학에 따라 결정된다는 점을 규명.
- **화학상 분리** : 화학상 분리는 충·방전 속도에서 복잡하고 무작위적인 리튬 분포의 이질성을 나타내며, 이는 LFP 활성 입자를 Li-rich 및 Li-poor 화학상으로 나눔.
- **표면 화학상의 안정성** : 전기화학적 반응 조건에 따라 표면의 Li-rich 및 Li-poor 도메인이 형성되고 안정화됨.

② 진행과정

- **시료 준비** : [100] 방향으로 정렬된 수 마이크로미터 크기의 판형 LFP 단일 입자를 합성하고 탄소 코팅함.
- **실시간 시각화** : In-situ 연 X-선 주사 투과 X-선 현미경(STXM)을 사용하여 리튬의 삽입 / 탈리 경로를 시각화.
- **대용량 화상 데이터 분석** : Fe L3 흡수단 스펙트럼을 사용하여 Li의 공간적 분포를 정량화하고, 다양한 충·방전 속도에 따라 결정되는 표면과 내부 영역의 Li 조성을 추적 [그림 1].



[그림 1].

[100] 방향으로 정렬된 LFP 입자의 실시간 STXM 결과.

(a) 전기화학적 리튬 삽입/탈리 반응의 실시간 시각화 (0.15C).

(b, c) 더 높은 충·방전 속도(1.5C, 4C)에서 리튬 삽입/탈리 반응.

(d) 3개월 동안 안정된 입자의 리튬 조성 맵. 축척 막대, 400 nm.

③ 결과

〈표면 및 덩어리 구조의 리튬 조성〉

- **리튬 조성 시각화** : [100] 방향으로 정렬된 LFP 입자에서 다양한 충·방전 속도(0.15C, 1.5C, 4C)에서의 리튬 삽입/탈리 반응을 시각화.

실험 내용	• 저속 충·방전(0.15C) : 입자 모서리에서 Li 제거가 시작되었고, 대부분 Li가 [010] 확산 채널을 통해 빠져 나감. 표면 반응이 주요 제한 단계로 작용하며, 이는 국부 Li 조성에 의해 강하게 영향을 받음. • 고속 충·방전(1.5C, 4C) : 고속 리튬 삽입/탈리는 표면과 내부 영역 모두에서 더 많은 활성 영역에서 일어나고, 더 균일한 Li 삽입 및 제거를 초래함. 〈표면 반응 및 덩어리 구조에서의 확산〉 • 표면 반응 제한 및 덩어리 확산 제한 : 중간 및 저속 충·방전에서 있어서 표면 반응 제한(surface-reaction-limited, SRL)과 덩어리 확산 제한(bulk-diffusion-limited, BDL) 간의 관계를 평가. • SRL 과정 : SRL 과정에서는 표면 리튬 조성이 국부 리튬 삽입/탈리의 속도를 조절함. 자가 억제(autoinhibitory) 반응은 표면 리튬 농도가 높을 때 리튬 삽입 속도를 줄이고, 자가 촉매(autocatalytic) 반응은 표면 리튬 농도가 낮을 때 리튬 탈리 속도를 증가시킴. 〈실시간 STXM 결과〉 • 고속 충·방전에서의 Li 조성 : 고속 리튬 삽입(4C) 및 탈리(7C) 동안, 나노미터 크기 규모의 표면 영역에서 Li-rich 및 Li-poor 도메인이 형성되고 확산하였으며, 이는 느린 확산에서 발생하는 것과는 다른 특징을 나타냄 [그림 2]. • 구역 간 차이 : 고속 리튬 탈리 시 표면 리튬 조성은 완벽히 고갈되지 않았으며, 이는 고속 확산 채널의 존재를 시사함. [그림 2]. 고속 충·방전에서 SoC(state-of-charge) 0.5 근처에서의 실시간 STXM 결과 및 SoC 0.5에서의 표면 및 내부 픽셀 분석. 4C 리튬화 및 7C 탈리튬화 동안 SoC 0.5 상태에서 포착된 Li 조성 맵. 고속 충·방전은 LFP 입자의 더 많은 리튬화 및 탈리튬화 표면을 유도함.
응용	• 이차전지 성능 최적 : 표면 반응을 안정화하여 리튬 이온 이차전지의 속도 성능을 향상시키고, 정보 저장을 위한 리튬 이온 메모리스터(lithionic memristors)로의 응용 가능성을 제시함. • 다양한 전극 재료에 적용 : LiCoO_2, Ni-rich $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 등 상변화를 겪는 다양한 전극 재료에서의 리튬 이온 전송 동역학을 제어하는 새로운 방법을 제시. • 전기화학적 비대칭성 해결 : 리튬 이차전지의 초고속 충전 및 방전 과정에서 나타나는 전기화학적 비대칭성을 최소화하는 전략을 제공.
출처	B. Koo, J. Chung, J. Kim, D. Fraggadakis, S. Seo, C. Nam, D. Lee, J. Han, S. Jo, H. Zhao, N. Nadkarni, J. Wang, N. Kim, M. Weigand, M. Z. Bazant, J. Lim, "Dynamic surface phases controlling asymmetry of high-rate lithiation and delithiation in phase-separating electrodes", Energy & Environmental Science 16, 3302-3313 (2023).

● IV- 5. 방사광가속기 고도분석 및 기계 학습을 이용한 전기화학 반응 예측 모형 개발

성과 요약

- 이 연구는 상변환을 겪는 고체에서 화학-기계적 상관관계를 학습하고 예측하기 위한 기계 학습 모형을 개발.
- 개발된 기계 학습 모형을 적용하여 리튬인산철(Li_xFePO_4 , LFP) 양극재에서 일어나는 화학상 분리 가 조성-고유 변형의 상대적인 관계로 결정됨을 규명.
- 화학-기계적 상관관계에 따른 상 분리 양상의 분석을 통하여 Vegard 법칙을 나노미터 크기 규모 에서 검증하고 잔여 변형장(strain field)을 시각화하여 정량화함.

이용 기술	연관 빔라인
Scanning Transmission X-Ray Microscopy; Soft X-ray Ptychography	실험 빔라인 : ALS 7.0.1.2 연관 빔라인 : ALS 11.0.2.2, 5.3.2.2, PLS-II 10A1
실험 내용	① 주요논점 • 화학-기계적 상관관계 : 조성 변화에 따른 물질의 형태 변화를 설명하는 조성-고유 변형 관계는 이차전지 전극의 성능 및 수명 예측에 중요함. • 상 분리 고체 : 나노미터 크기 규모에서 비균질성을 다루기 위해 고해상도 X-선 및 전자 현미경 기술을 사용함. • 화상 기계 학습 : 실험에서 획득한 화상 데이터와 물리법칙을 결합하여 실험적으로 관찰 된 데이터에서 물질의 물리적 속성을 추출하는 새로운 방법을 제시함. ② 진행과정 • 시료 준비 : 판형 LFP를 합성하고 화학적으로 탈리튬화하여 다양한 조성 상태의 시료를 준비. • 4D-STEM(4D scanning transmission electron microscopy) : 나노미터 크기 규모에서 조성과 격자 변형을 측정하기 위해 4D-STEM을 사용. • 연 X-선 타이코그래피(soft X-ray ptychography) : X-선 흡수 분광법(X-ray absorption spectroscopy, XAS)과 결합된 연 X-선 타이코그래피를 사용하여 조성 및 구조 정보를 고분해능으로 획득. • 화상 데이터 분석 : 화상 기계 학습 프레임워크를 통해 조성-고유 변형의 상관관계를 도출하고 잔여 변형장을 분석. ③ 결과 <조성-고유 변형 관계> • Vegard 법칙 : LFP의 조성 변화에 따른 고유 변형 관계는 Vegard 법칙을 따르는 선형적 관계임. 이는 조성 변화가 결정격자의 선형적 팽창 또는 수축을 초래한다는 것을 의미함. • 실험적 검증 : 나노미터 크기 규모에서 관찰된 데이터를 통해 Vegard 법칙을 검증. 잔여 변형장 <잔여 변형장> • 비균질성 : 상 분리된 LFP 입자에서 관찰된 잔여 변형장은 주로 결합 밀도에서 기인한 비균질성으로 설명되며 리튬의 불균일한 분포와 관련이 있음. • 기계 학습 모형 검증 : 실험적으로 관찰된 변형장을 바탕으로 개발된 기계 학습 모형은 기본 모형에 비해 오류를 19% 감소시켰으며, 결합 밀도를 포함한 모형은 추가적으로 24%의 오류 감소를 보임.
응용	• 이차전지 성능 향상 : 잔여 변형장의 비균질성을 이해함으로써 이차전지 전극의 용량 유지 및 속도 성능을 개선할 수 있음. • 다양한 결정질 물질에 적용 : 이 방법은 다른 결정질 물질의 물리적 속성 추출에도 적용할 수 있으며, 특히 열역학적 또는 특성화 한계가 있는 시스템에 유용함.
출처	H. D. Deng, H. Zhao, N. Jin, L. Hughes, B. H. Savitzky, C. Ophus, D. Fraggadakis, A. Borbély, Y.-S. Yu, E. G. Lomeli, R. Yan, J. Liu, D. A. Shapiro, W. Cai, M. Z. Bazant, A. M. Minor, W. C. Chueh, "Correlative image learning of chemo-mechanics in phase-transforming solids", Nature Materials 21, 547-554 (2022).

● IV- 6. 전기화학 촉매의 성능향상

성과 요약

- 이 연구는 전이 금속 (옥시)하이드록사이드를 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)의 전기촉매로 사용하여, 작동 중 전기촉매의 화학적, 물리적, 전자적 구조의 변화를 관측.
- β -Co(OH)₂ 입자에서 OER 활성을 입자의 국부적 작동 화학, 물리 및 전자 구조와 연관지어 분석.
- 단일 결정성 β -Co(OH)₂ 입자에서 국부적 구조 변화와 OER 활성 사이의 관계를 밝힘.

이용 기술	연관 빔라인
Scanning Transmission X-Ray Microscopy	실험 빔라인 : ALS 11.0.2.2 연관 빔라인 : ALS 7.0.1.2, 5.3.2.2, PLS-II 10A1

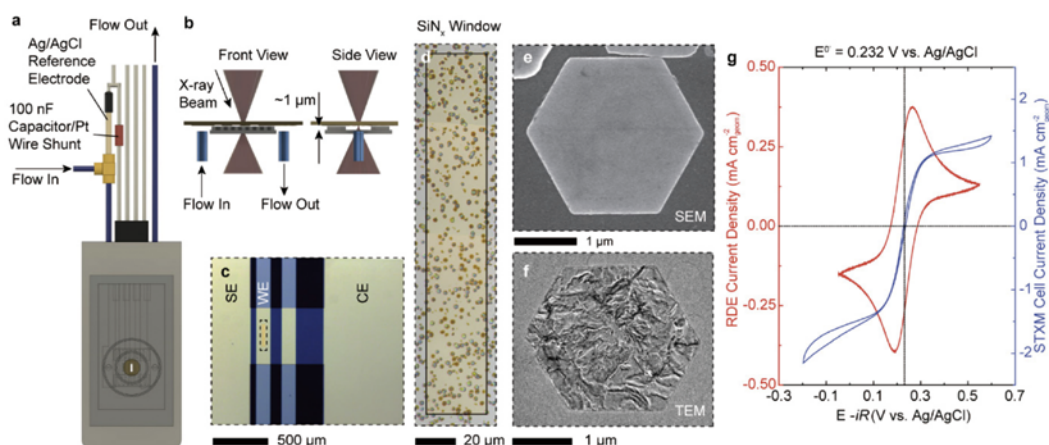
실험 내용

① 주요논점

- **산소 발생 반응(OER)**: 물의 전기분해 과정에서 수소를 생성하기 위한 중요한 반응으로, 본 연구를 통하여 촉매 반응의 효율성 극대화를 꾀함.
- **전이 금속 (옥시)하이드록사이드 전기화학 촉매**: β -Co(OH)₂는 OER 전기촉매로 유망하며, 작동중 이들의 성질이 동적으로 변화함.
- **다중 현미경 기법**: X-선 현미경과 주사 탐침 현미경 기술을 사용하여 국부적 구조 변화를 실시간으로 시각화.

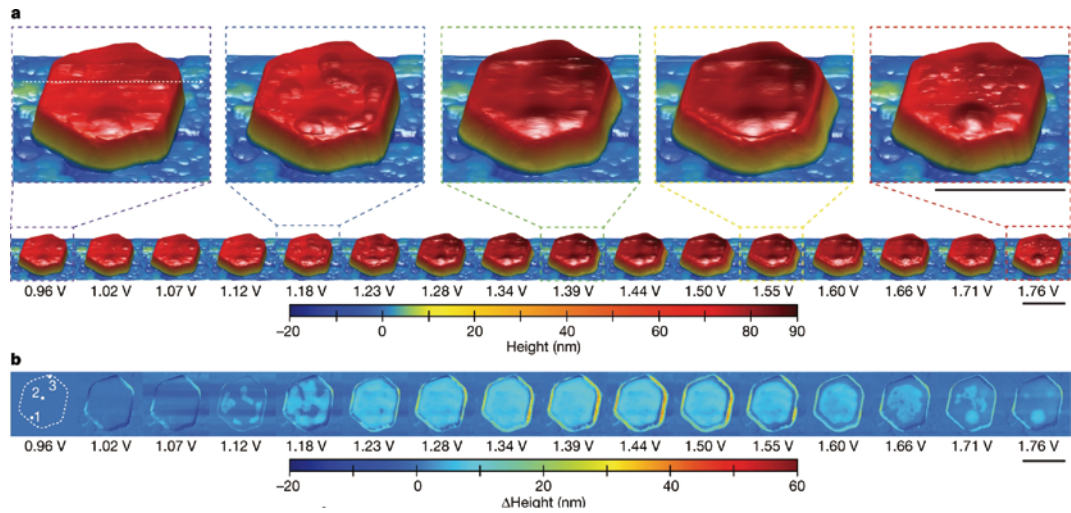
② 진행과정

- **시료 준비**: 단일 결정성 β -Co(OH)₂ 입자를 합성하고, 전기화학 반응을 유도하기 위한 나노-반응기 기판에 분산 [그림 1].
- **주사 전기화학 현미경(scanning electrochemical cell microscopy, SECCM)**: 국부적 OER 활성의 시각화 달성.
- **STXM**: 전이금속 Co의 산화 상태 변화를 실시간으로 관찰.
- **전기화학 원자 현미경(electrochemical atomic force microscopy, EC-AFM)**: 전압에 따른 입자의 형태 변화를 측정 [그림 2].
- **화상 데이터 분석**: 다양한 전압 조건에서 입자의 산화 상태와 형태 변화를 정량화.



[그림 2]. 실시간 STXM 관측용 나노-반응기. (a) 나노-반응기 모식도. 나노-반응기는 전기화학 반응을 유도하기 위한 전극이 삽입된 100nm 두께의 SiN_x 멤브레인 샌드위치 구조를 가짐. (b) 나노-반응기의 단면도. (c) 전기화학 칩의 전극 부위 확대. 상대 전극(counter electrode, CE)은 Pt로 형성되어 있으며, 작업 전극(working electrode, WE)은 Pt 또는 ITO로 형성됨. (d) 분산된 Co(OH)₂ 단일 입자. (e) 단일 Co(OH)₂ 입자의 SEM 이미지 및 (f) TEM 이미지. (g) 나노-반응기의 전기화학 반응.

실험
내용



[그림 2]. (a) 다양한 전압이 가해진 상태에서 0.1 M KOH 내 β -Co(OH)₂ 입자의 형상. (b) 개방 회로 전압(0.96 V)에서의 입자 형태와 비교한 차등 높이. 축척 막대, 500nm.

③ 결과

〈 β -Co(OH)₂의 전기화학적 특성〉

- **전류 밀도** : β -Co(OH)₂ 입자의 전류 밀도는 주로 입자의 가장자리에서 관찰됨.
- **산화 상태 변화** : 전압 증가에 따라 Co의 산화 상태가 +2.5에서 +3로 변하며, 이는 OER 활성과 밀접한 관련이 있음 [그림 2].

〈국부적 구조 변화〉

- **입자 팽창 및 수축** : 산화 전위에서 입자가 팽창하고, 더 높은 전압에서 수축함. 이는 OH⁻ 이온의 삽입 및 제거와 관련이 있음.
- **잔여 물질의 이온 삽입** : EC-AFM와 EQCM(electrochemical quartz crystal microbalance) 결과에 따르면, OH⁻ 이온의 삽입이 주요 반응기구를 확인.

〈SECCM 결과〉

- **활성 표면** : β -Co(OH)₂ 입자의 가장자리에서 높은 전기화학적 활성이 관찰되었고, 기저 평면은 낮은 활성도를 보임.

응용

- **전기촉매 성능 향상** : 이 연구는 전기촉매의 국부적 구조 변화를 이해하여, 효율적인 OER 전기촉매 개발에 기여함.
- **기타 전기화학적 응용** : 양이 접근법은 다른 전이 금속(옥시)하이드록사이드 시스템에도 적용 될 수 있으며, 물 분해 및 에너지 저장 장치의 성능을 최적화하는데 활용될 수 있음.
- **OER 활성 메커니즘 이해** : Co의 산화 상태와 OER 활성 사이의 관계를 밝힘으로써, 고성능 전기촉매 설계를 위한 중요한 정보를 제공.

출처

J. T. Mefford, A. R. Akbashev, M. Kang, C. L. Bentley, W. E. Gent, H. D. Deng, D. H. Alsem, Y.-S. Yu, N. J. Salmon, D. A. Shapiro, P. R. Unwin, W. C. Chueh, "Correlative operando microscopy of oxygen evolution electrocatalysts", Nature 593, 67-73 (2021).

● IV- 7. 전자담배에 사용되는 리튬 이차전지의 재사용 가능성과 안전성 연구

성과 요약

- 이 연구는 일회용 전자담배에 사용되는 리튬 이차전지의 재사용 가능성 및 폐기 시 발생하는 환경적 영향과 고려되어야 할 안전 사항을 조사함.
- 이 연구는 일회용으로 판매되는 이차전지가 1C 속도의 충·방전에서 474회 동안 80% 용량을 유지함을 보임.
- 못 찌르기 테스트에서 이차전지 온도가 거의 500℃에 도달했으며, 이는 표준 폐기물 처리 방법을 사용하는 경우 위험을 초래할 수 있다는 것을 보임.

이용 기술		연관 빔라인	
X-ray computed tomograph		실험 빔라인 : ESRF ID16A-NI 연관 빔라인 : PLS-II 7C, SSRL 6-2C	
실험 내용	① 주요논점 • 일회용 전자담배의 증가 : 최근 몇 년 동안 일회용 전자담배의 사용이 급증하여 리튬 이차전지의 낭비와 안전 문제를 야기함. • 이차전지 성능 : 일회용으로 판매되는 이차전지도 높은 충·방전 성능을 가지고 있어 재사용 가능성이 있음. • 안전 문제 : 못 찌르기 테스트에서 이차전지의 온도가 크게 상승하여 화재 및 건강 위험을 초래할 수 있음. • 환경 영향 : 폐기된 이차전지가 환경에 미치는 영향을 최소화하기 위해 재활용 인프라에 대한 투자와 같은 강력한 규제가 필요함. ② 진행과정 • 일회용 전자담배의 해체 : 일회용 전자담배를 해체하여 센서, 이차전지 셀, 아토마이저, 액체가 담긴 스펀지를 분리. • 전기화학적 평가 : 해체된 이차전지를 사용하여 다양한 속도로 충·방전 성능을 테스트. • 못 찌르기 테스트 : 완벽히 충전된 이차전지에 못 찌르기 테스트를 수행하여 최대 온도와 연기 방출을 관찰. • X-선 CT 분석 : 이차전지 셀의 구조적 결함과 제조 품질을 평가하기 위해 X-선 컴퓨터 단층촬영(CT)을 사용. ③ 결과 • 충·방전 성능 : 1C 충·방전 속도로 474 사이클 동안 80% 용량을 유지. • 장기 충·방전 테스트 : 충·방전 속도가 증가함에 따라 용량 손실 속도가 증가했지만, 2C에서 거의 400 사이클 동안 80% 이상의 초기 용량을 유지. • 안전 테스트 : 못 찌르기 테스트에서 완전히 충전된 이차전지는 495℃의 최대 온도를 기록하였으며, 외부 온도는 270℃에 도달하고 많은 양의 연기가 방출됨. • 구조적 분석 : CT 스캔 결과 이차전지 셀이 큰 물질 방출이나 폭발 없이 구조적 통합성을 유지함을 보임.		
	응용		
	• 재사용 가능성 : 일회용 전자담배 이차전지는 반복적인 충방전 사이클에서 높은 성능을 보이므로, 재사용 가능성이 있음. • 규제 필요성 : 이차전지 폐기물의 환경적 영향을 줄이기 위해 재활용 인프라에 대한 투자와 같은 강력한 규제가 필요함. • 안전 문제 해결 : 이차전지 폐기의 안전 문제를 해결하기 위해 강력한 규제가 필요하며, 이는 이차전지의 재활용과 폐기 과정에서 중요한 역할을 할 것임.		
출처		H. T. Reid, A. Fordham, L. Rasha, M. Buckwell, D. J.L Brett, R. Jervis, P. R. Shearing, “Up in smoke : Considerations for lithium-ion batteries in disposable e-cigarettes”, Joule 7, 2749-2759 (2023).	

V. 반도체 분야

표기	개발 제목
V-1	유기 포토다이오드 소재 성능향상 원인분석
V-2	이종금속 나노입자가 결합된 전도성 금속유기구조체를 활용한 고감도 저항변화식 가스 센서
V-3	PRAM 메모리용 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 물질의 정확한 광전자분광 분석
V-4	PRAM 메모리 소재 개발: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 소재의 성능 개선을 위한 N 도핑의 평가
V-5	Gate oxide 물질 연구- SiO_xN_y
V-6	2차원 이종구조의 gating 효과에 따른 정전기적 특성의 시각화 : 미세 공간에서의 전자에너지 준위 규명
V-7	$\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ diluted magnetic semiconductor 물질에서의 Mn rich phase 관찰 및 강자성체의 발현 근원 규명
V-8	CVD중 패터닝하는 기술로 제작한 단일층 대면적 MoS_2 이차원 물질의 각 원소의 화학적 상태 연구
V-9	$\text{Cl}_2/\text{Si}(100)$ 표면에서의 선택적 분자 흡착 패터닝 기술
V-10	2nm 이하 두께의 Hafnium Zirconium Oxide 필름에서의 강한 강유전성의 원인 규명

I 한글용어 I

Small Angle X-ray Scattering (SAXS) : 소각 x-선 산란 기법

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) : 광전자 분광학, X-선 광전자 분광학.

Scanning photoelectron microscopy (SPEM) : 광전자 분광 현미경학, 주사 광전자 현미경

V-1. 유기 포토다이오드 소재 성능향상 원인 분석

성과 요약

- 고분자 반도체를 광활성층으로 사용하는 광증폭형 유기 포토다이오드의 성능 향상 원인 연구
- 광증폭형 유기 포토다이오드의 성능과 응답속도를 극대화하기 위해 전기이동층을 중간층으로 도입
→ 중간층의 변화만으로 외부양자효율이 15배 이상 향상되고 충분히 빠른 응답속도를 보이는 원인을 검증함.

이용 기술	연관 빔라인
Small Angle X-ray Scattering (SAXS)	실험 빔라인 : PLS-II 3C, 9A 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #6

실험 내용

① 주요논점

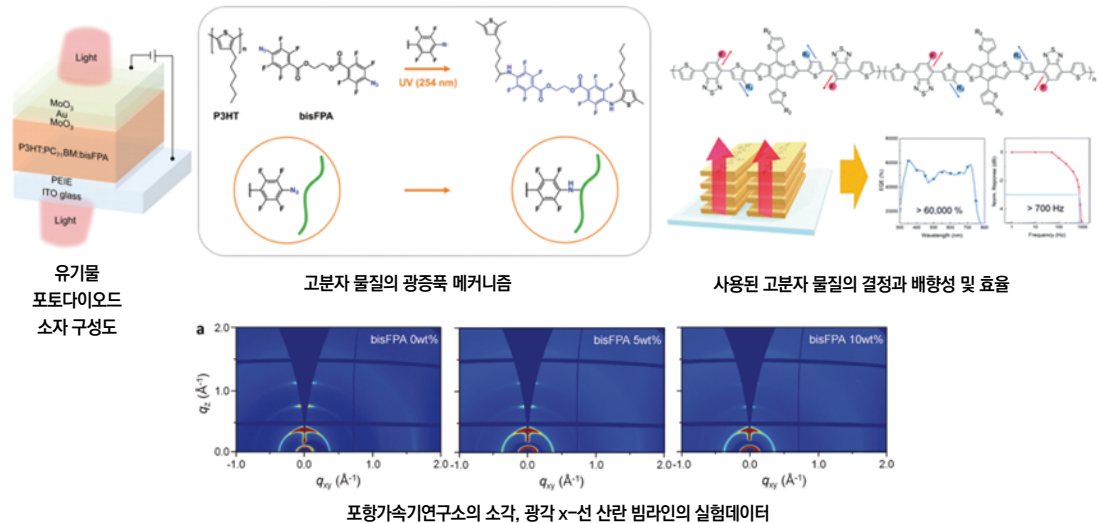
- 고분자 유기 포토다이오드는 얇은 두께 사용, 선택적성 보유, 분자 구조 조절에 따른 흡수 파장영역 조절 등으로 기존 무기 포토다이오드의 단점을 극복할 수 있음
- 소재의 성능을 결정하는 여러 요인 중 광활성층 박막의 결정성 및 배향성은 박막내의 전하 캐리어의 수송과 연관되어 있음

② 진행과정

- 사용한 고분자 전해액 물질 :
poly(9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl)-N-ethylammonium-propyl-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene))dibromide
- 시료의 결정성 조사를 위해 포항가속기연구소의 3C, 9A 빔라인에서 소각, 광각 x-선 산란 기법 활용

③ 개선결과

- 새로 설계된 위치 규칙적 고분자의 낮은 트랩 밀도와 고도로 지향된 정면 구조를 형성하여 EQE(External Quantum Efficiency: 외부양자효율)와 빠른 응답 시간을 제공한다는 것을 보여줌
→ 그 결과 4×10^4 Hz 이상의 Gain-Bandwidth 달성



응용 분야

- 광증폭 유기 포토다이오드는 광증폭 메커니즘을 일으켜 약한 빛 세기의 환경에서도 신호를 잘 추출할 수 있어 생체인식 센서, CCTV, 적외선 카메라 등의 특수한 장치에 활용 가능.
- 소각 산란 기법은 유기물의 방향성과 거시적인 모양의 이해에 도움 됨.

출처

방사광 과학과 기술 2022 가을호 p50.
J. Kim et al., Materials Horizons 8, 3141 (2021). J. Kim et al., Advanced Materials 33, 2104689 (2021).

● V-2. 이종금속 나노입자가 결합된 전도성 금속유기구조체를 활용한 고감도 저항변화식 가스 센서

성과 요약

- 이종금속 나노입자(bimetallic nanoparticle, BNP) 결합 방식의 전도성 금속유기구조체(conductive metal-organic frameworks, cMOF) 제조기법 개발을 통해, PtRu@cMOF를 기반으로 하는 NO₂에 감도 높은 센서를 개발함. 광전자분광, X-선 회절분석, X-선 흡수미세구조, 확장 X-선 흡수미세구조 기법을 이용해 PtRu@cMOF의 핵생성과정, 국부 구조, Pt의 산화가를 연구함.
⇒ 높은 표면적, 기공도, 활성도를 가진 전도성 소재 개발에 기여

이용 기술	연관 빔라인
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Extended x-ray absorption fine structure(EXAFS)	실험 빔라인 : PLS-II: 10C. 연관 빔라인 : PLS-II 8C, 7D, 4D, 8A, 10D, 충북 청주 (오창) 다목적 방사광가속기 #2, #3, #7

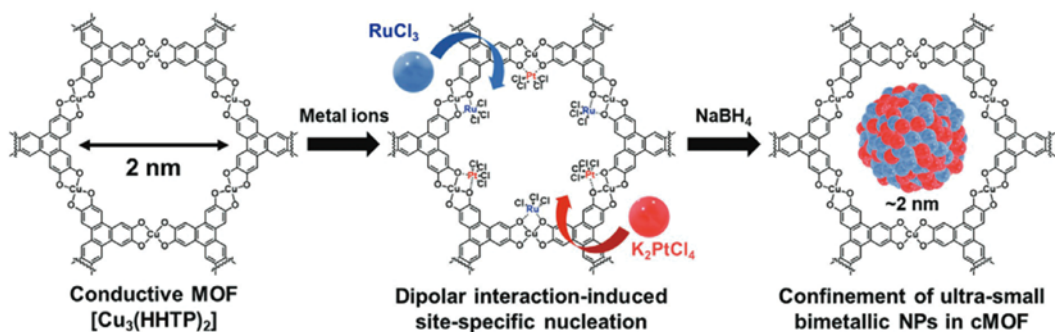
실험 내용

① 주요논점

- 전도성금속유기구조체는 높은 비표면적, 기공도 및 전기전도성으로 슈퍼캐패시터, 화학센서 등에 활용 가능.
- 경쟁력 향상 위해 금속산화물, 산화 그래핀 대비 낮은 표면 반응성의 향상 필요.

② 진행과정

- 표면 반응성 향상을 위해 소재 표면에 높은 활성도를 갖는 촉매성 금속 나노입자를 결합함으로써 해법을 찾음. 특히 이종금속 나노입자 (bimetallic nanoparticle, BNP)를 결합, 다른 원소간 시너지효과를 내는 높은 활성도를 얻음.
- 금속전구체를 cMOF 기공내부의 특정위치에 결합후 BNP의 핵생성을 유도. 1.5nm 크기의 초소형 BNP를 균일하게 합성함으로써 cMOF 기반 가스센서의 감지 특성을 획기적으로 증대시킴.



〈그림〉. PtRu@cMOF 제조 과정 모식도.

- BNP의 핵생성이 이루어지는 과정을 광전자분광학(PES)으로 분석함. X-선회절분석(XRD)으로 BNP의 결합과정에서의 cMOF의 구조변화 확인함. X-선 흡수미세구조 (XAFS)를 이용해 Pt는 0가의 상태로 존재함을 확인함. 확장 X-선 흡수미세구조(EXAFS)를 이용해 국소부위의 결정구조를 확인함.

③ 개선결과

- PtRu@cMOF 센서의 경우 NO₂의 감도가 우수함. 2ppm의 NO₂ 노출시 cMOF의 2.6배, Pt@cMOF, Ru@cMOF대비 1.34, 2.6배 높은 감도를 보임. 0.2ppm의 낮은 NO₂농도에서 8.3%의 반응을 보임
- 방사광 기법 활용으로 소재의 물리화학적 이해를 완료.

	c 2 ppm selectivity d NO₂ sensors (r.t. & air) 〈그림〉. 제조된 센서의 성능. NO₂ 가스에 대한 감도가 증가한 결과를 보여줌. After reduction (PtRu@cMOF) Before reduction (PtRu ion@cMOF) cMOFs Binding energy (eV) 〈그림〉. XPS 데이터 및 해석: O 1s에 대한 XPS 데이터를 이용하여 핵 생성 과정 확인. d Pt L₃-edge e Pt-Pt Normalized $\mu(E)$ (a.u.) Energy (eV) FT magnitude (Å⁻⁴) Interatomic distance (Å) 〈그림〉. XAFS, EXAFS 데이터 및 해석. Pt 흡수단 영역에서 얻은 데이터를 이용하여 Pt 이온 주위의 다른 이온까지의 상대적인 거리를 규명함. 이를 이용하여, Pt 이온 주위의 국소적 결정구조 확인.
응용 분야	- PtRu@cMOF 제조방법은 다양한 종류의 다중금속 나노입자 및 cMOF에도 적용 가능함. - 높은 표면적과 기공도, 활성도를 동시에 갖는 전도성 소재 개발 플랫폼으로 활용될 것임. - XPS, EXAFS, XRD로 종합적인 물성 이해. - 표면부위 이해를 필요로 하는 연구에 활용됨.
출처	방사광과학기술 29 (1), 23 (2022). C. Park et al., Advanced Materials 33, 2101216 (2021)

V-3. PRAM 메모리용 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 물질의 정확한 광전자분광 분석

성과 요약

- 비휘발성 메모리 소재인 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) 박막 표면을 이해하기 위한 광전자분광분석 수행시 범하는 오류를 명확히 제시, 제대로 된 표면 이해 기술을 제안.
- GST는 공기중에서 산화되며 기존의 광전자분광 결과들이 오류였음을 알려줌.
- GST 물질의 위상변화는 Ge, Te 이온들보다는 Sb 이온의 화학적상태와 구조가 주요하게 변화하였음.
⇒ 비 휘발성 메모리의 위상 변화 메커니즘의 정확한 이해로 차세대 메모리 소재 개발에 기여.

이용 기술	연관 빔라인
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).	실험 빔라인 : PLS-II 8A. 연관 빔라인 : PLS-II 4D, 10A, 10D. 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #3

실험 내용

① 주요논점

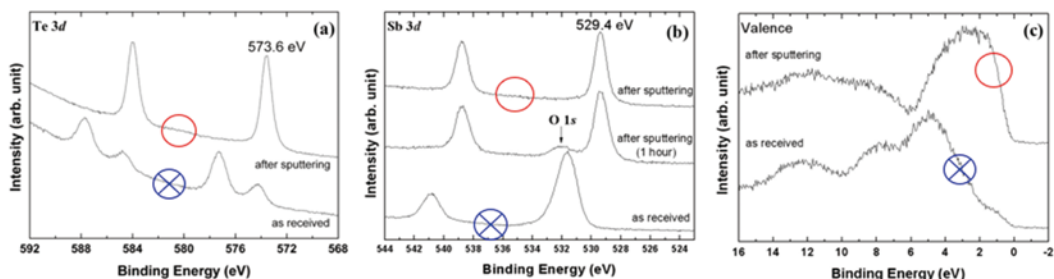
- 비휘발성 메모리 소재인 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) 박막을 이루는 Ge, Sb, Te 이온들의 거동을 이해하기 위한 확장 X-선 흡수 미세구조 기법과 X-선 산란법의 결과들 사이에 일관성이 부족함.
- GST 박막에 대해 보고된 기존의 광전자분광학 (XPS) 분석 결과들은 시료 환경 및 분석 조건마다 상이하며, 분광정보의 획득에 대한 신뢰성이 의심스러웠으며, GST의 상변화 메커니즘을 규명하는데 한계가 있음.
- GST 박막의 표면 오염 없는 정확한 광전자분광학 분석이 필요로 됨.

② 진행과정

- 방사광광전자 분광학을 정교하게 수행하여 분석한 결과, 표면 부위의 Ge, Sb, Te 이온들은 대기에 보관 시 모두 산화가 되며, 그 산화 정도는 주위 환경에 따라 다양하게 나옴을 알게 됨.
- 산화된 이온들을 제거하기 위해 mild sputter 기술을 개발하여 적용함.
- 산화된 GST 표면의 제거 후 방사광을 활용한 광전자분광학 연구를 수행 : 산화되지 않은 순수한 GST의 XPS 데이터확보.
- Ge, GeTe 기준 시료의 정보 획득.
- 이들 결과 활용, 산화되지 않은 GST 표면의 Ge, Sb, Te 분광 데이터를 정확히 분석함.
- 그 결과, 결정질, 비결정질의 위상변화에 대응하는 주 원소는 Sb 이온임을 밝힘.
- 이론 계산을 통해서도 Sb 이온의 전자준위의 변화가 위상변화의 주요한 결과임을 밝힘.

③ 연구결과

- 아래 그림의 파란색 "X" 표시로 된 XPS 데이터 : Sb, Te, Ge 모두 산화가 되어 산화되지 않은 제대로 된 XPS 데이터 대비 (빨간색의 "o" 결과들) 완전히 틀린 광전자분광 스펙트럼을 보여줌. 이러한 오류 데이터들이 대부분의 기존 보고들에 나타난 상황이었음.



〈그림〉. (a) Te 3d의 XPS 데이터, (b) Sb 3d의 XPS 데이터, (c) valence 부위의 XPS 데이터. "X"로 표시된 데이터는 표면이 산화된 상태에서 획득한 데이터로써 완전히 틀린 정보를 제공한다. 표면이 산화되지 않은 상태를 만들어 획득한 데이터는 "O"으로 표시된 데이터들임.

- Mild sputtering으로 산화층을 제거한 후 Sb 3d, Te 3d, Sb 4d, Te 4d, Ge 3d 광전자신호를 정확히 얻음 (위와 아래 왼쪽 그림; "o" 스펙트럼들).
- 결정질/비결정질 상태에서 획득한 데이터로부터, Sb 이온이 결정화가 되면서 2개의 상태를 가짐을 보여줌. (아래 오른쪽 그림). 이론 결과로도 Sb 이온의 에너지 준위 변화가 위상변화를 대변해 줌을 보여줌.

실험 내용	〈그림〉. GST 표면과 Ge, GeTe 표면에서 얻은 XPS 데이터. 상전이에 따라서 변화 하는 분광정보를 분석. 〈그림〉. Sb 4d 부위의 XPS 데이터. 이를 분석함으로써, Sb이 상변화에 주로 같이 변화함을 알 수 있음. 오른쪽에는 GST에 대해서 이론계산을 수행한 결과임. 이를 근거로 Sb의 구조 변화가 상변화와 같이 한다는 결론을 확인함.
요약	-비 산화물로 이루어진 거의 모든 소재는 광전자분광학 수행 시 산화가 쉽게 됨을 주지시키는 결과임. -이 경우 정확한 XPS 분광연구를 수행하기 위한 방법을 제시함. -표면 분석을 위한 중요한 기술임을 소개함.
출처	M.-C. Jung et al., Appl. Phys. Lett. 89, 043503 (2006) M.-C. Jung et al., J. Appl. Phys. 104, 074911 (2008)

V-4. PRAM 메모리 소재 개발 : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 소재의 성능 개선을 위한 N 도핑의 평가

성과 요약

- 위상변화 비휘발성 메모리 (Phase-change random access memory : PRAM) 물질인 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) 박막의 저항값을 높이기 위해 적용한 N 도핑의 긍정적, 부정적 역할을 규명함. → 경쟁력 있는 PRAM 물질 제조 기술 개발에 기여.

이용 기술	연관 빔라인
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [일부: X-ray absorption spectroscopy (XAS)]	실험 빔라인 : PLS-II 8A. 연관 빔라인 : PLS-II 2A, 10A. 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #3

실험
내용

① 주요논점

- $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)는 PRAM 물질로 사용되고 있는데 면저항이 작은 단점이 있음.
- 이를 개선하기 위한 방안으로 통상의 N 플라즈마 도핑이 시도되었지만, 여전히 구동에 따른 결정질/비결정질 변화에서의 신뢰성 개선이 필요한 상황임.
- 도핑 기술 개선을 위해, 현 N 도핑 결과의 정확한 이해가 필요함. 특히, 도핑하는 N 이온의 GST 내에서의 거동에 대한 이해가 필요함.

② 진행과정

〈PRAM 개발 추이〉

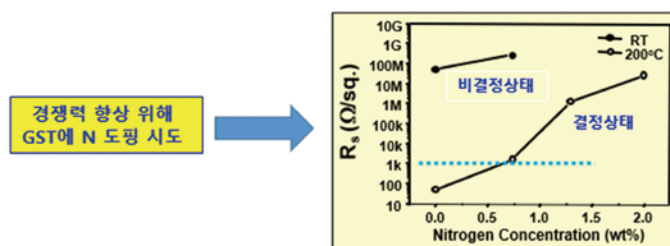
- Ge-Sb-Te 물질은 laser 조사 방식으로 on/off 기능을 구현하는 CD, DVD 메모리 소재로 활용되어 왔음. 이 물질은, laser 조사 대신, 전류를 인가하여 녹이고 식히는 방법으로도 on/off 기능 구현이 가능하여 비휘발성 위상변화 메모리 (PRAM: phase-change random access memory) 소재 물질로 재 변신함.
- GST는 PRAM의 주 물질로 일본에서 개발되었기에, 국내는 물론 여러 선진국에서 같은 기능의 대체물질 개발을 위한 다양한 연구들을 수행해오고 있음.



〈그림〉. GST는 PRAM 물질로서 중요한 역할을 함

〈GST에의 N 도핑 시도〉

- 한편, GST 소재는 결정상태에서의 면저항이 작아, 소자로 활용하기에는 전류가 많이 요구되는 단점이 있음. 따라서, GST의 저항을 크게 하는 시도들이 계속되고 있음. 면저항 값은 대략 아래 그림의 하늘색 점선 이상을 요구함. 해결책 중의 한 방법은 GST에 이종물질을 도핑하는 것임. N 도핑은 반도체 제조 유관 기술로 많이 활용되고 있으므로 GST에도 N 도핑이 시도됨. 그 결과, 아래 그림과 같이 면저항을 높일 수 있었음. 그러나, N-doped GST로 만든 소자는 신뢰성면에서 만족되지 못하였으며, 그 원인을 규명하기 위해 방사광 실험을 수행함.



〈그림〉. N 도핑으로 면저항이 올라감.

실험
내용**〈시료준비〉**

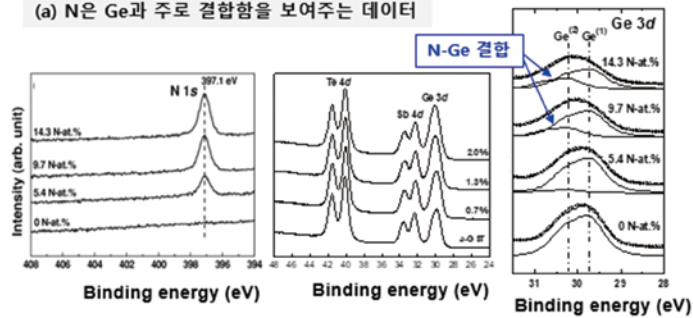
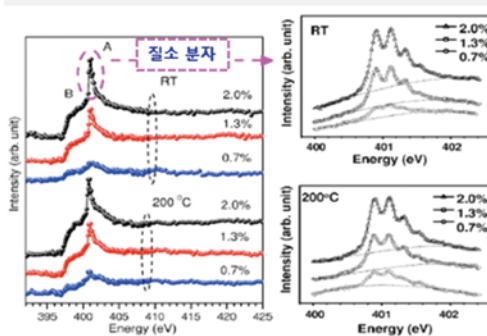
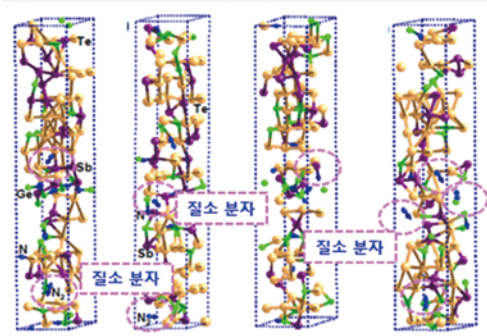
- GST 물질을 Si 기판 위에 박막 형태로 준비함 (주로 증착 기법으로 만듦).
- N 도핑은, Ge-Sb-Te 물질 증착 중에 질소 이온을 만들어 삽입하는 방식으로 함.
- GST에 도핑된 N이온의 상태를 이해하기 위해, 수백 nm 정도 두께의 N 도핑된 GST (N doped GST) 박막을 광전자분광기법 (PES) 및 광흡수분광기법 (XAS)으로 분석.

〈실험시 주의 사항〉

- 광전자분광기법 수행 시 오염된 GST 표면층 정보를 최소화하는 노하우가 필요.

③ 연구결과

- N 도핑된 GST는 도핑 없는 GST 대비 면저항이 증가함.
 - N 도핑된 GST에 대해 획득한 PES 데이터는, (그림 a), N 이온은 Ge 이온과 주로 결합하고 있음을 알려줌 (그림에 파란색으로 표시된 부분).
 - N이 도핑된 GST에 대해 획득한 XAS 데이터는, (그림 b), N 이온은 N_2 분자로도 있음을 보여줌 (그림에 핑크색 점선 부분). 질소 분자는 GST 물질의 상태변화와 상관없이 존재함. 이 질소 분자들은 제거 및 상태 제어가 어려우며, 따라서, 물질의 신뢰성을 저해하는 주요소임. (N_2 분자는 온도가 올라간 상태에서도 존재하며, 상태변화를 방해함.)
 - N은 GST 물질 안에 들어가서 분자의 형태로 있다는 연구 결과는 이후 이론 계산을 통해서도 증명 됨 (그림 c).
- ⇒ 본 연구는, N의 정교한 doping 기술의 개발 혹은 N이 아닌 다른 물질의 도핑 방향을 정하는데 기여함. 최종적으로 경쟁력있는 소재 개발에 기여.

(a) N은 Ge과 주로 결합함을 보여주는 데이터**(b) N은 분자의 상태(점선)로 존재함을 보여주는 데이터****(c) N이 분자로도 존재함(점선)을 보여주는 이론 결과**응용
분야**N의 도핑을 통한 물성 개질의 모든 기술에 활용.**

- 도핑된 물질 내의 N 상태의 정확한 이해 제공.
- N이 분자 형태로 존재할 수 있는 사항임을 알림.

출처

- K. H. Kim et al., Appl. Phys. Letters 89, 0243520 (2006)
- M. C. Jung et al., Appl. Phys. Letters 91, 083514 (2007)
- S. Zhimei et al., Appl. Phys. Letters 93, 241908 (2008)

V-5. Gate oxide 물질 연구- SiO_xN_y

성과 요약

SiO_x gate oxide에 N을 incorporation한 SiO_xN_y 박막에서의 N 원자의 결합 상태를 제대로 분석함으로써, SiO_xN_y 박막 제조 당시의 문제를 지적하고 경쟁력있는 제조공정으로의 변화를 유도함.

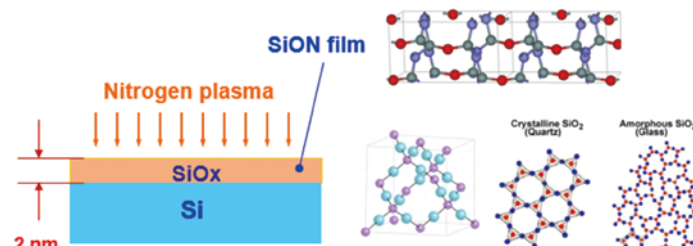
→ N 이온은 물질 내에 SiON 구조를 형성하기도 하지만, 모여서 분자의 형태를 만들어 박막 안에 내재함으로써 구동의 신뢰성을 떨어뜨림을 규명해 줌. 한편, N 1s 광전자분광학 데이터 해석을 제대로 하게 함.

이용 기술	연관 빔라인
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). X-ray absorption spectroscopy (XAS).	실험 빔라인 : PLS-II 8A. 연관 빔라인 : PLS-II 2A, 8A, 4D, 10A, 10D. 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #3

실험 내용

① 주요논점

- SiO_x gate oxide 박막은 구동에 있어서 B 이온이 이동하는 단점을 가진.
- 이를 해결하기 위해서 N을 incorporate한 ~2nm 두께의 SiO_xN_y 박막 개발이 시도됨.
- 2nm 두께의 박막 내에 깊이별 N 함량의 변화를 구현시키는 기법이 개발되었으나, 소자로서의 신뢰성에 문제가 있음. 신뢰성 개선을 위해 N 이온의 화학적 상태 규명이 필요함.
- 표면 탐구 기법인 방사광 광전자/광흡수 분광기법을 적용하는 물리화학적인 이해가 필요함.



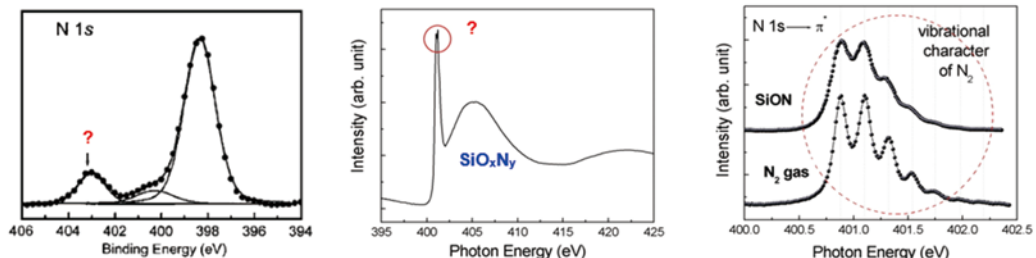
〈그림〉. 2nm 두께의 SiON 박막 제조 개념과 예상했던 구조들

② 진행과정

- 2nm 두께의 SiO_xN_y 박막에 대해서 광전자분광학과 광흡수 분광학을 수행하여, N 이온의 거동을 파악함 : N 1s 광전자 분광에서 (아래 그림 왼쪽) “?” 피크는 기존 연구에서 해석의 신뢰성이 없음. 이 피크의 화학적 상태를 정확히 규명하기 위해 N K-edge의 광흡수분광학을 수행함 (아래 그림의 가운데). “o” 부위를 더욱 자세히 연구함 (아래 오른쪽 그림). 이 결과로부터 의문점들 해소.

③ 실험결과

- N 1s의 광전자분광 정보(아래 그림 왼쪽)에서 “?” 피크는 다른 많은 연구자들이 왜곡하여 해석함.
- N K-edge 광흡수분광 데이터에서도 “?” 부위는 해석의 오류들이 있음. 이 부분을 확대하여 얻은 아래 오른쪽 그림의 결과는 N은 N_2 분자 형태로도 존재할 수 있음을 보여주는 광흡수 분광, 광전자 분광 데이터



〈그림〉. N은 N_2 분자 형태로도 존재할 수 있음을 보여주는 광흡수 분광, 광전자 분광 데이터

요약

- N 플라즈마 처리로 박막 및 시료의 상태를 변화시키는 모든 제조기법에 활용
-N 이온은 분자형태로 시료내에 존재할 수 있음을 보여줌.
- 2nm 두께의 박막 구성 이온의 화학적 상태 연구에 활용.

출처

Y.Chung, et al., Appl. Phys. Lett. 86, 022901 (2005)
H. J. Song, et al., J. Appl. Phys. 97, 113711 (2005)

● V-6. 2차원 이종구조의 gating 효과에 따른 정전기적 특성의 시각화 : 미세 공간에서의 전자에너지 준위 규명

성과 요약

- 2D 이종구조(heterostructure)로 구성된 나노 소자의 실시간 gating에 따른 미세 공간에서의 전자구조를 규명함 (valence 구조 분석).
- Nano-ARPES는 2차원 물질 같은 박막형 소재/소자의 실시간 구동 영향을 연구하는 주요 분석기술이 됨.

이용 기술	연관 빔라인
Angle resolved photoelectron spectroscopy with nanometer space resolution (Nano ARPES)	실험 빔라인 : Elettra 3.2L (spectromicroscopy 빔라인 at Elettra, Italia) 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #4

실험 내용

① 주요논점

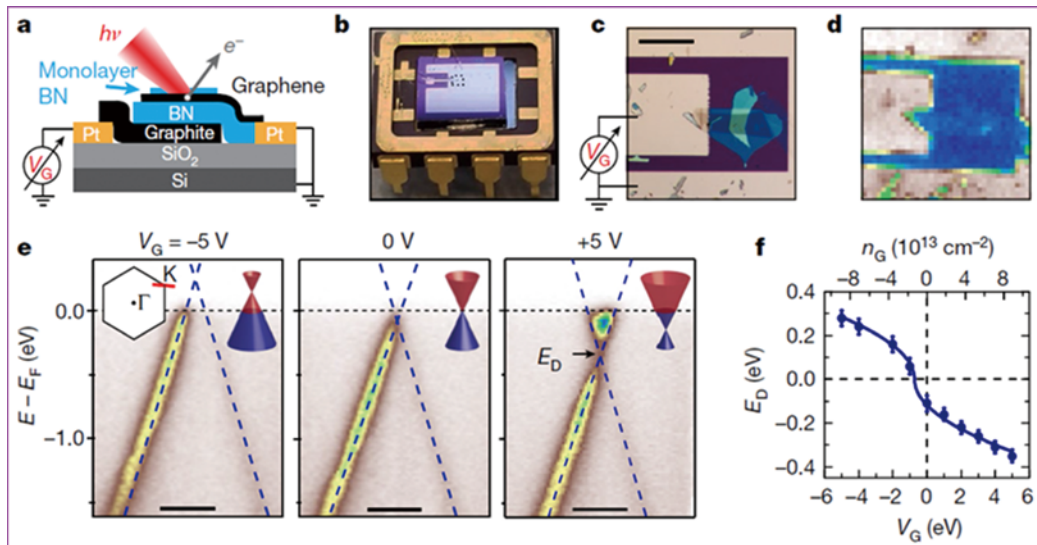
- 2차원 물질을 이용한 나노 소자의 경우, 전자에너지 분포를 제대로 규명하는 방법이 없음.
※참고 : 넓고 균일한 결정의 표면에 대한 전자구조 연구는 ARPES 기법으로 측정되어 왔음. 이 경우, ARPES에 사용되는 X-선광원의 크기는 수백 um 수준으로 미소공간에서의 전자에너지 구조를 밝히는데 한계가 있어 왔음.

② 진행과정

- X-ray lens를 이용하여 방사광원을 submicrometer로 집속시키고, 광원이 집속된 시료 부위에서 발생한 광전자를 각도분해 광전자분석장치 (nano-ARPES)로 측정함 (아래 그림 (a)).
- 2D 물질을 이용하여 나노소자를 구성하고 (아래 그림 (b), (c), (d)), nano-ARPES 기법으로 나노소자의 미세 부위에서의 전자구조를 규명함.

③ 연구 결과

- 아래 그림(e)와 같이 gate voltage를 걸어주면서 graphene 층에서 발생한 광전자의 각도별 에너지 분포를 측정. 각 gate voltage에 따라 band의 모양과 채워짐 정도는 energy shift된 형태로 나타남을 확인.
- 아래 연구 결과는 graphene에서의 전자구조 변화 결과이며, WSe₂ 층으로 된 나노소자 표면으로부터 얻은 gate 전압에 따른 복잡한 형태의 밴드 데이터들을 획득 (지면상 결과는 제시하지 않음 : 아래 논문 참조).
- 실시간 구동에 따른 미세공간에서의 전자구조 변화 연구 결과는 매우 큰 임팩트를 제공함.
- 이후, 2D 물질의 미세 부위에서의 전자에너지 구조 규명 연구들이 전세계적으로 매우 활발해짐.



응용 분야

- 나노 소자, 비균질 물질의 미세공간에서의 전자에너지 구조 규명에 활용됨.
- 특히, 실시간 구동에 따른 전자에너지 준위의 변화 연구의 주요 기술이 됨.

출처

P.V. Nguyen, et al., Nature 572, 220-223 (2019).

V-7. $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ diluted magnetic semiconductor 물질에서의 Mn rich phase 관찰 및 강자성체의 발현 근원 규명

성과 요약

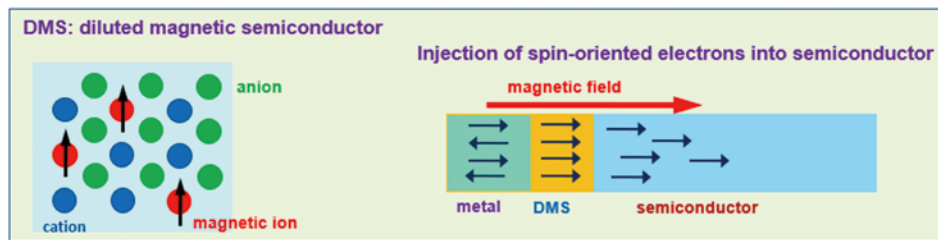
- 반도체 물질에 전이금속 물질을 인입시켜 반도체 성질과 스핀 조절 기능을 동시에 보유하는 diluted magnetic semiconductor (DMS) 가능 물질로 제조한 $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ 시료가 공간적으로 phase separate되어 Mn^{2+} 이온이 추가된 stripe 형상의 domain이 존재한다는 것을 관측함으로써, DMS 물질 제조 기술의 새 방향을 제시함.

이용 기술	연관 빔라인
Scanning photoelectron microscopy (SPEM)	실험 빔라인 : PLS-II 8A. 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #3, #4

실험 내용

① 주요논점

- DMS는 아래 그림과 같이 반도체 특성에 전하 스핀 조절 기능이 추가된 2가지 특성을 한꺼번에 가지는 소재가 될 수 있음.
- 제조된 소재는 $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ 물질임. 자성 특성 검사에 의하면 ferromagnetic (강자성) 특성을 나타냄.
- 제조된 소재가 공간적으로 단일 phase로 되어 있지 않음이 우연히 발견됨. 그렇다면, 소재의 공간적 비균질성에 대한 물리화학적인 이해와, 측정된 ferromagnetism의 근원이 무엇인지에 대한 규명 필요.



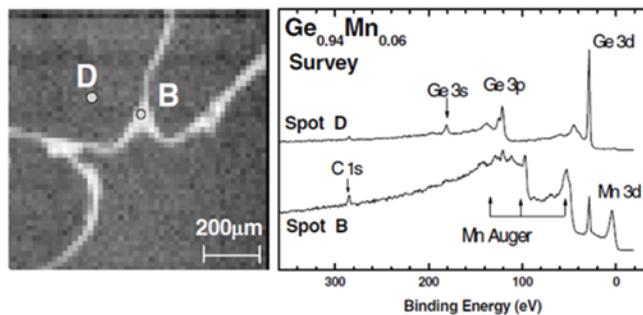
<그림>. DMS의 구성 및 활용 개념도

② 진행과정

- Ferromagnetic 특성이 관측되는 $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ 소재에 대해서 Scanning photoelectron microscopy (SPEM) 기법을 사용하여 소재가 공간적으로 단일 phase인지 확인함.
- 비균질한 경우, Mn이 추가된 부위에서의 Mn L_3 -광흡수 정보를 취해 Mn의 산화가를 규명함. Resonant PES를 수행하여 Mn 이온의 spin-state에 대한 정보를 확보하고 강자성 특성을 설명함.

③ 실험결과

- SPEM 결과는 (아래 그림 왼쪽) Mn rich 영역과 그렇지 않은 영역으로 분리됨을 보여줌. Mn rich 한 영역은 stripe 모양의 도메인을 형성함.
- 아래 오른쪽 그림의 데이터로부터, Mn-rich 영역에서의 Mn 이온은 2+의 산화가를 가짐을 알 수 있음.
- Resonant photoelectron spectroscopy 데이터 분석으로, Mn 이온은 high-spin state를 가짐을 확인함.
- $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ 소재에서 관측된 ferromagnetism은 high-spin state의 2+ 가의 Mn-rich phase 영역에 의해 나타난 결과임을 알게 됨.



<그림>. $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ 소재에 대한 SPEM 측정 이미지. 하얀색 Mn-rich phase 영역이 분리되어 나타남을 보임.

<그림>. Mn L-edge에 대한 흡수분광 데이터

실험
내용

〈연계 실험〉

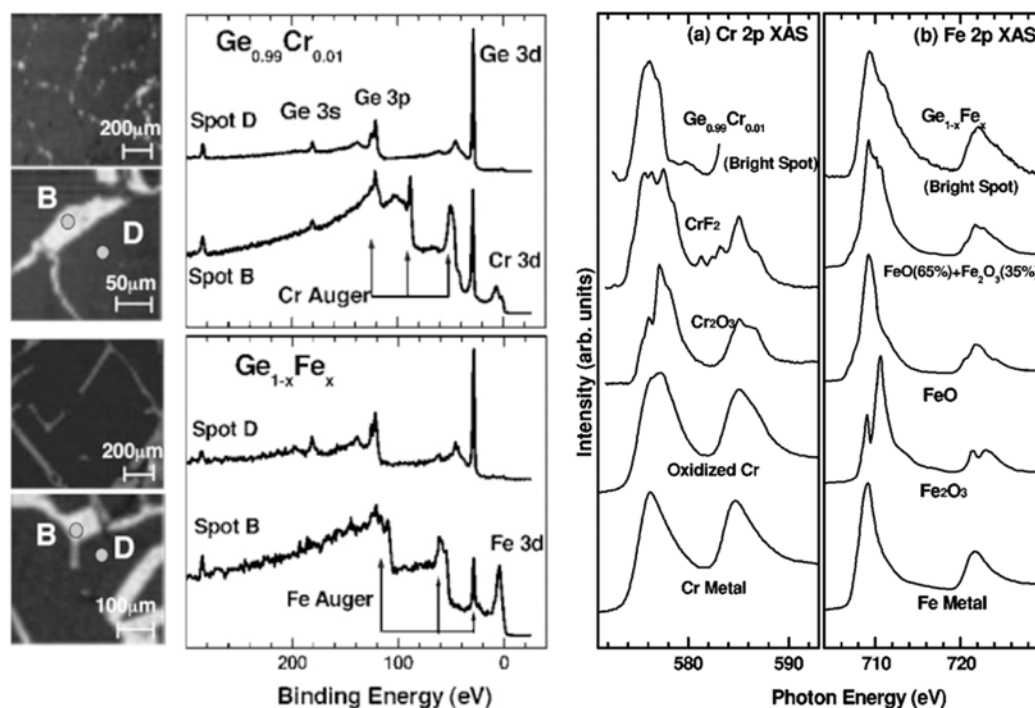
- 같은 방식으로 $\text{Ge}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 소재를 제작하고 이들에 대해서 SPEM 기법을 이용해 연구함.

 $\text{Ge}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}$ 시료의 연구 결과 :

- Cr이 첨가된 시료의 경우에도 Cr-rich한 phase와 그렇지 않은 phase로 나뉘며, stripe-모양의 도메인이 형성됨을 확인함 (아래 왼쪽 위 이미지 및 스펙트럼).
- Cr-rich한 strip-형태의 phase separation된 위치에서의 Cr L-edge 스펙트럼을 얻은 결과 [아래 오른쪽 (a) 스펙트럼] Cr은 산화된 상태임을 확인하였으며 (주로 2+ 산화상태에 3+ 산화상태가 혼재된 상황), metallic 상태를 갖지 않음을 확인함.
- Resonant PES 측정 결과와 위의 결과들은 측정된 ferromagnetism은 Cr-rich phase 부위에 의한 것임을 밝힘.

 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 시료의 연구 결과 :

- Fe이 첨가된 시료의 경우에도 Fe-rich한 phase와 그렇지 않은 phase로 나뉘며, strip-모양의 도메인을 형성함 (아래 왼쪽 아래 이미지 및 스펙트럼).
- Fe-rich한 strip-형태의 phase separation된 위치에서의 Fe L-edge 스펙트럼을 얻은 결과 [아래 오른쪽 (b) 스펙트럼] Fe는 metallic 상태가 아니며 산화된 상태임을 확인함 (주로 2+ 산화상태에 3+ 산화상태가 혼재된 상황).
- Resonant PES 측정 결과를 추가, 측정된 ferromagnetism은 Fe-rich phase 부위에 의한 것임을 밝힘.



〈그림〉. $\text{Ge}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}$ 시료와 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 시료에 대해 측정된 SPEM 데이터.

〈그림〉. Cr과 Fe 이온의 L-edge 스펙트럼.

응용
분야

- 고온 고압 기반 신소재 제조기술 개발에 활용: DMS 물질들 제조 기법의 한계를 제시, 제조 기법의 개선 방향을 제시함. 개발된 신소재와 ferromagnetism 연관성 규명 연구에 활용.

출처

J. S. Kang et al., Phys. Rev. Lett. 94, 147202 (2005)
G. Kim et al., J. Appl. Phys. 97, 10A307 (2005)

V-8. CVD중 패터닝하는 기술로 제작한 단일층 대면적 MoS₂ 이차원 물질의 각 원소의 화학적 상태 연구

성과 요약

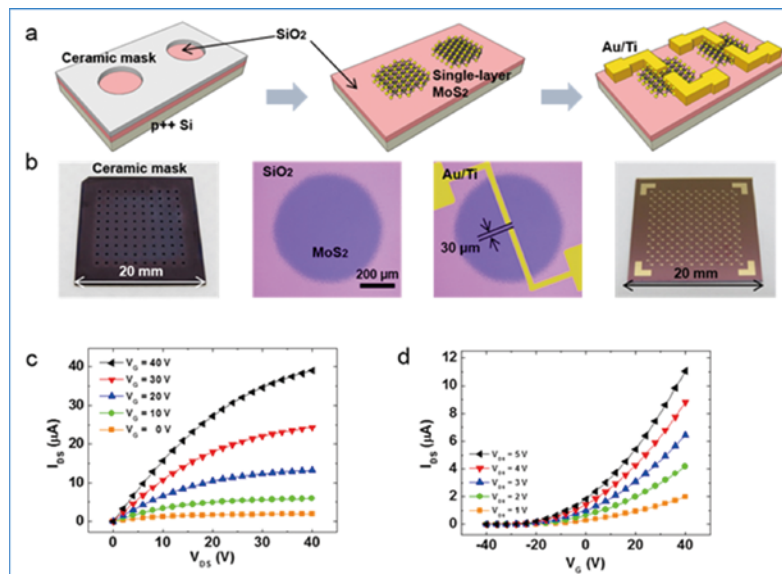
- CVD 중에 패턴까지 하면서 대면적으로 제작되는 단일층 MoS₂ 이차원 물질의 성분 및 화학적 상태를 최초로 규명함으로써, 제작된 물질의 우수성을 증명함.

이용 기술	연관 빔라인
Space-resolved photoelectron spectroscopy Scanning photoelectron microscopy (SPEM)	실험 빔라인 : PLS-II 8A. 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #3, #4

실험 내용

① 주요논점

- CVD 중에 패턴까지 되는 대면적 단일층 MoS₂ 제작기술을 개발함. 증착 중 패턴까지 만들 수 있으면, 디바이스 구성을 위한 후공정의 이점이 있음. 아래 왼쪽 그림은 이 제작공정 도식도와 제작된 MoS₂에 대해 측정된 전기적인 특성을 보여주고 있음.
- 제조된 단일층 MoS₂의 각 원소의 화학적 상태 규명이 요구됨. 여러 실험실 기반 분석 기법을 활용하였으나 각 원소의 화학적 상태 규명에 성공하지 못함.
- 시료 표면의 이온들이 산화 상태인지, stoichiometric 한지, 만약에 산화되었다면 어느 원소가 산화되었는지, 전기적 특성을 제대로 이해하기 위해서 방사광을 이용한 각 원소의 화학적 상태 규명이 필요함.



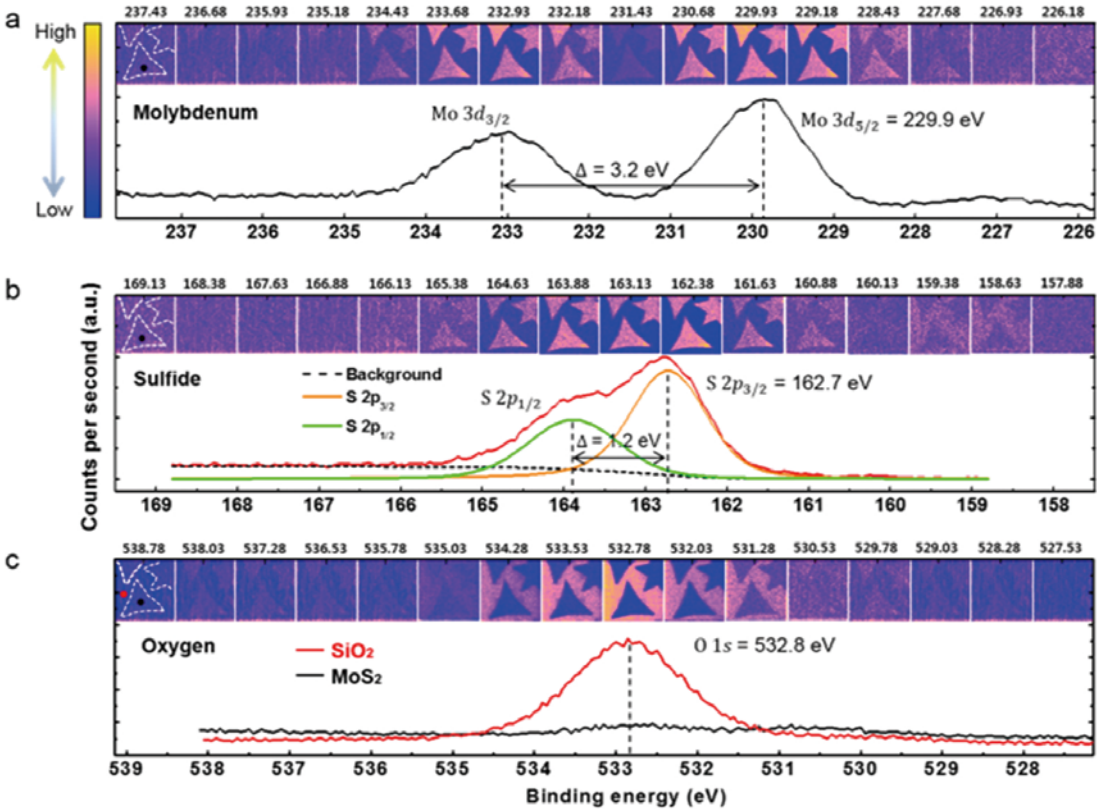
〈그림〉. MoS₂ 제조 공정과 전기 특성.

② 진행과정

- 얇은 박막의 2D 물질은 표면 분석 장치를 활용한 분석이 필요.
- 보다 정확한 분석을 위해 대면적이 되기 이전의 각 flake에 대한 연구로 진행함.
- 제작된 단일 층 MoS₂ flake의 크기는 수십 μm 이하임. 이 flake의 각 원소의 화학적 상태 분석은 광전자 분석이 가장 적합함. 그러나 광전자 분광 분석이 제대로 하기 위해서는 광원의 크기가 flake 보다 작아야 함. 즉, 방사광(X-선)을 X-선 렌즈를 이용하여 집속해야 함.
- 집속된 X-선의 크기는 sub-micrometer임. 집속된 X-선에 의해서 발생하는 광전자 중에서 Mo 3d, S 2p, O 1s 분광정보를 획득함으로써, 각 원소의 산화 상태를 확인함.

③ 연구결과 (아래 오른쪽 그림)

- 측정된 결과에 의하면, MoS₂는 stoichiometric하게 구성되어 있음.
- Mo와 S는 산소와 결합하지 않음.
- 시료는 원하는 MoS₂ 구조로 성공적으로 제작되었음을 증명함.

실험 내용	 〈그림〉. MoS₂ flake들에 대해 측정된 SPEM 데이터
응용 분야	SPEM은 미소공간에서의 광전자분광학 정보를 획득하게 하는 주요 기법임 : 2차원 물질의 미세 공간에서의 물질을 구성하는 각 원소의 화학적인 상태를 규명하는 주요 기법임. 2차원 물질로 구성된 나노 소재, 소자의 분석에 활용. SPEM은 XPS를 기반으로 하는 표면분석 기법이며, 2D 물질 분석에 유용한 정보를 얻게 함. 아래 출처에서는 다양한 2D 물질 활용 사례들을 찾아볼 수 있음.
출처	W. Park, et al., ACS nano 8, 4961 (2014). 유관연구 : S. Cho, et al., Scienc 349, 625-628 (2015) S. Kim et al., 2D Materials 4, 024004 (2017) H. Y. Jeong et al., Advaced Materials, 29, 1605043 (2017) S. Ahn et al., ACS Nano 10, 8973 (2016) D. J. Yun, et al., 2D Material 7, 025002 (2020)

V-9. $\text{Cl}_2/\text{Si}(100)$ 표면에서의 선택적 분자 흡착 패터닝 기술

성과 요약

- Cl로 termination된 Si(100) 표면의 일부분에 다른 종류의 분자를 선택적으로 흡착시키는 기술 개발.
⇒ Sub nanometer 두께의 분자층 증착 원리 이해 및 증착 기술 개발.
⇒ NH_3 , 1-Butanethiol, O_2 분자의 증착 기술 개발, Pentacene 패터닝 기술 개발, 및 graphene에 국부적으로 다른 화학적 상태를 갖는 패터닝 기술 개발.

이용 기술	연관 빔라인
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Scanning photoelectron microscopy (SPEM).	실험 빔라인 : PLS-II 8A, (일부: 4D, 10D). 연관 빔라인 : PLS-II 10A2, 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #3, #4

실험 내용

① 주요논점

- Nano lithography 기술 개발 필요.
- Si 표면 위에 단일 층 두께의 원자, 분자를 적층하는 기술 개발 필요.
- Si 표면에 증착된 단일 층의 원자, 분자를 이해하는 분광학적 기술 개발 필요.

② 진행과정

- Clean한 Si (100) 표면을 구현한 후, Si 표면 자체, Si 표면에 Cl 분자 및 Ammonia를 조사한 후 분광 정보를 확보.
- Cl로 passivation된 Si 주위를 Oxygen (혹은 Ammonia, 혹은 1-Butanethiol) 분위기로 만들고 x-선을 조사하여 조사된 부위의 Cl 원자를 Si으로부터 탈착시킴과 동시에 Oxygen (혹은 Ammonia, 혹은 1-Butanethiol) 분자를 흡착시킴.
- 이러한 기술 개발 연구를 위해 SPEM을 활용함.

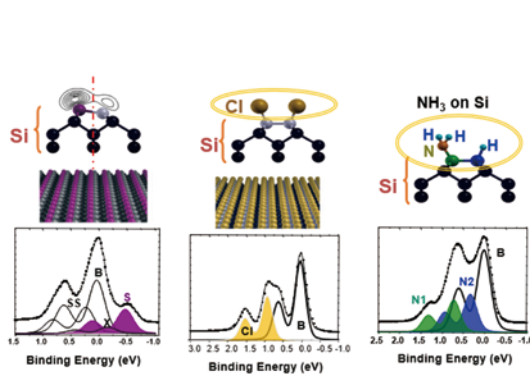
③ 연구 결과

<기본 분광정보 확보> (아래 왼쪽 그림)

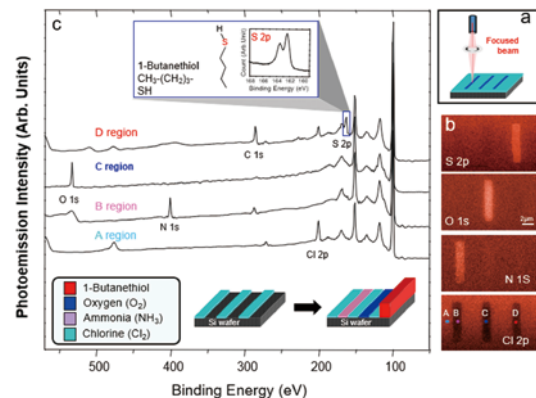
- Clean한 Si (100) 표면의 구현 및 이 표면에 대한 분광학 정보를 확보.
- Si 표면을 Cl 원자로 passivation하고 이에 대한 분광학 정보를 확보.
- Si 표면에 Ammonia를 조사한 후 분광학 정보를 확보.

<다중 분자의 동일 기판에서의 패터닝> (아래 오른쪽 그림)

- Cl로 passivation된 Si 기판의 일부분을 집속된 X-선으로 쪼여줌으로써 Cl 원자를 탈착시킴. 이 부위에 1-Butanethiol 분자가 조사됨으로써 S 함유 분자 증착.
- 같은 방법으로 Cl 원자를 탈착시킴 O 원자 증착. 같은 방법으로 N 함유 분자 증착.
- 최종, 1개의 Si 기판에 S, O, N 세가지 서로 다른 원자가 증착되었음을 확인.



<그림>. Clean Si (100) 표면, Si 표면 위에 Cl_2 및 Ammonia (NH_3) 분자가 조사된 후 얻어지는 광전자 분광 스펙트럼 결과와 이 결과를 나타내는 분자모델.



<그림>. Cl 원자로 termination된 Si(100) 단일 기판 위에 1-Butanethiol, oxygen, ammonia 분자를 원하는 부위에 증착시키는 분자 패터닝 기술 개념 및 SPEM으로 연구한 결과.

실험 내용	〈유사 기법으로 개발된 나노 패터닝 기술들〉 (1) Cl₂로 termination된 Si(100) 표면에 EUV를 이용해 NH₃ 분자를 흡착시키는 패터닝 기술 : 아래 그림에 2가지의 EUV 조사 방법을 고안함. 마스크를 이용한 EUV 조사 혹은 EUV 집속 패터닝 기술. 양 방식을 이용하여 패터닝하는 개념도와 각 기술을 적용하여 패터닝한 결과. NH₃의 증착은 분광 스펙트럼으로부터 확인할 수 있음. 이 연구를 위해서 SPEM을 사용함. 〈그림〉. EUV patterning 방식. 〈그림〉. NH₃ 분자를 이용한 패터닝 예 (2) EUV에 의한 3차원 폴리머화 유도를 통한 자발조립 펜타센 단일층 패터닝 기술 개발(아래 왼쪽 그림) : Pentacene이 화학적으로 결합할 수 있는 SiO₂ SiN, SiON 기판위에 pentacene층을 덮고, 그 위에 EUV를 쬌어주어 polymerization해 줌으로써 단일 층의 pentacene을 패터닝하는 기술을 개발. 단일층 Pentacene의 증착은 SPEM으로 확인함. (3) Graphene에의 선택적 화학기능 부여 기술 개발 : 아래 오른쪽 그림은 SiC위에 성장시킨 graphene에 mesh를 이용하여 mask를 만들고 그 위에 tetra(4-carboxyphenyl)porphine을 증착시킴으로써 graphene의 기능을 국부적으로 변화시키는 기술을 보여줌. Graphene 표면을 국부적으로 화학 상태를 변화시킴으로써 다양한 디바이스를 개발할 가능성을 높임. Graphene의 형성과 TCP의 형성은 SPEM으로 확인함. 〈그림〉. EUV 조사를 통한 Si 기판위 pentacene nanolayer를 패터닝하는 기술 개념도 〈그림〉. SiC위에 만든 graphene에 tetra-(4-carboxyphenyl)porphine을 이용하여 화학적 기능을 바꾼 기술 개념도.
응용 분야	• 나노 리소그래피 기술 개발 분야. • X-선을 이용한 나노패터닝 기술 및 나노 패터닝 내의 분광정보 획득 기술 분야. • 원자/분자층 기반의 차세대 패터닝 기술 개발 분야.
출처	S. W. Moon et al., Appl. Mater. 19, 1321 (2007). S. W. Moon et al., Appl. Phys. Lett. 91, 193104 (2007) C. Jeon et al., J. Korean Phys. 50, 1745 (2007). H.-G. Jee et al., ACS nano 4, 4997-5002 (2010) J. Baik et al., Surface Science 606, 481 (2012)

V-10. 2nm 이하 두께의 Hafnium Zirconium Oxide 필름에서의 강한 강유전성의 원인 규명

성과 요약

- 2nm 이하 두께의 초박막 Hafnium Zirconium Oxide (HZO)의 강한 강유전성의 근원을 최초로 규명함.
- 강유전성은 평면에 수직한 (112) 방향을 선호하는 조직화된 낱알갱이들(textured grains)에 의한다는 것을 규명함.

이용 기술	연관 빔라인
Wide angle x-ray scattering in grazing incidence geometry (GIWAXS)	실험 빔라인 : PLS-II 5A. 연관 빔라인 : 충북 청주(오창) 다목적 방사광가속기 #2

실험 내용

① 주요논점

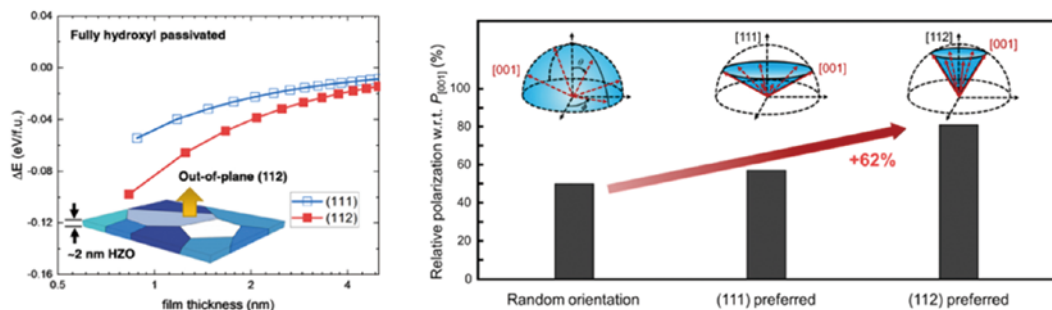
- HfO_x -기반 강유전체는 매우 얇은 (2nm 이하) 두께에서 오히려 강한 강유전성을 가지고 있기 때문에 나노 전기 소자의 새로운 패러다임을 선도할 것으로 여겨짐.
- 한편, HfO_x -기반 초박막의 미세구조나 화학적인 특성에 대한 물리적인 원인 규명이 되어 있지 않음. 그 이유 중의 하나는 대상 물질의 두께가 매우 얇기 때문임.

② 진행과정

- Hafnium Zirconium Oxide (HZO; $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$) 초 박막을 제작함.
- 2nm에서 10nm 사이 두께 박막을 제작하여, 두께에 따른 특성을 살펴봄.
- 최첨단 실험실 물성 측정 장치들(Plan view TEM precession electron diffraction, Piezoelectric force microscopy, Scanning TEM)을 이용하여 강유전성, 결정성 확인.
- 방사광 GIWAXS를 이용하여 낱알갱이들의 2차원적 분포에 대한 정보를 확인함.

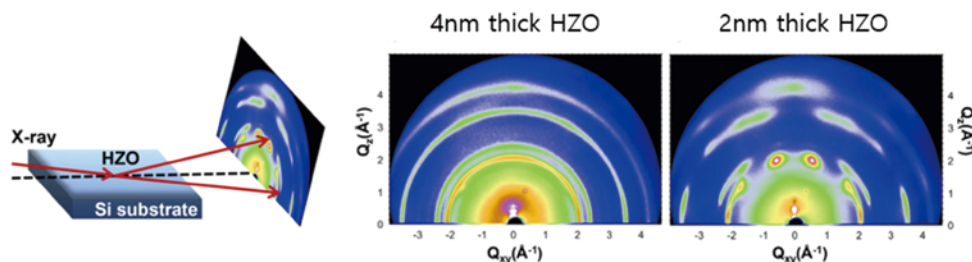
③ 연구 결과

- 2-10 nm두께 변화에 따른 HZO 박막의 강유전성 조사. 2nm의 초박막에서 강한 강유전성을 가짐.



〈그림〉. HZO 초박막에서 (112) 방향성을 가지는 강유전성이 발현됨을 확인함.

- 방사광 활용 GIWAXS를 이용하여 낱알갱이들의 2차원적 분포 정보를 획득: 모양, 방향성, 및 분포에 대한 정보를 확인함.

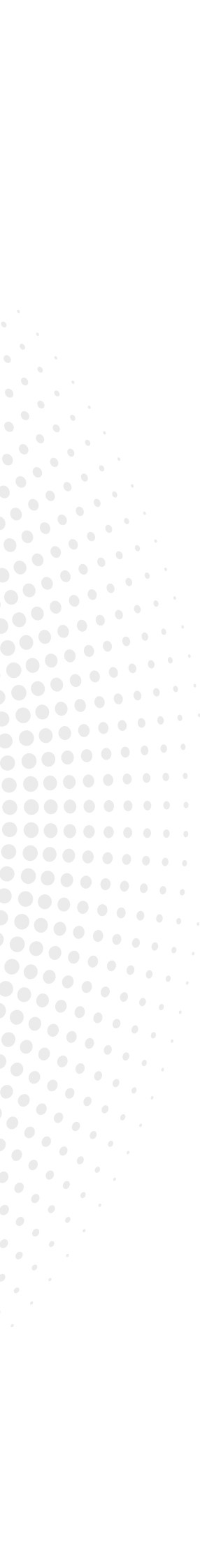


〈그림〉. GIWAXS를 이용하여 박막의 낱알갱이들의 2차원적 정보를 획득

응용 분야	차세대 미세-극한 로직이나 메모리 소자 제조 분야. ※초박막형의 HfO_2 기반 강유전체를 적용하기 위한 통찰력 제공.
출처	H. Lee et al., Applied Materials and Interfaces 13, 36499 (2021)

방사광가속기 활용사례집 집필진

- 신현준 교수 | 충북대학교 물리학과 (총괄)
 - 강태희 PM | 다목적 방사광가속기구축사업단 (부총괄)
 - 김동현 교수 | 충북대학교 물리학과
 - 안도천 센터장 | 포항가속기연구소 산업과학지원센터
 - 안형주 팀장 | 포항가속기연구소 산업과학지원센터 (산업지원팀)
 - 유영상 교수 | 충북대학교 물리학과
 - 이국승 책임연구원 | 포항가속기연구소 PLS-II 빔라인부
 - 이동주 교수 | 충북대학교 신소재공학과
 - 이수재 교수 | 충북대학교 제약학과
 - 임 준 수석연구원 | 포항가속기연구소 PLS-II 빔라인부
-



방사광가속기 활용사례집

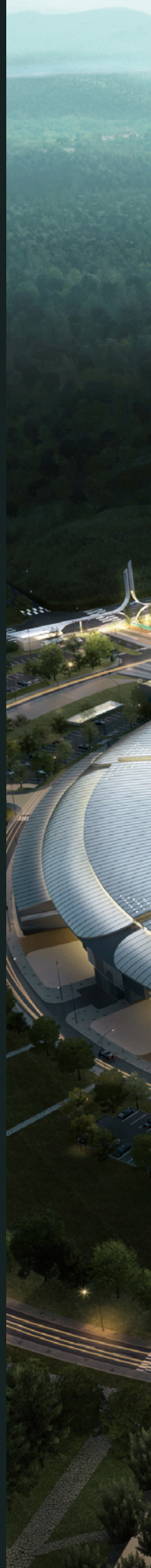
발행일 : 2024년 12월

발행처 : 충청북도 · 충북과학기술혁신원

사례집에 수록된 내용 중 문의사항이 있으시면,
아래로 연락하여 주시기 바랍니다.

28126 충북 청주시 청원구 오창읍 각리1길 7, 1관
TEL. 043-210-0834

광 기 집
사 속 사
방 가 활
용 예



방사광가속기 활용사례집

다목적 방사광가속기가
가져올 미래산업에 대한
활용사례를 만나보세요



cbist 충북과학기술혁신원
Chungbuk Innovation Institute of Science & Technology