



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0069171
(43) 공개일자 2010년06월24일

(51) Int. Cl.

G01N 21/25 (2006.01) G01N 1/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0127781

(22) 출원일자 2008년12월16일

심사청구일자 2008년12월16일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

송승완

대전광역시 유성구 지족동 858 열매마을 406-1402

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김종관

전체 청구항 수 : 총 5 항

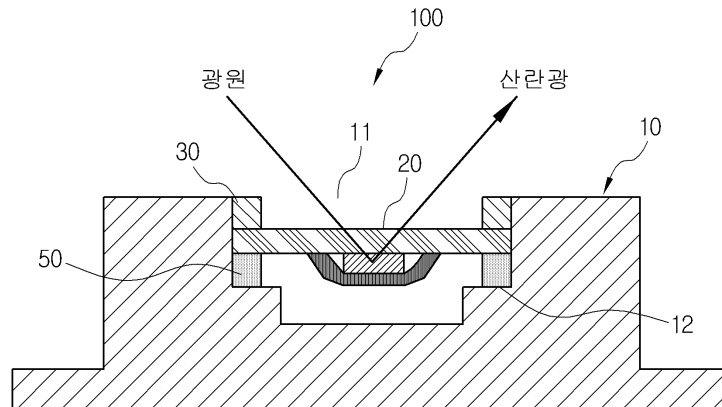
(54) 분광스펙트럼 측정용 셀

(57) 요약

본 발명은 공기중의 수분에 의해 분자 결정구조 및 물성이 파괴되기 쉬운 민감한 소재시료에 대하여 구조 및 물성을 유지하면서 안전하게 분광스펙트럼 측정이 가능한 분광스펙트럼 측정용 셀 및 이를 이용한 분광스펙트럼 측정장치에 관한 것으로, 시료를 특정기체 분위기하에서 보호한 상태에서 광원으로부터 발생된 광이 윈도우를 통하여 시료에 전달하고 시료로부터 반사된 산란광을 검출하여 분광스펙트럼을 측정하도록 하는 것을 특징으로 한다.

이에 따라, 공기중의 수분에 의해 분자 결정구조 및 물성이 파괴되기 쉬운 민감한 소재시료에 대하여 구조 및 물성을 유지하면서 안전하게 분광스펙트럼 측정이 가능하며 분광분석을 위한 다양한 광원을 선택할 수 있고, 정확한 분광분석을 할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

상부에 개구부(11)가 형성되고, 상기 개구부(11)의 상단 내주면에 결합턱(12)이 구비되며, 상기 개구부(11) 내측으로 시료(1)가 수용되는 수용공간(13)이 형성되고 특정기체가 충전된 시료 수용부(10);

테두리 하부가 상기 결합턱(12)에 안착되어 상기 개구부(11)를 밀폐시키며, 광원(110)으로부터 발생된 특정파장 대역의 광을 통과시켜 상기 시료 수용부(10)에 수용된 시료(1)에 전달하며 상기 시료(1)로부터 반사된 산란광을 통과시키는 윈도우(window)(20);

상기 결합턱(12)에 안착된 상기 윈도우(20)의 테두리 상부를 상기 결합턱(12)에 고정시키는 환형 고정테(30);

상기 시료 수용부(10)에 수용된 시료를 상기 윈도우(20)의 하단에 접하도록 지지하는 시료 지지부(40);

를 포함하여 이루어지며,

상기 윈도우(20)를 통과한 산란광을 광 검출기로 검출하여 검출된 광신호를 분광하여 스펙트럼을 분석하는 분광 분석기를 통하여 분석되도록 하는 것을 특징으로 하는 분광스펙트럼 측정용 셀.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 특정기체는 질소, 수소, 산소, 비활성기체로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 분광스펙트럼 측정용 셀.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 광원(110)은 적외선, 가시광선 라만 레이저광, 자외선 라만 레이저광, X-선으로부터 선택되는 어느 하나로 되고,

선택된 상기 광원(110)에 상응하는 광이 통과되는 상기 윈도우(20)를 교체 가능하도록 상기 환형 고정테(30)는 상기 결합턱(12)으로부터 분리가능한 것을 특징으로 하는 분광스펙트럼 측정용 셀.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 윈도우(20)는 CaF_2 , 수정(quartz), 용융 실리카(fused silica), Be 재질로부터 선택되는 어느 하나로 된 것을 특징으로 하는 분광스펙트럼 측정용 셀.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 결합턱(12)에 결합된 상기 윈도우(20)의 테두리 하부 또는 상기 윈도우(20)의 테두리 외주면에는 상기 수용공간(13)에 충전된 특정기체의 누출을 방지하는 환형 테두리 형상의 시일부재(50)가 더 구비된 것을 특징으로 하는 분광스펙트럼 측정용 셀.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 시료를 공기중에 노출시키지 않으면서 특정기체 분위기에서 보관하여 시료의 구조 및 물성이 변하는 것을 방지하면서 용이하게 적외선과 라만 분광스펙트럼, X-선 회절패턴 결과를 도출할 수 있도록 하는 분광스펙트럼 측정용 셀 및 이를 이용한 분광스펙트럼 측정장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적인 분광스펙트럼 측정장치는 고체상태의 분말 및 박막시료에 대해 스펙트럼을 공기중에서 측정하도록 설치되어 있다. 스펙트럼 분석을 통하여 고체시료의 국부적 분자구조 및 결정구조에 대한 정보를 얻을 수 있다.
- [0003] 특히 라만 산란 분광법은 분자진동 주파수와 무관하게 임의의 단일 파장 광원을 사용할 수 있어 레이저 광원의 선택이 용이하고 시료에 조사하는 레이저 점의 크기가 1 μm 이하로 나노구조 및 나노크기를 가지는 고체시료 분석에 적절하다는 장점이 있다.
- [0004] 이러한 장점에도 불구하고 소재에 따라 분광스펙트럼 측정이 어려운 경우가 있다. 특히, 산소, 수분에 민감한 소재시료는 공기중에서 산소나 수분을 흡수하여 그 본연의 결정구조 및 물성이 파괴되므로 분광스펙트럼 측정이 어려운 문제점이 있다.
- [0005] 따라서, 산소, 수분에 민감한 소재시료에 대한 분광스펙트럼 측정이 가능한 분광스펙트럼 측정용 셀의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 공기중의 수분에 의해 분자 결정구조 및 물성이 파괴되기 쉬운 민감한 소재시료에 대하여 구조 및 물성을 유지하면서 안전하게 분광스펙트럼 측정이 가능한 분광스펙트럼 측정용 셀을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

- [0007] 본 발명의 분광스펙트럼 측정용 셀은 상부에 개구부(11)가 형성되고, 상기 개구부(11)의 상단 내주연에 결합턱(12)이 구비되며, 상기 개구부(11) 내측으로 시료(1)가 수용되는 수용공간(13)이 형성되고 특정기체가 충전된 시료 수용부(10); 테두리 하부가 상기 결합턱(12)에 안착되어 상기 개구부(11)를 밀폐시키며, 광원(110)으로부터 발생된 특정파장 대역의 광을 통과시켜 상기 시료 수용부(10)에 수용된 시료(1)에 전달하며 상기 시료(1)로부터 반사된 산란광을 통과시키는 윈도우(window)(20); 상기 결합턱(12)에 안착된 상기 윈도우(20)의 테두리 상부를 상기 결합턱(12)에 고정시키는 고무재질의 환형 고정테(30); 상기 시료 수용부(10)에 수용된 시료를 상기 윈도우(20)의 하단에 접하도록 지지하는 시료 지지부(40); 를 포함하여 이루어지며, 상기 윈도우(20)를 통과한 산란광을 시료에 조사하여 광 검출기(130)로 검출하고 검출된 광신호를 분광하여 스펙트럼을 얻는 분석하는 분광분석기(140)를 통하여 측정되는 것을 특징으로 한다.
- [0008] 또한, 상기 특정기체는 상기 특정기체는 질소, 수소, 산소, 비활성기체로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0009] 또, 상기 광원(110)은 적외선, 가시광선 라만 레이저광, 자외선 라만 레이저광, X-선으로부터 선택되는 어느 하나로 되고, 선택된 상기 광원(110)에 상응하는 광이 통과되는 상기 윈도우(20)를 교체 가능하도록 상기 환형 고정테(30)는 상기 결합턱(12)으로부터 분리가능한 것을 특징으로 한다.
- [0010] 아울러, 상기 윈도우(20)는 CaF_2 , 수정(quartz), 용융 실리카(fused silica), Be 재질로부터 선택되는 어느 하나로 된 것을 특징으로 한다.
- [0011] 또한, 상기 결합턱(12)에 결합된 상기 윈도우(20)의 테두리 하부 또는 상기 윈도우(20)의 테두리 외주연에는 상기 수용공간(13)에 충전된 특정기체의 누출을 방지하는 환형 테두리 형상의 시일부재(50)가 더 구비된 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 분광스펙트럼 측정용 셀(100)의 상기 윈도우(20)를 통과한 산란광을 검출하는 광 검출기에 의해 검출된 광신호를 분광하여 스펙트럼을 분석하는 분광분석하는 것을 특징으로 한다.

효 과

- [0013] 이에 따라, 공기중의 수분에 의해 고체시료 결정구조 및 물성이 파괴되기 쉬운 민감한 소재시료에 대하여 구조 및 물성을 유지하면서 안전하게 분광스펙트럼 측정이 가능하며 분광분석을 위한 다양한 광원을 선택할 수 있고, 시료분석에서 데이터 신뢰도를 크게 높일 수 있고, 시료의 표면 및 횡단면 (벌크) 부분 모두에 대한 다양한 분

광학적 구조분석에 활용할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 특정기체 분위기에서의 분광스펙트럼 측정용 셀을 설명한다.
- [0015] 도 1은 본 발명에 의한 분광스펙트럼 측정용 셀을 나타낸 분해사시도이고, 도 2는 본 발명에 의한 분광스펙트럼 측정용 셀을 나타낸 단면도이며, 도 3은 시료의 설치위치에 따른 다양한 측정예를 나타낸 단면도이다.
- [0016] 도시된 바와 같이, 본 발명의 분광스펙트럼 측정용 셀은 시료(1)가 수용되는 수용공간(13)이 형성되고 특정기체가 충전된 시료 수용부(10); 상기 시료 수용부(10)를 밀폐시키며, 광원(110)으로부터 발생된 특정파장 대역의 광을 통과시키고 상기 시료(1)로부터 반사된 산란광을 통과시키는 윈도우(window)(20); 상기 윈도우(20)를 상기 시료 수용부(10)에 고정시키는 환형 고정테(30); 시료를 상기 윈도우(20)의 하단에 접하도록 지지하는 시료 지지부(40); 를 포함하여 이루어진다. 시료가 안정하게 유지될 수 있는 특정기체로 채워진 글러브 박스 안에서 이러한 구조의 측정용 셀에 시료를 윈도우에 접촉, 고정시켜 설치한 후, 측정용 셀을 잠근다. 잠긴 측정용 셀을 글러브 박스로부터 꺼내어도, 시료는 측정용 셀 내에서 특정기체 분위기하에 보호되므로, 시료의 구조 파괴 없이 안전하게 공기중에서 분광스펙트럼을 측정할 수 있다.
- [0017] 상기 시료 수용부(10)는 상부에 개구부(11)가 형성되고, 상기 개구부(11)의 상단 내주연에 결합턱(12)이 구비되며, 상기 개구부(11) 내측으로 시료(1)가 수용되는 수용공간(13)이 형성된다. 상기 수용공간(13)에는 특정기체가 충전된다. 상기 특정기체는 시료와 반응되지 않는 아르곤(Ar), 헬륨(He), 네온(Ne) 등의 비활성기체를 사용하나, 시료의 종류에 따라 질소(N₂), 수소(H₂), 산소(O₂) 기체가 사용될 수 있다.
- [0018] 상기 윈도우(window)(20)는 테두리 하부가 상기 결합턱(12)에 안착되어 상기 개구부(11)를 밀폐시킨다. 상기 윈도우(20)는 광원(110)으로부터 발생된 특정파장 대역의 광을 통과시켜 상기 시료 수용부(10)에 수용된 시료(1)에 전달하며 상기 시료(1)로부터 반사된 산란광을 통과시키게 된다. 상기 윈도우(20)를 통과한 산란광은 광 검출기로 검출되게 되며, 검출된 광신호를 분광하여 스펙트럼을 분석하게 된다.
- [0019] 이때, 광원은 적외선, 가시광선 라만 레이저광, 자외선 라만 레이저광, X-선이 사용될 수 있다.
- [0020] 라만 분광법은 공지된 것으로 원리는 다음과 같다. 시료 특정분자의 라만천이(Raman shift) 만큼 주파수 차이가 있는 2개의 입사 레이저 광(펌프광 및 스톡스광)이 맥놀이를 일으키면서 이 파형에 결맞는(coherent) 분자진동(forced harmonic oscillation)을 강제 유도한다. 위상이 일치된 진동을 하는 분자들에 탐색광이 입사되면, 상호작용 후 시료로부터 레이저 파장이 짧아지는 반스톡스(anti-Stokes) 라만 산란이 일어나면서 동일한 위상을 갖고 특정 진행방향을 갖는 간섭성(coherent) 신호광이 출력된다. 시료로부터 재반사되어 출력된 간섭성 반스톡스 라만산란(Coherent Anti-Stokes Raman Scattering : CARS) 신호를 검출하여 분광스펙트럼을 측정하게 된다.
- [0021] 이러한 라만 분광법에 사용되는 광원은 가시광선 라만 레이저, 자외선 라만 레이저를 들 수 있다.
- [0022] 아울러, 상기 광원은 적외선과 X-선을 이용할 수 있으며, 적외선을 이용하는 경우 시료의 벌크 뿐 아니라 표면의 국부구조를 조사하는데 사용된다. 또한 X-선 회절을 이용한 경우에는 시료의 벌크 구조를 조사하는데 사용하며 시료내 결정격자면들로부터 회절된 X-선 패턴을 얻는다.
- [0023] 상기 광원은 전술한 바와 같이 다양한 종류를 사용할 수 있으며, 사용된 광원의 종류에 따라 이에 상응하는 광이 통과될 수 있도록 하는 광원의 선택에 따른 윈도우(20)를 선택하여야 한다.
- [0024] 상기 광원(110)이 적외선인 경우에는 CaF₂ 재질로 된 윈도우(4000-1000 cm⁻¹ 주파수 영역 적외선 투과 가능)를 선택하고, 가시광선 라만 레이저의 경우에는 수정(quartz) 윈도우를 선택하며, 자외선 라만 레이저의 경우에는 용융 실리카(fused silica) 재질의 윈도우를 선택하고, X-선의 경우에는 Be 재질의 윈도우를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 환형 고정테(30)는 상기 결합턱(12)에 안착된 상기 윈도우(20)의 테두리 상부를 상기 결합턱(12)에 고정시키는 역할을 한다. 상기 환형 고정테(30)는 선택된 상기 광원(110)에 상응하는 광이 통과되는 상기 윈도우(20)를 교체 가능하도록 상기 결합턱(12)으로부터 분리가 가능한 것이 바람직하다.
- [0026] 상기 시료 지지부(40)는 상기 시료 수용부(10)에 수용된 시료를 상기 윈도우(20)의 하단에 접하도록 지지한다.

상기 시료 지지부(40)는 상기 시료를 지지할 수 있는 것이면 모두 가능하다.

- [0027] 상기 시료(1)는 도 3에서와 같이 동일 시료에 대하여 시료의 설치위치에 따라 다양하게 측정할 수 있는 것을 나타낸다. (a)의 경우에는 시료를 가로로 설치한 상태이고, (b)의 경우에는 시료를 세로로 설치한 상태이다.
- [0028] 또한, 상기 결합턱(12)에 결합된 상기 윈도우(20)의 테두리 하부 또는 상기 윈도우(20)의 테두리 외주연에는 환형 테두리 형상의 시일부재(50)가 구비되어 상기 수용공간(13)에 충전된 특정기체의 누출을 방지하는 것이 바람직하다. 상기 시일부재(50)는 고무재질을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 측정용 셀로의 시료 설치는 특정기체로 채워진 글러브 박스 안에서 실시함으로써 측정용 셀의 시료 수용부 공간에 특정기체를 충전하게 되며, 측정용 셀의 개구부를 잠가 밀폐시킨 후 글러브 박스로부터 공기중으로 꺼내어 측정하게 된다.
- [0030] 상기 광 검출기는 상기 윈도우(20)를 통과한 산란광을 검출하게 되며, 광전자 양자효율(quantum efficiency)과 신호대잡음비(signal-to-noise ratio)가 우수한 1차원 또는 2차원의 전하결합소자(CCD: charge coupled device), 냉각 CCD(cooled CCD), 증폭 CCD(Intensified CCD) 및 전자증폭 CCD(EMCCD)로부터 선택되는 어느 하나를 이용할 수 있다.
- [0031] 분광분석기는 상기 광 검출기에 의해 검출된 광신호를 분광하여 스펙트럼 분석한다. 상기 분광분석기는 분광강도(spectral intensity) 규격화(normalization) 및 라만 변위(Raman shift) 변환 등의 정량적 보정 과정을 거쳐서 분광스펙트럼을 최종적으로 추출하는 역할을 수행한다.
- [0032] (실시예 1)
- [0033] Li/LiPON/LiCoO₂ 리튬박막전지를 4.2 V까지 충전시킨 후, 633 nm 파장을 가지는 가시광선 라만 레이저인 He-Ne 라만 레이저를 Li_xCoO₂ 리튬전지용 양극박막에 조사하여 얻은 분광스펙트럼을 측정하였다. 아울러, 윈도우는 수정(quartz) 재질을 사용하였고, 본 발명의 분광스펙트럼 측정용 셀을 이용하여 알곤(Ar) 기체 분위기에서 측정하였다.
- [0034] 도 4는 Li_xCoO₂ 양극박막의 분광스펙트럼 측정결과를 나타낸 그래프이다.
- [0035] 시료로 사용된 전기화학적으로 충전된 상태의 Li_xCoO₂ 는 공기중의 수분과 극도로 민감하게 반응하여 시료가 파괴되는 특징이 있다. 따라서, 대기중에서 분광스펙트럼을 측정할 수 없게 된다. 그러나, 본 발명의 분광스펙트럼 측정용 셀을 이용하여 알곤 비활성기체에서 시료를 안전하게 유지할 수 있으므로 Li_xCoO₂ 고유의 진동모드 피크를 볼 수 있음을 알 수 있다.
- [0036] (실시예 2)
- [0037] Sn 박막전극과 1M LiPF₆/ethylene carbonate (EC):dimethyl carbonate (DMC) 전해질, 리튬금속전극으로 이루어진 리튬셀을 50회 충방전 사이클시킨 후 꺼내 측정한 Sn 박막전극의 표면에서의 푸리에변환 적외선 분광법(Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)에 의해 분광스펙트럼을 측정하였다. 푸리에변환 적외선 분광법은 빔 스플리터(Beam splitter)를 통해 고정거울과 이동거울에 반씩 보내어 이동거울을 움직임으로써 고정거울과의 광로 차이를 주기적으로 변환시킨 간섭도(interferogram)로 시료를 통과되도록 하고 반사된 신호를 푸리에변환(Fourier transform)시킨 후 스펙트럼을 얻는 것으로 공지된 것이다.
- [0038] 아울러, 윈도우는 CaF₂ 재질을 사용하였고 본 발명의 분광스펙트럼 측정용 셀을 이용하여 알곤(Ar) 기체 분위기에서 측정하였다.
- [0039] 도 5는 Sn 박막전극의 분광스펙트럼 측정결과를 나타낸 그래프이다.
- [0040] 시료로 사용한 Sn 전극은 차세대 리튬전지용 신음극소재로서, 전해질과의 전기화학적 계면반응에 의해 전해질 성분인 LiPF₆, EC, DMC가 환원 되어, Sn 표면에서 전해질 분해물 침전이 일어난다. 이러한 전해질 분해물은 수분과 산화에 민감하게 반응하여 그 분자구조 및 성분이 파괴되기 쉬우나, 본 발명의 분광스펙트럼 측정용 셀을 이용하여 알곤 비활성기체에서 시료를 안전하게 유지하였으므로 CH₃CH₂⁻, -CO₂⁻M^{nt+} (M=Li/Sn), C-O, P=O, P-O-C 등의 작용기를 포함하는 전해질 분해물 성분 고유의 진동모드 피크를 볼 수 있다.
- [0041] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명하였지만, 해당 기술 분야에 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구

범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

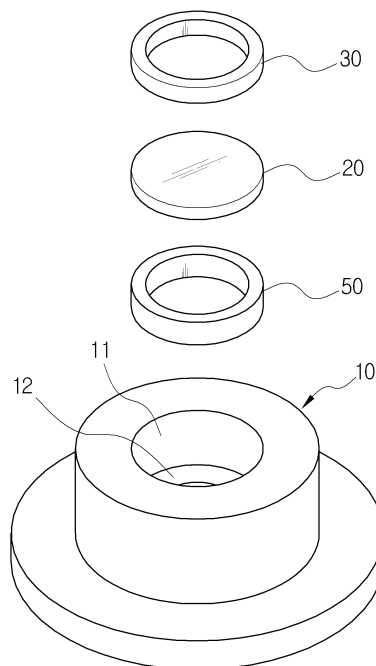
도 1은 본 발명에 의한 분광스펙트럼 측정용 셀을 나타낸 분해사시도.
 도 2는 본 발명에 의한 분광스펙트럼 측정용 셀을 나타낸 단면도.
 도 3은 시료의 설치위치에 따른 다양한 측정예를 나타낸 단면도.
 도 4는 LiCoO_2 양극박막의 분광스펙트럼 측정결과를 나타낸 그래프이다.
 도 5는 Sn 박막전극의 분광스펙트럼 측정결과를 나타낸 그래프이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

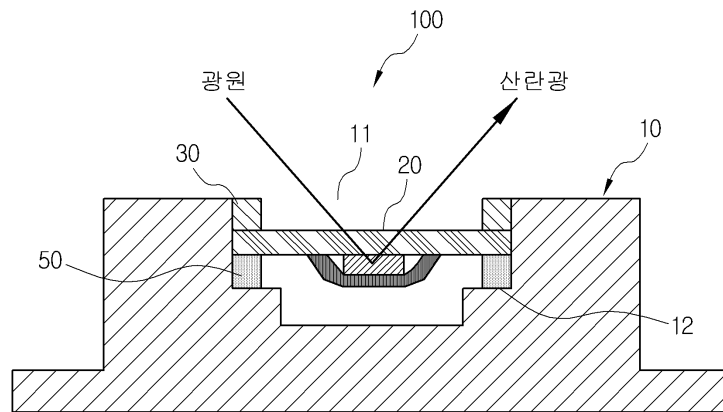
1: 시료	10: 시료 수용부
11: 개구부	12: 결합턱
13: 수용공간	20: 윈도우(window)
30: 환형 고정테	40: 시료 지지부
50: 시일부재	100: 분광스펙트럼 측정용 셀

도면

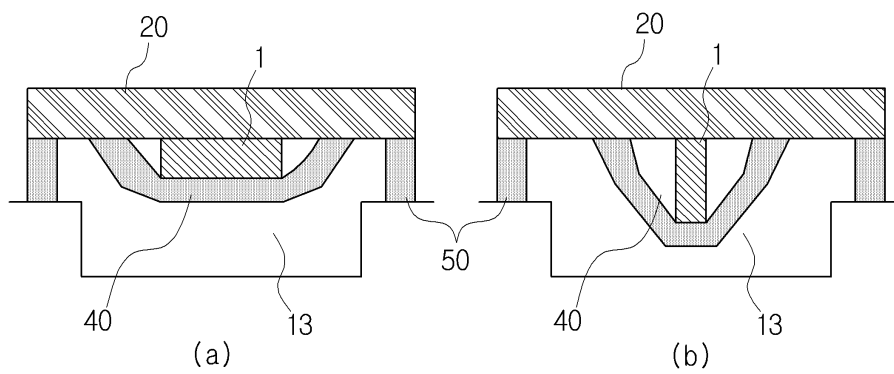
도면1



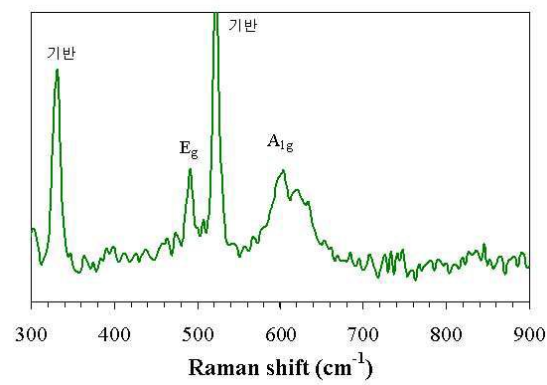
도면2



도면3



도면4



도면5

