

IR 현미경을 이용한 고분자 소재 분석

이석진 · 오성준

1. 서론

IR 현미경은 광학현미경에 적외선 분광 기술을 적용한 것으로서, 수십 μm 크기의 시료를 분석하는 방법이다. IR 현미경 기술은 소재 관련 산업 분야에서 큰 의미를 가지는데, 이는 제품의 결함, 오염, 불량 문제를 해결하는데 필수적인 역할을 수행하기 때문이다. 최근 고분자 성형물, 고분자 필름, 고분자 비드(bead), 전자 재료 분석 등에 널리 활용되고 있고, 그 사용 빈도는 점차적으로 증대되고 있다.

IR 현미경의 역사는 1949년 영국 옥스퍼드에서 시작되었으며 Barer, Cole, Thomson 등의 연구자들이 생물학 분야를 연구하기 위해 IR 분광기와 현미경을 결합하여 20 μm 크기의 직경을 가진 물질을 측정하는데 최초로 성공하였고, 1953년에는 Perkin-Elmer사에서 첫 번째로 상용화된 IR 현미경인 Model 85를 출시하였다(그림 1). 그 후, 1970년대 후반에 IR 현미경에 대한 수요가 급증하게 되는데, 이는 컴퓨터 산업에서 발생하는 오염이나 불량 문제를 해결하기 위한 목적이었다. 이때, Nanometrics (USA)사는 Nanospec/20을 출시하였는데 이 기기는 디지털 컴퓨터와 높은 감도의 mercury cadmium telluride 검출기를 사용하였다. 1980년대 초에 Digilab사는 Fourier Trans-

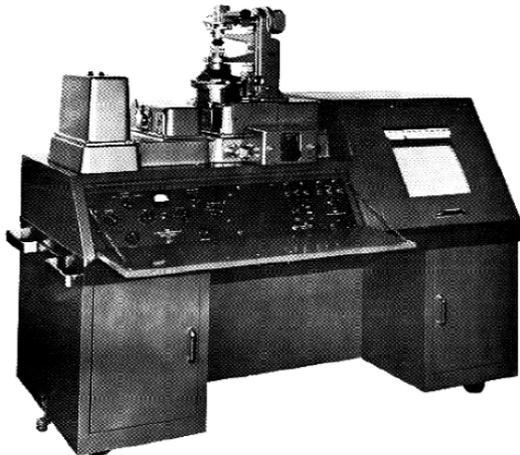


그림 1. 세계 최초 상용화 IR 현미경(1953, Perkin-Elmer Model 85).

form 적외선 분광기(FT-IR)와 현미경을 결합한 제품을 출시하게 되었으며, 이때부터 IR 현미경 기술은 국소부분을 측정하는 정성적인 기술로서 인정을 받게 되었다.

IR 현미경을 포함한 마이크로 분광학(microspectroscopy)이 지향하는 바는 보다 작은 시료의 측정이다. IR 현미경은 비교적 작은 크기의 유기물을 측정할 수 있는 장점에도 불구하고, 적외선 파장의 한계로 인해 측정 가능한 크기가 제한되어 왔으나, 최근 ATR (attenuated total reflection) 이미징 분석 기술의 발전으로 인한 공간 분해능(spatial resolution) 향상에 따라 응용성이 더욱 확대되고 있다. 또한, IR 현미경의 보완적인 기술로서 Raman 현미경 기술이 대두되고 있으며, laser beam 크기 조절이 용이하기 때문에 마이크로 시료 분석의 새로운 방법으로 등장하고 있다.

본 고에서는 IR 현미경에 대한 소개와 신 분석 기술인 ATR 이미징 등에 대해 살펴보고, IR 현미경의 보완적인 기술로 등장하고 있는 Raman 현미경의 활용 가능성에 대해 간단히 언급해 보도록 하겠다.



이석진

1999 경희대학교 화학과(학사)
2001 포항공과대학교 화학과(석사)
2002~ LG화학 기술연구원, 선임연구원
현재



오성준

1991 인하대학교 고분자공학과(학사)
1993 포항공과대학교 재료공학과(석사)
2001 Case Western Reserve Univ.
고분자공학과(박사)
2001~ University of Akron 화학과
2002 박사후 연구원
2002~ LG화학 기술연구원, 책임연구원
현재

Analysis of Polymeric Materials Using Infrared Microscopy

LG화학 기술연구원 (Suk Chin Lee and Sung Joon Oh, LG Chem/Research Park, 104-1 Moonji-Dong, Yuseoung-Ku, Daejeon 305-380, Korea) e-mail: sungoh@lgchem.com

2. IR 현미경의 기본적인 이해

2.1 IR 현미경의 기본적인 디자인

광학현미경과 IR 현미경의 구조적인 차이를 **그림 2**에서 보여주고 있으며, 기본적인 구성은 대물렌즈와 대안렌즈를 사용한다는 면에서 동일한 것을 알 수 있다. 다만, IR 현미경에서는 광학현미경과는 달리 적외선을 광원으로 사용하고 있으며, 적외선 영역의 빛을 흡수하는 렌즈 대신에 반사 광학계를 사용하고 있다. 또한, 추가적으로 측정 영역을 조절할 수 있는 field stop (aperture)을 가지고 있으며, 적외선에 민감한 검출기를 사용한다. 실제적으로는 IR 현미경은 광학현미경 기능을 구현할 수 있어서 시료 관찰을 먼저 수행한 후 광 경로를 변경하여 IR 스펙트럼을 측정하게 된다.

2.2 IR 현미경의 측정 분해능¹

광학 또는 IR현미경에 적용되는 분해능(resolution)은 아래의 관계식으로 정의하며, 이를 Rayleigh criterion 이라고 부른다.

$$\text{분해능}, d = 0.61 \times \lambda / NA \quad (1)$$

여기서, NA 는 numerical aperture로서 $n \times \sin \theta$ 의 값을 가지며, 각각의 대물렌즈의 디자인에 따라 정해져 있는 고유한 값이다(n : 굴절률, θ : 빛의 입사각). **그림 3**에서 보는 바와 같이 Rayleigh criterion 보다 큰 경우 분해가능(resolved)이라고 하고, 작은 경우 분해불능(unresolved)이라고 할 수 있다. IR 현미경에서는 일반적으로 $NA=0.6$ 정도의 대물렌즈를 사용하므로 분해능은 파장에 근사한 값을 가지게 된다. 일반적인 적외선 분광 파장영역은 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ 이므로 이러한 파장 영역에 해당하는 공간 분해능을 가지고 있다고 생각하면 된다.

2.3 Aperture or Field Stop

IR 현미경에서는 aperture의 용어가 관용적으로 사용되고 있는데, 이보다는 field stop이 정확한 표현이다. Field stop은 조절 가능한 knife blade로 이루어져 있으며, 수동 또는 자동으로 크기를 조절함으로써

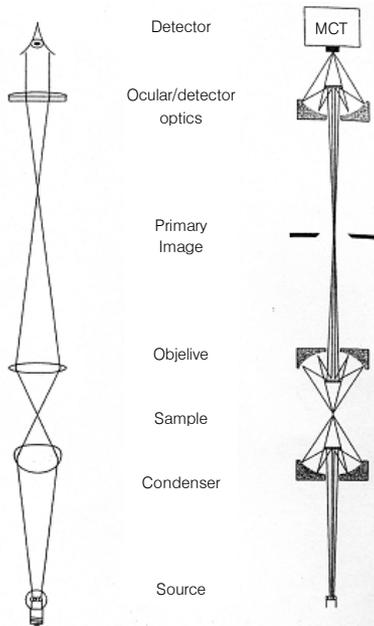


그림 2. 광학현미경과 IR 현미경의 비교. IR 현미경의 구성은 반사 광학계로 이루어짐.

검출기에 도달하는 빛의 제한을 통해 국소부위의 측정을 가능하게 한다. 이 field stop은 수 μm 수준까지 비교적 정밀하게 제어할 수 있지만, field stop blade 경계 면에서 발생하는 빛의 회절 현상 때문에 실제 측정되는 영역은 field stop보다 조금 더 커지게 된다.²

2.4 IR 현미경을 이용한 측정 방법

IR 현미경을 이용한 측정 방법으로는 투과(transmission), 반사(reflection), ATR (attenuated total reflection)법 등이 있다. 투과법은 시료가 적외선 빔을 잘 투과시킬 수 있는 경우에 이용할 수 있는 방법이며, 반사법은 적외선을 반사시킬 수 있는 기재(substrate) 위에 시료가 코팅되어 있거나 놓여 있는 경우에 활용될 수 있다. ATR 법은 ATR 크리스탈을 시료 표면에 접촉시켜 스펙트럼을 측정하는 분석 방법이다. 이에 대한 광학적인 구성에 대해 **그림 4**에 나타내었다. 기본적인 측정 절차는 광학현미경 기능을 이용하여 시료를 관찰하고, 측정부위가 현미경의 관찰 이미지의 중심(cross-hair)에 위치하게 한 다음, 광의 경로를 적외선 측정으로 전환하고 투과/반사/ATR 법 등을 이용하여 스펙트럼을 측정한다. 물론, 각 측정 이전에 동일한 조건에서의 백그라운드 측정되어 있어야 한다.

2.4.1 투과/반사 모드

투과모드에서 적외선은 샘플을 투과하게 되면 빛의 흡수가 일어나게 된다. 빛의 흡수는 Beer's law에 의해 두께 또는 농도에 비례하

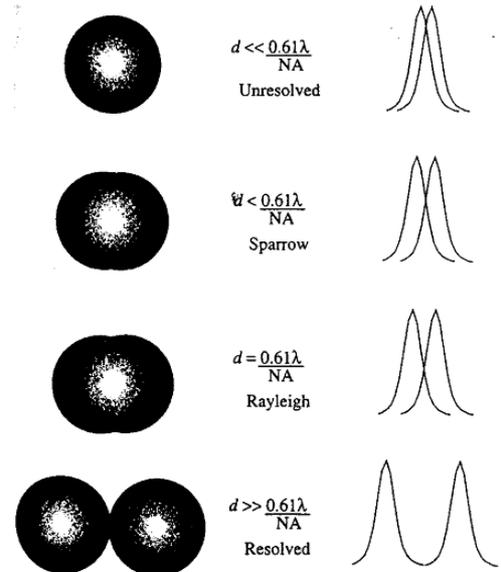


그림 3. Rayleigh criterion과 분해능의 관계를 나타낸 그림.

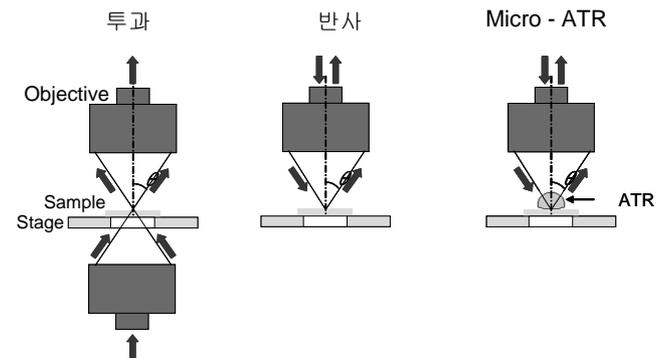


그림 4. IR 현미경을 이용한 기본적인 측정 방법: 투과, 반사, ATR 모드.

게 되며, 흡수가 많아져서 빛이 검출기에 도달하지 못하게 되면 신호 포화(peak saturation) 현상이 발생하게 된다. 따라서, 샘플 두께를 적정하게 유지해야 하며, 일반적으로 고분자 시료의 경우 10~20 μm 를 유지해야 포화 현상이 없는 깨끗한 스펙트럼을 얻을 수 있다.

금속 기재와 같이 적외선 영역을 반사하는 기재 위에 샘플이 놓여 있게 되면 입사되는 적외선은 샘플을 투과한 다음, 기재에서 다시 반사되어 검출기로 들어간다. 이때, 샘플에 의해 적외선의 흡수가 일어나게 되고, 그러한 상호작용의 결과로 스펙트럼이 얻어진다. 이때, 투과스펙트럼과 유사한 스펙트럼이 얻어지게 되며, 경로(path length)는 투과모드에 비해 두 배정도 증가한다. 따라서, 적정 두께는 일반적인 투과모드의 절반 정도가 되어 5~10 μm 면 적당하다. 이러한 측정 기법을 RA (reflection absorption) 이라고 한다. Specular reflection 이라는 분석기법은 표면에서 발생하는 5% 정도의 빛의 반사를 이용하는데, 주로 표면이 매끄럽고 샘플의 두께가 두꺼운 경우에 측정 가능하게 되며, 활용도가 높은 방법은 아니다.

이러한 투과/반사 측정방법에서는 두께 조절을 위해 마이크로토팅 등의 시료 전처리를 하거나, 용액의 농도조절 후 기판에 캐스팅을 실시하게 된다. IR 현미경 측정 시 또 다른 제약은 대기 중에 존재하는 수분이나 CO_2 에 의한 간섭이며, 이는 적정 두께일 경우 영향을 별로 끼치지 않지만 시료의 두께가 얇아지게 되면 더 민감하게 느껴지게 된다.

2.4.2 ATR (Attenuated Total Reflection) 모드

적외선 분광학에서 attenuated total reflection (ATR) 방법은 입사각이 임계각보다 클 경우, 시료와 크리스탈이 이루는 계면(interface)에서 입사 빛의 전반사가 일어나는 현상에 기반을 둔다.³ 이때, 적외선은 evanescent wave의 발생으로 인하여 시료 안으로 매우 짧은 거리만큼 침투를 하게 된다. 이렇게 침투된 빛은 크리스탈과 접촉하고 있는 시료에 의해 흡수되고, 그 결과로 스펙트럼으로 나타나게 된다. 스펙트럼은 빛의 입사각, 파장, 시료와 크리스탈의 굴절률과 같은 여러 변수들에 의존한다. Evanescent wave의 침투 깊이(penetration depth), d_p 는 식 (1)과 같이 정의된다.⁴

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_p (\sin^2 \theta - n_{sp}^2)^{1/2}} \quad (2)$$

여기서, d_p 는 시료와 크리스탈이 형성하는 계면으로부터의 거리를 의미한다. 이 계면에서 evanescent wave의 세기는 초기값의 $1/e$ 로 감소된다. λ 는 입사빛의 파장, θ 는 입사각, n_p 는 crystal의 굴절률, n_{sp} 는 시료와 crystal의 굴절률 비이다. **그림 5**는 Zinc Selenide/Diamond ($n=2.4$)와 Germanium ($n=4.0$)의 파장에 따른 penetration depth를 나타내고 있으며, 시료의 굴절률을 1.5로 하여 계산되었다. 1000 cm^{-1} 를 기준으로 했을 때, 45° 의 입사각에서 ZnSe/Diamond (굴절률 2.4)는 Ge (굴절률 4.0)보다 3배 정도 더 깊이 침투됨을 알 수 있다. 또한, 파장이 증가함에 따라서 빛의 침투 깊이는 증가하게 되는 것을 알 수 있다.

IR 현미경에서 ATR 액세서리는 전용 ATR 대물렌즈를 사용하는 경우와 일반 투과/반사 대물렌즈의 말단에 ATR 부속을 장착하여 사용하는 경우가 있으며, 일반적으로 후자의 방법을 사용한다. 빛의 입사각은 고정되어 있으며, Ge, Si, Diamond, ZnSe 등의 크리스탈 사용이 가능하다. ATR을 이용한 분석법의 장점은 투과/반사법과는 달리 적

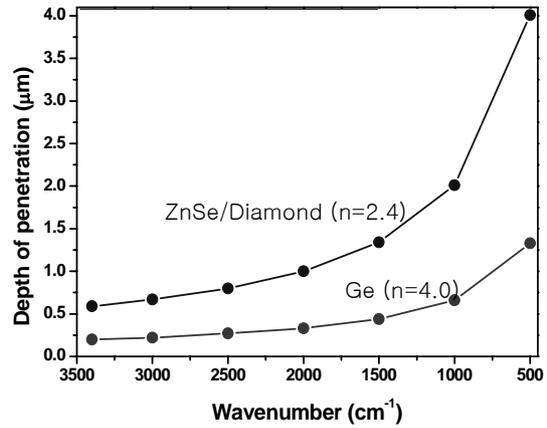


그림 5. ATR 분석에 있어서의 penetration depth simulation 결과(ZnSe/Diamond, Ge, 45°).

정 두께를 유지하지 않아도 되기 때문에 특별한 샘플 전처리가 필요하지 않거나 간단한 데 있다. 측정하고자 하는 시료는 노출되어 있기만 하면 되며, 접촉을 하게 되면 표면의 스펙트럼이 측정된다. 샘플 접촉 지름은 대략 50 μm 정도로 비교적 큰 편이며, 측정부위가 접촉 지름보다 크다면 손쉽게 측정이 가능하지만, 접촉지름보다 작은 이물의 경우 스펙트럼 연산(spectral subtraction) 방법 등에 의해 30 μm 정도까지 측정 및 분리가 가능한 수준이나 이보다 작은 경우는 주변부의 스펙트럼과 섞여 단일 스펙트럼을 얻는 분석이 어려워진다.

2.5 검출기(Detector)

IR 현미경에서는 일반적으로 액체질소로 냉각하는 mercury cadmium telluride (MCT, HgCdTe) 검출기를 사용한다. 검출기의 종류로는 narrow ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$), medium ($\sim 580 \text{ cm}^{-1}$), wide band ($\sim 450 \text{ cm}^{-1}$) 등이 있으며, narrow band형이 감도가 제일 높다. Wide band형은 원적외선 영역을 측정할 수 있다는 점에서 무기재료의 분석에 활용성이 있다. 검출 소자의 크기는 $250 \times 250 \mu\text{m}$ 이 보편적으로 사용되며, 소자의 크기가 작을수록 noise가 감소하여 S/N이 높아지는 것으로 알려져 있다.

이미징 실험을 위한 검출기로서는 focal plane array (FPA) MCT detector를 사용하며, 이는 각 $40 \times 40 \mu\text{m}$ 의 MCT 소자를 64×64 등의 array로 배열한 것이다. 또, 다른 형태로서 linear array detector가 있으며, 1×16 등의 배열을 가지고 있다.

3. 화학적 마이크로 이미징의 개요

3.1 단일/매핑/이미징 분석⁵

하나의 국소부위를 측정하는 방법을 단일 분석(single point analysis)이라고 하며, 정밀하게 제어되는 자동 스테이지를 x, y축의 일정간격으로 순차적으로 움직여 이미지를 구성하는 방법을 매핑(mapping)이라고 한다. 이미징이란 focal plane array 검출기 등을 이용하여, snap shot 형식으로 spectral image를 얻는 방식을 말한다. Linear array detector를 이용하는 경우 매핑 기능을 이용하여 이미징을 구현하는데, 엄밀한 의미의 이미징은 아니지만 단일 매핑(single point mapping)과 구분하기 위해 이미징 범주에 넣기도 한다. 매핑과 이미징 기술의 발전은 관능기(functional group)의 분포를 확인하

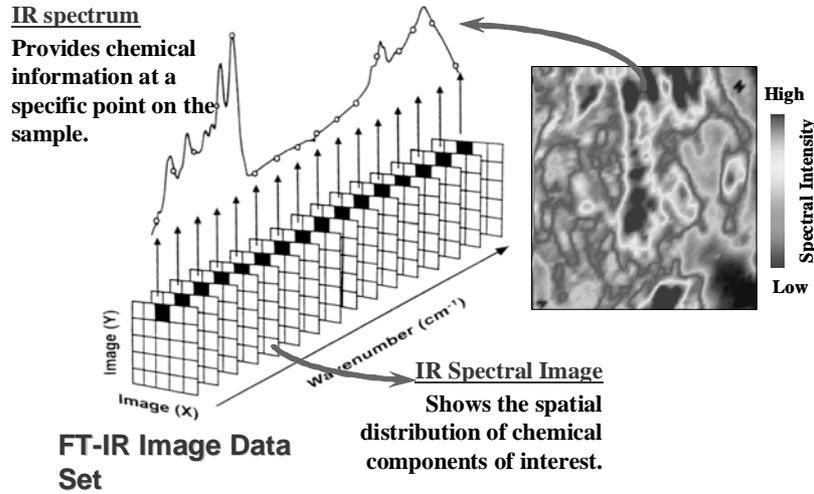


그림 6. Infrared chemical imaging의 기본적인 개념의 도식.

고자 하는 수요에서 시작되었다.

매핑에서는 field stop을 이용해 적당한 aperture size를 정하고 step size를 조절하여, 1D 또는 2D 매핑을 실시하게 된다. 이 방법의 단점은 장시간의 측정을 필요로 하며, 적절한 S/N을 유지하기 위해 aperture size를 작게 조절하기가 어렵다는 것이다. 또한, aperture를 작게 조절하더라도 회절의 효과 때문에 조절된 크기보다 큰 범위의 정보가 얻어진다. 이러한 단점을 극복하고 빠른 속도로 측정할 수 있는 이미징 방법이 요구되어, MCT focal plane array (FPA) 검출기를 사용하게 되었으며, 이를 이용하여 64×64 등의 infrared chemical image를 빠른 시간에 구성할 수 있게 되었다. 이 기술은 초기에는 step scan을 이용하여 이미지 하나를 얻는데 3분 여가 소요되었으나, 현재는 rapid scan을 이용한 새로운 검출기의 등장으로 10여 초 이내에 하나의 이미지 스펙트럼을 확보하는 것이 가능해졌다. 1×16 등의 linear array 검출기에서는 스테이지를 순차적으로 움직이면서 매핑하여 이미지를 구성하게 되는데, rapid scan 방식의 focal plane array 보다는 느리지만 단일 매핑(single point mapping)에 비해서는 비교적 실용적인 이미지 측정속도를 보인다.

그림 6은 image data set에 대한 간략한 설명이다. 이미지는 정해진 array의 single “snap shot”으로 측정되며, 여러 번의 스캔을 통해 평균된 이미지를 얻을 수 있다. 얻어진 이미지 데이터로부터 IR spectrum과 IR spectral image에 대한 정보를 얻을 수 있다. IR spectrum은 시료의 특정 부위에서 어떤 화학적인 정보가 있는 지를 알려 주며, spectral image는 특정 화학적 성분의 공간 분포(spatial distribution)를 나타낸다.

3.2 공간/픽셀 분해능

IR 현미경의 공간 분해능(spatial resolution)은 광학적으로 계산되는 분해능이며, 2.3에 기술된 바와 같이 $d=0.61 \times \lambda/NA$ 의 Rayleigh criterion으로 결정되어진다. Numerical aperture 0.6을 기준한다면, 공간 분해능은 적외선 파장 값에 근사하게 된다. 이에 반해 픽셀 분해능(pixel resolution)은 하드웨어적 구성으로 결정되어지는데, 64×64 FPA 픽셀에 field of view (FOV)가 350×350 μm인 시스템에서는, 하나의 pixel당 5.5 μm(350/64)의 픽셀 분해능이 계산된다. 측정범위의 공간분해능은 2~15 μm인 것을 고려할 때, 이미지에서의 분해능은 5.5 μm 미만의 단파장에서는 픽셀 분해능(5.5 μm)에, 그

이상의 장파장에서는 공간 분해능(즉, 파장)에 의존할 것으로 판단 된다.

3.3 ATR 마이크로 이미징

광학현미경에서 공간 분해능을 높이기 위해서 굴절률이 높은 오일을 대물렌즈와 샘플 사이에 넣어 측정하는 방법이 있다. 이는 굴절률 1인 공기 대신에 굴절률 1.5의 기름의 사용이 NA 값의 증가를 가져오기 때문에 공간 분해능이 향상되는 것이다. 이와 같이 ATR 측정에 있어서도, 굴절률이 높은 ATR crystal의 채용에 따라, NA 값이 변하여 이론적인 공간 분해능의 향상을 가져오게 된다. Germanium(Ge) crystal의 경우 굴절률 $n=4$ 이므로, NA 값의 4배 증가로 인해 공간 분해능은 일반측정의 1/4로 개선이 이루어진다. 또한, 이미징에서는 Ge 이 일종의 볼록렌즈처럼 작용하여 대물렌즈의 배율이 굴절률에 비례하여 증가하게 되며, 이에 따라 pixel 수는 유지된 상태에서 FOV가 1/4 정도로 감소하게 되어, 픽셀 분해능이 1/4 정도로 감소하게 된다. 다시 말하면 공간 분해능이 2~15 μm이며, 픽셀 분해능이 5.5 μm이었던 시스템이, ATR 마이크로 이미징의 적용으로 공간 분해능 0.5~3.8 μm, 픽셀 분해능 1.4 μm로 개선이 되게 된다. ATR 마이크로 이미징의 사용은 기존의 IR 파장의 한계로 인한 공간 분해능 한계를 극복하였다는데 의미가 있으며, 기존의 기법으로 분석이 어려웠던 10 μm 이하 크기 시료에 대한 분석이 용이하게 되었다. 이에 대한 응용 기술의 발전은 최근 수 년간 이룩되었으며, 현재 형식은 다르지만 세 개 정도의 기기업체에서 ATR 마이크로 이미징을 지원하고 있다.

4. IR 현미경을 이용한 고분자 소재 분석

4.1 유기 이물 단일(Single Point) 분석

1980년대 IR 현미경 기술이 컴퓨터 산업에서의 오염 및 불량 해결을 위해 발전했던 것처럼, 현 시점에 있어서도 대부분의 수요는 전자 또는 석유화학 소재에 대한 이물분석인 것으로 판단된다. 이러한 분석은 지금까지 단일 분석(single point analysis)으로 진행되어 왔으며, 시료 전처리 기술(microsampling technique)들이 수반되어 발전되어 왔다. 그 후, ATR 기능의 채용으로 시료 전처리의 부담은 작아지게 되었으며, 최근 Ge ATR 이미징 기술의 도입으로 분해능이 대폭

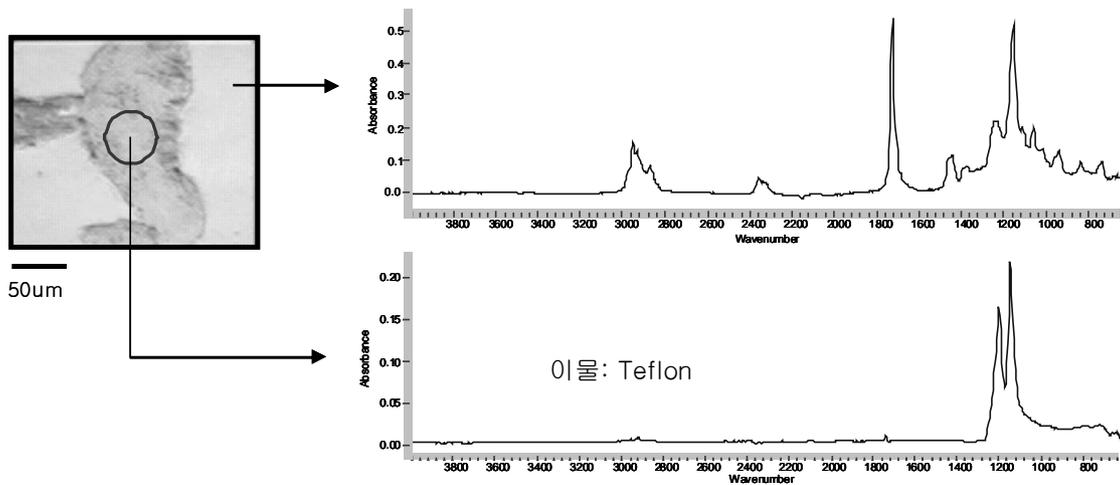


그림 7. Single point ATR 현미경 기법으로 측정된 이물 분석 사례.

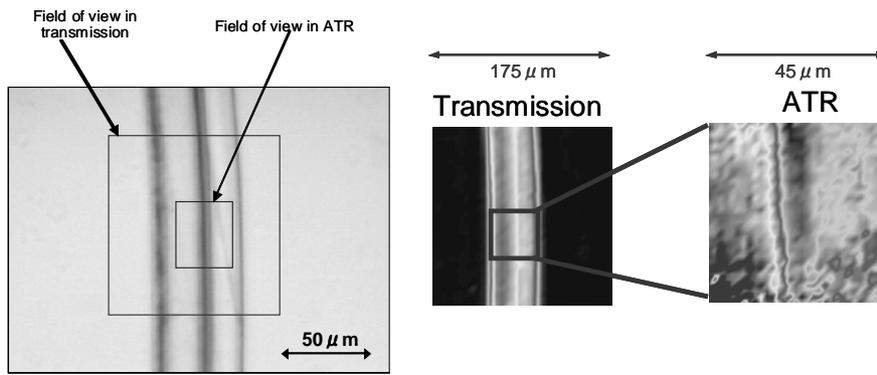


그림 8. Chemical imaging을 이용한 multilayer 분석. Transmission/ATR imaging이 비교됨. ATR imaging에서는 interface layer를 확인할 수 있음.

향상되어 보다 많은 활용이 기대되고 있다. 그림 7에 ATR을 이용한 단일 분석 결과를 나타내고 있으며, 점착제 기재 위에 있는 테플론 이물을 검출하였다. 이물의 크기는 수백 μm 에 해당하므로 ATR 접촉식으로 손쉽게 측정이 가능하였다.

4.2 다층필름(Multilayered Film) 분석⁶

고분자 소재는 기능성 강화를 위해 여러층의 적층 필름으로 구성하게 되는데, 이에 대한 분석이 필요한 경우가 있다. 마이크로 토핑을 통해 필름을 전처리 하게 되고 이에 대한 각각의 구성 성분을 측정하게 된다. 그림 8에서는 투과 이미징과 Ge ATR 이미징 사례에 대해서 비교하고 있으며, 투과 이미징에서는 계면이 잘 관찰되지 않는 반면, ATR 이미징은 개선(4x)된 공간 및 픽셀 분해능으로 관찰이 용이하다. 또한, 같은 시스템에서의 투과 이미징과 ATR 이미징의 FOV의 차이도 확인할 수 있다.

4.3 깊이(Depth Profiling) 분석⁷

점착성 향상을 위한 polyimide 필름의 표면처리의 경우, 내부에 구조적인 변화가 발생되며, 이러한 구조적인 변화는 polyimide 필름의 점착성에 영향을 미친다. IR 현미경을 이용하여, 경사 절삭 방법에 의한 샘플 전처리와 단일 ATR 측정법을 결합하여 깊이에 따른 분석이 가능하다. 그림 9에 그 결과를 나타내었으며, polyimide 필름을 KOH 용액으로 처리를 하게 되면, imide ring opening에 의해 carboxylic acid salts와 amide (-CONH-) 구조가 형성된다. 필름 내부에는 imide ring에 의한 피크가 강하게 나타나지만, 표면으로 갈수록

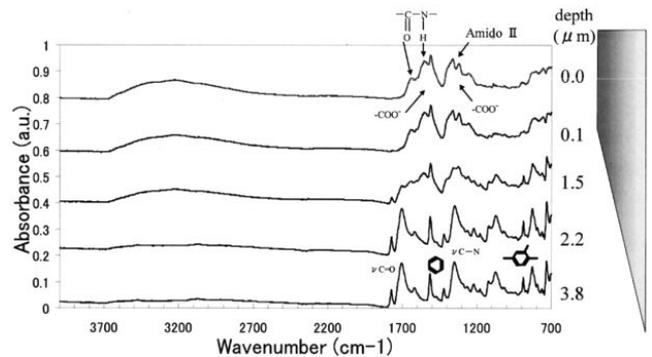


그림 9. 경사 절삭법과 ATR 단일 측정을 이용한 depth profiling 사례.

carboxylic acid salts와 amide (-CONH-) 구조에 의한 피크가 강하게 나타나는 것을 알 수 있다.

4.4 고분자 블렌드 분석

10 μm 이상의 분석 영역에 대해 고분자 블렌드에서의 상(phase)의 구성 분포를 관찰하는데 있어서 IR 현미경 기술은 유용한 분석 방법이 될 수 있다. 특히, 이미징을 이용하게 되면 측정가능 분해능의 향상으로 상분리 도메인의 관찰 및 스펙트럼의 측정이 가능해진다.^{8,9} 하지만, 상분리 도메인이 분해능 이하로 작아질 경우 구분이 불가능하다. 이러한 이유로 주로 유동성이 좋은 저분자량 고분자 블렌드에 적용이 되었으며, 상 융합(phase coalescence) 과정에 의해 도메인

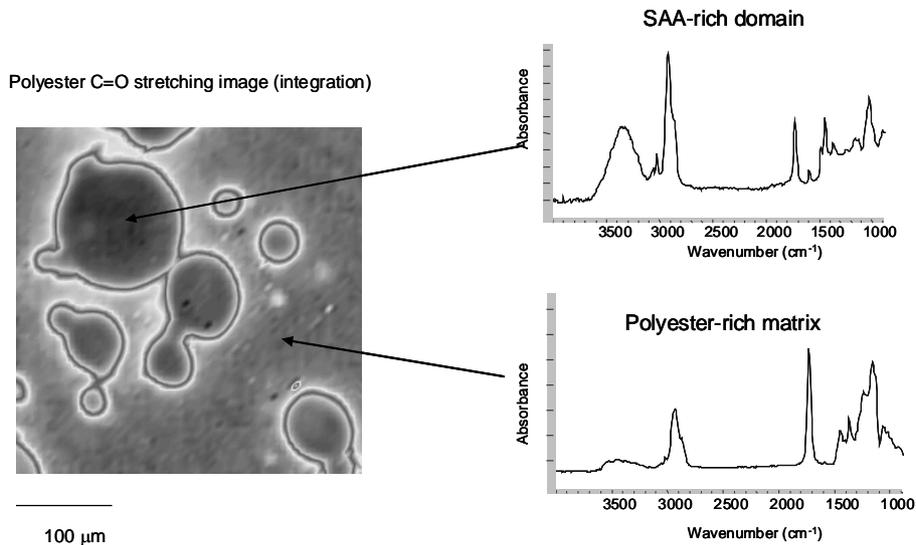


그림 10. Poly(styrene-co-allyl alcohol)/polyester blend의 chemical imaging (64×64 pixels)결과. 각 phase에서의 partial miscibility를 확인할 수 있음.

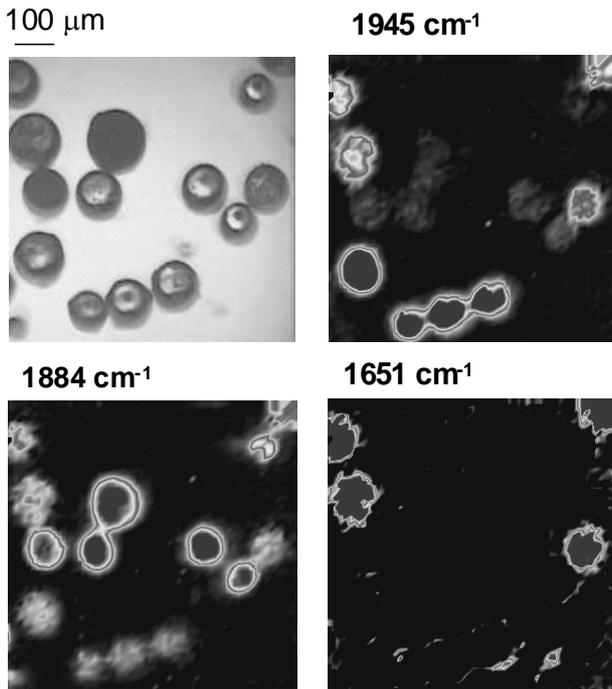


그림 11. Polystyrene bead의 chemical imaging 결과. 화학 미세구조의 차이에 따른 세 종류의 비드 구분 가능함.

의 크기가 성장이 되면 관찰이 가능한 수준이 된다. 그림 10은 poly-butadiene/polyester blend의 이미징 결과를 보여주고 있으며, 각각의 상(phase)에서의 스펙트럼 측정을 통해 블렌드에서의 부분 용해도(partial miscibility)를 확인할 수 있다.¹⁰

4.5 비드(Bead) 분석

IR 마이크로 이미징은 고분자 비드의 분석에 활용 가능하다. 비드의 크기가 수십 μm 이상의 경우 투과 이미징 기법을 사용하며, 10 μm 미만의 작은 크기일 경우 ATR 마이크로 이미징을 적용할 수 있다.¹¹ 그림 11은 polystyrene bar coded resin에 적용된 사례를 나타내고 있으며, 비드의 미세화학 구조의 변화에 따른 적외선 흡수 구간을 선택함으로써 이미징 상에서 비드의 종류를 구분할 수 있다.¹²

5. 경쟁기술: Raman 현미경 분석¹³

Raman 효과(Raman effect)란, 레이저 광원의 단일 파장의 빛을 시료에 조사했을 때 시료와 레이저 광원의 상호작용으로 인해서 입사광과 동일 파장을 가진 빛 이외에 그보다 긴 파장이나 짧은 파장의 빛이 산란되어 나타나는 현상을 말한다. 입사된 광원과 같은 파장의 빛이 산란되어 나오는 경우를 elastic scattering이라 하며, 반면에 분자의 진동에너지 만큼을 흡수하거나 방출한 후 바닥 상태로 돌아오는 경우를 Raman scattering이라 한다. 이러한 Raman 효과는 적외선 분광법과 마찬가지로 분자의 진동에너지 준위 사이에서 기인되는 것이며, 분자결합의 진동 및 회전에너지에 대한 유용한 정보를 제공한다. 적외선 분광법에 활성인 작용기와 Raman 분광법에 활성인 작용기는 차이가 있는데 이를 이용하여 두 분석법을 상호 보완적으로 이용할 수 있게 되었다.

Raman 현미경은 광학현미경(optical microscope)과 Raman 분광법을 결합한 융합시스템(integrated system)이다. 즉, 광학현미경을 통해 분석하고자 하는 시료의 위치를 확인한 다음, 동일 위치에서 Raman 스펙트럼을 측정함으로써 국소 부위의 정보를 얻을 수 있다. Raman 레이저의 광원은 가시광 영역이나 근적외선 영역의 에너지를 사용하기 때문에, 입사광의 파장은 상대적으로 짧으며 광원의 spot size를 1 μm 수준까지 줄일 수 있다. 일반적인 투과 IR 현미경 측정이 10 μm 이상의 시료 크기에 제한되는 반면에, Raman 현미경은 1 μm 수준의 시료 분석이 가능하다는 장점을 지니고 있다. 특히, 빛의 산란을 이용한 분석기술이기 때문에 시료의 전처리나 시료와의 접촉이 필요 없으며 높은 공간 분해능을 가지기 때문에, 크기가 작은 시료를 빠르고 비파괴적으로 분석하는데 유용한 기술로 확립되고 있다. 더욱이 공초점 기능을 부여하여 시료를 전처리 없이 z-axis 방향으로 분석할 수 있는 가능성을 제공하며 깊이 분석(depth profiling)이 가능하다.

IR 현미경 기술이 ATR 이미징을 이용하여 픽셀 및 공간 분해능이 향상되었지만, 항상 접촉식으로 측정해야 하는 제한점이 있고, 픽셀 분해능이 실제 측정 가능한 크기와는 다를 수가 있기 때문에 Raman 현미경을 이용한 1 μm 크기의 시료 분석 능력은 보다 작은 이물

분석하는데 유용한 분석방법으로 사용될 수 있다. 또한, IR 분석과의 보완적인 관계 및 비파괴 특성 때문에 앞으로 많은 활용성을 가질 것으로 보인다.

6. 결론

지금까지 IR 현미경 및 이미징을 이용한 측정 방법과 그 활용 사례에 대해 살펴보았다. IR 현미경은 산업체에서 공정 라인의 생산성 향상을 위한 이물 분석, 마이크로미터 영역의 불량 부위 분석을 통한 제품 품질 향상 등에 널리 활용될 수 있는 분석 기법이며, IR 이미징은 시료의 화학적 조성 및 각각 조성의 공간적인 분포에 대한 이차원 데이터를 제공하기 때문에 화학적, 형태학적 특성을 분석하는데 유용한 정보를 제공해 준다. Raman 현미경은 뛰어난 공간 분해능 및 깊이분석(depth profiling) 기능으로 인해 IR 현미경과 더불어 고분자 분석에 활용도가 높아질 것으로 예상된다.

참고문헌

1. A. J. Sommer, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, **2**, 1369 (2002).
2. A. J. Sommer and J. E. Katon, *Appl. Spectrosc.*, **45**, 1633 (1991).
3. E. Hecht, in *Optics*, 3rd ed., Addison Wesley Longman, 1998.
4. N. J. Harrick, in *Internal Reflection Spectroscopy*, Wiley-Interscience, 1987.
5. E.-M. Shin, *Polym. Sci. Techn.*, **14**, 635 (2003).
6. Varian Korea사 제공 자료.
7. H. Okumura, T. Takahagi, N. Nagai, and S. Shingubara, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2071 (2003).
8. J. M. Chalmers *et al.*, *Vib. Spectrosc.*, **30**, 43 (2002).
9. S. J. Oh and J. L. Koenig, *Anal. Chem.*, **70**, 1768 (1998).
10. S. J. Oh, J. S. Do, and J. H. Ok, *Appl. Spectrosc.*, **57**, 1058 (2003).
11. J. Y. Ryu and C. U. Ro, *Anal. Chem.*, **81**, 6695 (2009).
12. H. Fenniri and S. J. Oh, *et al.*, *J. Comb. Chem.*, **8**, 192 (2006).
13. Y. G. Jeong, *Polym. Sci. Techn.*, **19**, 444 (2008).