



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. A61B 5/055 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년12월14일 10-0657399 2006년12월07일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0084190 2005년09월09일 2005년09월09일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
----------------------------------	---	------------------------

(73) 특허권자 고려대학교 산학협력단
 서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자 이철의
 서울 종로구 평창동 329 힐사이드 빌라 202호

 김세현
 경기 고양시 덕양구 주교동 645-1 주공아파트 114동 204호

 한준희
 서울 성북구 종암1동 54-320호

(74) 대리인 현중철

(56) 선행기술조사문헌
JP2000098014 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 유창용

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) NMR용 탐침 및 이를 포함하는 핵자기 공명장치

(57) 요약

NMR용 탐침 및 이를 포함하는 핵자기 공명장치가 제공된다.

본 발명에 따른 NMR용 탐침(300)은 온도조절을 위한 기체를 주입할 수 있는 노즐 연결부(220)를 정면에 구비하고, 레이저 조사를 위한 광학렌즈(210)가 부착되어 있는 광학창(211)이 그 반대면에 구비되어 있으며, RF 전력신호를 샘플로 전송할 수 있도록, 내부의 RF 코일(250)을 외부의 케이블과 연결되도록 하는 RF 컨넥터(230)가 상부면에 구비되어 있고, 시료 주입구(240)가 그 하부면에 구비되어 있는 직육면체 형태인 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 NMR용 탐침은 in-situ 방식으로 샘플에 직접 레이저 또는 자외선을 조사함으로써 ONP에 의해 핵자기 공명장치의 감도를 대폭 향상시킬 수 있고, 본 발명에 따른 핵자기 공명장치는 온도조절장치를 상기 탐침의 내부가 아닌 별도의 외부에 구비하기 때문에 노이즈에 의한 신호의 감쇄를 억제할 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

레이저 또는 자외선 조사를 위한 광학렌즈가 부착되어 있는 광학창, 온도조절을 위한 기체를 주입할 수 있는 노즐 연결부, RF 전력신호를 샘플로 전송할 수 있도록, 내부의 RF 코일을 외부의 케이블과 연결시키는 RF 컨넥터, 및 시료 주입구를 구비하는 직육면체 형태의 NMR용 탐침.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 탐침의 내부는 테프론으로 이루어져 있으며, 상기 테프론의 상부에는 비자성 물질이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 NMR용 탐침.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 상기 비자성 물질은 알루미늄 또는 구리인 것을 특징으로 하는 NMR용 탐침.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 RF 코일의 내부에는, 수직방향으로 탈부착이 가능하고 수직방향의 회전축을 갖는 고니오미터를 더 구비하며 샘플 시료를 상기 고니오미터에 부착함으로써 각도의존 실험을 할 수 있는 것을 특징으로 하는 NMR용 탐침.

청구항 5.

냉각용 액체 질소를 내포하며 열교환튜브를 내부에 구비하는 액체질소용기;

기체가 소통되는 내부관을 수용하고, 상기 열교환튜브의 일단부와 연결되며 상기 액체질소용기의 외부로 연장되어 있는 이중관 구조의 하부 트랜스퍼 라인;

일단부는 상기 하부 트랜스퍼 라인과 연결되면서 상기 내부관이 내부로 연장소통되고 타단부는 기체의 온도를 조절하는 온도조절부와 연결되는 이중관 구조의 상부 트랜스퍼 라인; 및

온도조절을 위한 온도 컨트롤러를 포함하며,

상기 하부 트랜스퍼 라인의 상단부에는, 상기 하부 트랜스퍼 라인 및 상부 트랜스퍼 라인의 외부관을 진공으로 유지시키기 위한 진공펌프가 연결되는 진공밸브 및, 기체 투입구와 상기 내부관을 연결시키는 제1유입밸브가 설치된 연결부재가 구비되고, 상기 열교환튜브의 타단부는 기체유입관을 거쳐 제2유입밸브 및 기체 투입구와 순차적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 기체분사형 온도조절장치와

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 NMR용 탐침을 포함하는 핵자기 공명장치.

청구항 6.

제 5항에 있어서, 상기 기체는 질소 또는 헬륨인 것을 특징으로 하는 핵자기 공명장치.

청구항 7.

제 5항에 있어서, 상기 상부 트랜스퍼 라인의 중간부분에는 벨로우즈가 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 핵자기 공명장치.

청구항 8.

제 5항에 있어서, 상기 온도조절부의 내부에는, 제2내부관의 외측에 구리 메쉬 및 카트리지 히터가 순차적으로 피복되어 있으며, 그 외각은 원통형의 밀폐용기로 이루어진 히터블록이 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 핵자기 공명장치.

청구항 9.

제 5항에 있어서, 상기 히터블록의 표면에는 기체의 온도를 감지하기 위한 열전쌍이 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 핵자기 공명장치.

청구항 10.

제 5항에 있어서, 상기 온도조절부의 최종 말단에는 기체 분사를 위한 테프론 노즐이 구비되어 있으며, 상기 노즐은 상기 NMR용 탐침의 노즐 연결부와 직접 연결되는 것을 특징으로 하는 핵자기 공명장치.

청구항 11.

제 5항에 있어서, 상기 하부 트랜스퍼 라인 및 상부 트랜스퍼 라인의 외부관의 압력은 $1.0E-3 \sim 5.5E-3$ torr인 것을 특징으로 하는 핵자기 공명장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 NMR용 탐침에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 광학 편광효과에 의하여 핵자기 공명장치의 감도를 향상시킬 수 있는 NMR용 탐침 및 이를 포함하는 핵자기 공명장치에 관한 것이다.

핵자기 공명장치(Nuclear magnetic resonance; NMR)는 원자핵이 가지는 자성의 공명현상을 이용하여 무기물, 고분자, 유기물을 비롯한 다양한 물질의 분자구조 및 동력한 분석에 이용되며, 생물학, 화학, 물리학, 약리학 등의 다양한 분야에서 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 핵자기 공명장치에는 두개의 자석 사이에 탐침(probe)이 배치되고, 상기 탐침의 내부에는 소정의 주파수를 갖는 RF 전자기 펄스를 상기 샘플에 가할 수 있도록 와이어 형태의 코일이 구비되어 있다. 그러나, 고전적인 핵자기 공명장치는 샘플의 핵 스핀의 분극이 낮기 때문에 감도(sensitivity)가 낮고, 분석물질의 피상(bulk)으로 밖에 분석을 할 수 없다는 단점이 있었는데, 이러한 단점은 특히 단결정 단백질(single-crystal proteins)과 반도체 등의 나노스케일의 물질을 분석하는 경우에 더욱 문제가 되었다. 따라서, 상기 샘플의 분극 상태의 레벨을 높이기 위한 방법으로서, 광핵분극법(Optical Nuclear Polarization; ONP)이 개발되었는데, 이는 상기 탐침 외부에 별도의 챔버를 구비시키고, 상기

챔버 내에는 크세논 등의 기체가 채워져 있으며, 레이저를 상기 크세논 기체에 조사함으로써 광분극이 된 크세논 기체를 상기 샘플에 주입하여 샘플의 분극을 향상시키는 구성으로 이루어져 있다. 그러나, 이러한 방법에 의한 분극은 간접적이기 때문에, 그 효율이 떨어진다는 단점이 있었다.

한편, 상기와 같은 종래의 탐침을 사용하는 종래의 핵자기 공명장치는 샘플 스트림(stream)과 자석 사이의 열전도로 인해, 자석의 온도가 상승하게 되는데, 상기 자석의 자속(magnetic flux)은 온도에 비례하기 때문에, 온도 상승시 자속이 변화하게 되어 원하는 결과값이 부정확하게 된다는 문제점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 열교환기를 상기 탐침의 내부에 구비함으로써 상기 자석의 온도상승을 억제하도록 하는 것이 일반적인데, 상기 탐침의 내부에 구비되는 열교환기는 매우 복잡하고 고가이며, 열교환기 자체에 의해 노이즈가 발생하기 때문에 원하는 신호를 얻어내기 어렵다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 in-situ 방식으로 광핵분극이 가능하기 때문에 핵자기 공명장치의 감도를 대폭 향상시킬 수 있으며, 외부에서 온도를 조절할 수 있는 NMR용 탐침을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 탐침 및 별도의 기체분사형 외부 온도조절장치를 구비하는 핵자기 공명장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

레이저 또는 자외선 조사를 위한 광학렌즈가 부착되어 있는 광학창, 온도조절을 위한 기체를 주입할 수 있는 노즐 연결부, RF 전력신호를 샘플로 전송할 수 있도록, 내부의 RF 코일을 외부의 케이블과 연결시키는 RF 커넥터, 및 시료 주입구를 구비하는 직육면체 형태의 NMR용 탐침을 제공한다.

본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

냉각용 액체 질소를 내포하며 열교환튜브를 내부에 구비하는 액체질소용기;

기체가 소통되는 내부관을 수용하고, 상기 열교환튜브의 일단부와 연결되며 상기 액체질소용기의 외부로 연장되어 있는 이중관 구조의 하부 트랜스퍼 라인;

일단부는 상기 하부 트랜스퍼 라인과 연결되면서 상기 내부관이 내부로 연장소통되고 타단부는 기체의 온도를 조절하는 온도조절부와 연결되는 이중관 구조의 상부 트랜스퍼 라인; 및

온도조절을 위한 온도 컨트롤러를 포함하며,

상기 하부 트랜스퍼 라인의 상단부에는, 상기 하부 트랜스퍼 라인 및 상부 트랜스퍼 라인의 외부관을 진공으로 유지시키기 위한 진공펌프가 연결되는 진공밸브 및, 기체 투입구와 상기 내부관을 연결시키는 제1유입밸브가 설치된 연결부재가 구비되고, 상기 열교환튜브의 타단부는 기체유입관을 거쳐 제2유입밸브 및 기체 투입구와 순차적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 기체분사형 온도조절장치와

상기 NMR용 탐침을 포함하는 핵자기 공명장치를 제공한다.

이하, 첨부되는 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 NMR용 탐침은 광학렌즈가 부착되어 있는 광학창을 통하여 시료에 직접적으로 레이저를 조사하여, 광핵분극을 통해 시료의 분극레벨을 향상시켜줌으로써 핵자기 공명장치의 감도를 in-situ 방식으로 대폭 향상시킬 수 있으며, 온도조절을 위한 장치를 상기 탐침의 외부에 별도로 구비하면서 온도조절용 기체의 연속적인 공급에 의해 온도를 조절할 수 있기 때문에, 노이즈에 의한 신호의 감쇄를 방지할 수 있다는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 탐침은 쿼텀웰(quantum well), 쿼텀도트(quantum dot) 등의 나노스케일 물질 또는 DNA 등의 시료에 대한 분석에 적합하다.

도 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 NMR용 탐침의 사시도를 도시하였으며, 도 2에는 본 발명의 일 실시예에 따른 NMR용 탐침의 정면도를 도시하였다. 상기 도면들을 참조하면, 본 발명에 따른 NMR용 탐침(300)은 온도조절을 위한 기체를 주입할 수 있는 노즐 연결부(220)를 정면에 구비하고, 레이저 조사를 위한 광학렌즈(210)가 부착되어 있는 광학창(211)이 그 반대면에 구비되어 있으며, RF 전력신호를 샘플로 전송할 수 있도록, 내부의 RF 코일(250)을 외부의 케이블과 연결시키는 RF 컨넥터(230)가 상부면에 구비되어 있고, 시료 주입구(240)가 그 하부면에 구비되어 있는 직육면체 형태인 것이 바람직하다.

상기 노즐 연결부(220)의 재질은 특별히 제한되는 것은 아니며, 열팽창 계수가 낮아서 광대역의 온도변화를 견딜 수 있으며, 내화학적 및 내부식성이 우수한 재질을 사용하는 것이 바람직한데, 예컨대 테프론을 사용할 수 있다.

한편, 상기 광학렌즈(210)의 재질 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 한 특별히 제한되지는 않으며, 예컨대, 유리 또는 퀴즈로 이루어진 것일 수 있는데, 상기 광학렌즈를 보호하기 위하여 가드링(212)을 추가적으로 구비할 수도 있다. 상기 광학렌즈(210)를 통해 Nd-YAG 레이저 또는 자외선 램프를 조사함으로써 샘플의 핵스핀의 분극을 유도하여 핵자기 공명 장치의 감도를 향상시킬 수 있다.

상기 RF 컨넥터(230)는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되는 것은 아니며 예컨대, N-타입 BNC 컨넥터일 수 있으며, 외부 케이블과 연결가능하여 RF 대역에서 전력신호를 전송할 수 있도록 되어 있을 수 있다.

상기 NMR용 탐침의 형태는 자기 유속 밀도를 고르게 하기 위하여 직육면체 모양인 것이 바람직한데, 이러한 경우 자기장이 수직입사하게 되어 왜곡이 줄어들게 되는 장점이 있다.

본 발명에 따른, 상기 탐침(300)의 내부는 테프론으로 이루어져 있는 것일 수 있는데, 이는 외부와의 온도를 절연함으로써 내부의 온도를 쉽게 조절할 수 있도록 하기 위함이며, 100K의 저온에서 500K의 고온까지 광대역의 온도범위에서 작동이 가능하다. 한편, 상기 테프론의 상부에는 비자성 물질을 적층함으로써 외부 자기장에 의해 유도되는 노이즈를 차폐할 수 있도록 되어 있는 것이 바람직한데, 상기 비자성 물질은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예컨대, 알루미늄 또는 구리를 사용할 수 있다.

한편, 상기 RF 코일(250)의 내부에는, 수직방향으로 탈부착이 가능하고 수직방향의 회전축을 갖는 고니오미터(260)를 더 구비하며 샘플 시료를 상기 고니오미터(260)에 부착함으로써 각도의존 실험을 할 수 있는 것일 수 있다. 도 3에는 본 발명의 일 실시예에 따라 사용할 수 있는 고니오미터(260)의 개략도를 도시하였으며, 도 4에는 상기 고니오미터(260)을 본 발명에 따른 NMR용 탐침에 장착한 사시를 도시하였다. 비정질 물질(amorphous material) 또는 결정질이라도 분말 시료인 경우에는 시료를 자기장 방향에 대하여 정렬시킬 수 없지만, 단결정 시료를 사용하는 경우에는 결정의 어떤 면에 자기장을 가하면서 자기장과 결정 축간의 각도를 변화시키며 공명 데이터를 얻을 것인가를 고려해야만 하는데, 예를 들어, KDP (KH₂PO₄)의 경우에는 a축, b축 및 c축에 따른 고체내 성질(예컨대 유전률)이 다르기 때문에 각도의존실험을 할 필요가 있다. 도 3을 참조하면, 본 발명에 사용되는 고니오미터(260)는 수직 방향의 회전축(261)을 가지며, 시료 지지대(262)에 단결정 시료를 부착하고 핸들(263)을 돌리면서 각도(264)를 달리하며 공명신호를 측정하게 되면 소위 각도 변화 모양(the rotation pattern)을 얻을 수 있으며, 각도의존 실험이 가능하다. 상기 시료 지지대(262)에 단결정 시료를 부착시킬 때 흔히 사용하는 방법은 결정체가 좋은 벽개면이나, 결정 성장시 잘 형성되는 면을 나타내는 경우에는 이면을 기준으로 하며 부착 실험한다. 특히 입방형 결정인 경우에는 (110)면을 찾아서 시료 막대에 부착시키면, 이면에 [001], [111], [110]의 세 대칭축 방향이 모두 존재하므로 매우 편리하다. 상기 고니오미터(260)의 사이즈는 특별히 제한되는 것은 아니며, 탐침 및 RF 코일의 크기에 따라 적절히 변형할 수 있는데, Varian사의 NMR과 호환하여 사용하기 위해서는 시료 지지대(262)의 높이가 29.6mm이고 직경은 15.8mm일 수 있다.

본 발명에 따른 핵자기 공명장치는, 냉각용 액체 질소(21)를 내포하며 열교환튜브(4)를 내부에 구비하는 액체질소용기(20)와; 기체가 소통되는 내부관(5)을 수용하고 상기 열교환튜브(4)의 일단부와 연결되며 상기 액체질소용기(20)의 외부로 연장되어 있는 이중관 구조의 하부 트랜스퍼 라인(10)과; 일단부는 상기 하부 트랜스퍼 라인(10)과 연결되면서 상기 내부관(5)이 내부로 연장소통되고 타단부는 기체의 온도를 조절하는 온도조절부(50)와 연결되는 이중관 구조의 상부 트랜스퍼 라인(30); 및 온도조절을 위한 온도 컨트롤러(60)를 포함하며, 상기 하부 트랜스퍼 라인(10)의 상단부에는, 상기 하부 트랜스퍼 라인(10) 및 상부 트랜스퍼 라인(30)의 외부관을 진공으로 유지시키기 위한 진공펌프가 연결되는 진공밸브(8) 및, 기체 투입구(1)와 상기 내부관(5)을 연결시키는 제1유입밸브(9)가 설치된 연결부재(6)가 구비되고, 상기 열교환튜브(4)의 타단부는 기체유입관(3)을 거쳐 제2유입밸브(2) 및 기체 투입구(1)와 순차적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 기체분사형 온도조절장치와 상기 NMR용 탐침(300)을 포함하는 것을 특징으로 한다. 도 5에는 본 발명에 따른 핵자기 공명장치에 사용될 수 있는 기체분사형 온도조절장치의 일례를 도시하였다.

본 발명에 사용되는 기체분사형 온도조절장치는 시료의 냉각시 액체질소를 직접적으로 사용하는 것이 아니라 액체질소와 냉매로 사용되는 기체와의 열교환을 통해 냉각시키고, 고온이 필요한 경우에는 히터에 의해 상기 냉매를 가열하는 방식이므로 약 100~500K 내에서 안정적인 온도조절이 가능하며, 종래의 핵자기 공명장치와 달리 탐침의 외부에 구비되어 있기 때문에, 노이즈에 의한 신호의 감쇄를 억제할 수 있다.

상기 온도조절장치에서 액체질소가 내포되어 있는 상기 액체질소용기(20)는 듀어(dewar) 용기 구조이며, 당업계에 사용되고 있는 액체질소용기이면 제한없이 사용할 수 있다. 일반적으로 상기 액체질소용기는 내통과 내통의 외주면에 일정간격을 두고 외장된 외통으로 구성된 이중의 통구조를 가지고 있으며, 상기 통의 재질 역시 당업계에 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지는 않는데, 예컨대, 내부식성이 강한 스테인레스 스틸 또는 유리섬유 강화플라스틱 등으로 제조될 수 있다.

한편, 상기 내통 및 외통 사이에는 공간이 형성되어 있는데, 상기 공간은 대류에 의해 유입되는 열을 차단하기 위하여 밀폐되어 있으며 진공상태를 유지하고 있다. 또한, 상기 내통과 외통 사이에는 다층의 열반사막 및 열차폐부재가 게재되어 있는데, 상기 열반사막은 상기 각통 사이의 공간으로 침투하는 열을 차단하기 위한 것이다. 이러한 열반사막에 사용되는 재질은 당업계에 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지는 않으며, 예컨대, 마일라(mylar) 시트의 상부에 다수장의 알루미늄 박막을 증착하여 제조할 수 있다. 또한, 상기 열차폐부재는 띠의 형태로 이루어진 금속으로서, 상기 열반사막의 온도상승을 억제하기 위하여 열반사막을 다층으로 배치한 다음, 그 외표면에 구비시킨다.

상기 액체질소용기(20)의 입구는 저온에서도 물성변화가 적은 테프론 가스킷(22)으로 패킹이 되어 있는 것이 일반적인데, 이는 완전한 밀폐구조는 아니며, 열교환에 의해 액체질소가 질소가스로 상변화가 되면 상기 가스킷(22)의 틈새를 통해 외부로 새어나갈 수 있다. 상기 가스킷의 재질은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한, 어떤 재질이든 사용할 수 있다.

상기 액체질소용기(20)의 내부에는 열교환튜브(4)가 구비되어 있는데, 그 재질은 특별히 제한되지는 않지만 구리로 이루어진 것이 단가 및 성능면에서 바람직하며 열교환을 위해 코일형태로 이루어진 것이 좋다. 상기 열교환튜브(4) 내부로는 기체가 소통되며 액체질소(21)와 열교환을 통해 냉각되게 된다. 상기 기체는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 100K 부근까지 안정적으로 냉각이 가능하기 위해서 질소기체 또는 헬륨기체인 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 하부 트랜스퍼 라인(10) 및 상부 트랜스퍼 라인(30)은 이중관 구조이며, 그 재질은 특별히 제한되는 것은 아니지만 내부식성을 고려하면 스테인레스 스틸이 바람직하다. 상기 이중관 중 외부관의 직경은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 내부관(5)의 외경은 5~7mm이고, 내경은 2~4mm인 것이 바람직하다. 상기 내경이 2mm 미만인 때에는 충분한 기체의 유속을 얻을 수 없고, 4mm를 초과할 경우에는 열전달 효율이 떨어질 염려가 있으며, 외경이 5mm 미만인 때에는 내구성성이 떨어지고 7mm를 초과할 때에는 열전달 효율이 떨어질 뿐만 아니라, 임의로 구부러기가 힘들기 때문에 샘플 박스에의 장착이 불편하다는 단점이 있다.

상기 하부 트랜스퍼 라인(10)의 일단부는 상기 열교환튜브(4)와 O-링으로 연결되며, 가스킷(22)을 관통하여 외부로 연장되어 있는데, 그 내부에서 내부관(5)이 시작되는 부분과 외부관 사이는 밀폐재(11)를 사용하여 밀폐시킴으로써 외부관의 진공을 유지할 수 있도록 되어 있다. 따라서, 냉각이 된 기체는 열교환튜브(4)를 빠져나와 하부 트랜스퍼 라인(10)의 외부관을 통해 유입된 후, 상기 밀폐재(11)가 구비된 곳부터는 내부관(5)을 통해 소통되게 된다. 상기 밀폐재(11)의 재질은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한, 특별히 제한되는 것은 아니며, 탄성재질의 합성고무 등을 사용할 수도 있지만, 완벽한 밀폐를 위해서는 용접을 하는 것이 더욱 바람직하다.

상기 하부 트랜스퍼 라인(10)의 상단부에는, 상기 하부 트랜스퍼 라인(10) 및 상부 트랜스퍼 라인(30)의 외부관을 진공으로 유지시키기 위한 진공펌프가 연결되는 진공밸브(8) 및, 기체 투입구(1)와 상기 내부관(5)을 연결시키는 제1유입밸브(9)가 설치된 연결부재(6)가 구비되어 있는데, 상기 연결부재(6)의 재질 역시 특별히 제한되는 것은 아니며, 내부식성을 고려할 때 스테인레스 스틸인 것이 바람직하다. 한편, 상기 제1유입밸브(9)는 그 형태가 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바이패스 볼 밸브(bypass ball valve)인 것이 바람직하다. 상기 진공펌프 역시 10^{-3} torr의 진공을 얻을 수 있는 한, 특별히 제한되지 않으며, 로터리식 진공펌프도 사용할 수 있다.

상기 열교환 튜브(4)의 타단부는 기체유입관(3)을 거쳐 제2유입밸브(2) 및 기체 투입구(1)와 순차적으로 연결되어 있는데, 상기 기체유입관의 재질 역시 특별히 제한되지 않으며, 스테인레스 스틸을 사용할 수 있다.

본 발명에 사용되는 기체분사형 온도조절장치의 작동시 기체의 온도를 고온으로 유지시킬 필요가 있는 경우에는 제1유입밸브(9)를 열고 제2유입밸브(2)를 닫아, 기체 투입구(1)로 투입되는 기체가 액체질소용기(20) 내로 들어가지 않고 바로 연결부재 내의 내부관(5)로 유입되도록 하며, 기체의 온도를 저온으로 유지시킬 필요가 있는 때에는 상기 제1유입밸브(9)를 닫고 제2유입밸브(2)를 열어 기체 투입구(1)로 투입되는 기체가 액체질소용기(20) 내의 열교환튜브(4)로 유입되도록 한다.

한편, 상기 상부 트랜스퍼 라인(30)의 중간부분에는 벨로우즈가 구비되어 있는 것이 바람직한데, 이는 상부 트랜스퍼 라인(30)을 임의로 절곡가능케 하여 샘플박스와의 장착이 용이하도록 한다.

상기 하부 트랜스퍼 라인(10) 및 상부 트랜스퍼 라인(30)의 내부에 있는 내부관(5)의 표면은 초단열재(superinsulator, 7)로 피복되어 있는 것이 바람직한데, 외부관과 내부관 사이는 진공이기 때문에 대류 또는 전도에 의한 열전달은 존재하지 않지만, 복사에 의한 열전달이 존재할 수 있기 때문에 복사열을 최소화하기 위한 것이다. 상기 초단열재는 당업계에서 사용되는 것이면 특별히 제한되지는 않지만, 마일라 시트 (mylar sheet)를 사용하는 것이 바람직하다.

도 6에는 본 발명에 사용되는 기체분사형 온도조절장치의 온도조절부에 대한 확대도가 도시되어 있다. 이를 참조하면, 본 발명에 따른 기체분사형 온도조절장치의 온도조절부(50)의 내부에는, 제2내부관(5')의 외측에 구리 메쉬(51) 및 카트리지 히터(52)가 순차적으로 피복되어 있으며, 그 외각은 스테인레스 스틸 등으로 이루어진 밀폐용기로 이루어진 히터블록(53)이 구비되어 있는 것이 바람직한데, 이는 분사되기 직전의 기체의 온도를 최종적으로 조절하는 역할을 한다. 상기 제2내부관(5')은 트랜스퍼 라인에 사용되는 내부관(5)을 그대로 연장한 것일 수도 있지만, 온도조절의 용이성을 위해 직경이 더 작은 관을 사용할 수도 있다.

상기 온도조절부는 기체의 온도를 감지한 후 카트리지 히터(52)를 통해 가열함으로써 원하는 소정의 온도로 조절하기 위한 것인데, 상기 구리 메쉬(51)는 제2내부관(5')의 표면에 피복되어 온도 버퍼(buffer)의 역할을 한다.

한편, 상기 히터블록(53)의 표면에는 온도 컨트롤러와 연결되어 있는 열전쌍(54)이 구비되어 있는데, 이는 히터블록(53) 내부로 유입되는 기체의 온도를 감지하여 온도 컨트롤러(60)에 입력시킴으로써 피드백에 의해 온도를 조절할 수 있도록 한다. 이러한 열전쌍의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니지만, K-타입 열전쌍을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 열전쌍(54)의 외부는 열에 의한 내구성 열화를 방지하기 위해 내화물로 피복되어 있는 것이 바람직하다. 상기 카트리지 히터(52)와 열전쌍(54)은 핀 피드쓰루(미도시)에 연결되어 있으며, 상기 핀 피드쓰루의 종류는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지는 않는다.

상기 온도조절부의(50)의 최종 말단에 있는 제2내부관(5')에는 기체 분사를 위한 테프론 노즐을 별도로 연결시킬 수 있도록 나사탭이 구비되어 있는 것이 바람직하며, 이러한 테프론 노즐은 상기 NMR용 탐침의 노즐 연결부(220)와 직접 연결할 수 있도록 되어 있을 수 있으며, 냉각기체가 외부와 직접적으로 접촉하지 않도록 하여 스노우(snow)의 생성을 방지할 수 있다.

한편, 상기 제2내부관(5')의 내부 또는 상기 테프론 노즐의 내부에는 분출되는 기체의 온도측정을 위한 소자(미도시)를 구비시킴으로써 최종적으로 분출되는 기체의 온도를 측정할 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 상기 소자로서는 K-타입 열전쌍이 바람직하지만 이에 한정되는 것은 아니며 열적질량(Thermal mass)이 크지 않도록 가능한 작은 크기의, 다른 센서(예, Silicon Diode bare type)를 사용할 수도 있다.

본 발명에 사용되는 온도 컨트롤러(60)는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 상기 카트리지 히터(52), 열전쌍(54) 및 제2내부관(5')의 내부 또는 테프론 노즐의 내부에 구비되어 있는 온도측정을 위한 소자와 연결되어 온도를 조절할 수 있도록 설계되어 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 한영전자의 제품명 NP-200을 사용하였다.

본 발명에 사용되는 기체분사형 온도조절장치에서, 하부 트랜스퍼 라인(10) 및 상부 트랜스퍼 라인(30)의 외부관의 압력은 $1.0E-3 \sim 5.5E-3$ torr인 것이 바람직한데, $5.5E-3$ torr 보다 압력이 높은 경우에는 진공도가 떨어지기 때문에 외부로의 열전달이 일어나서 원하는 온도로 조절하기가 용이하지 않고, $1.0E-3$ torr 보다 낮은 압력이라도 문제가 되는 것은 아니지만, 기계적인 펌프로는 이처럼 낮은 압력에 도달하기 어렵기 때문에 터보 펌프 등 별도의 특수 펌프를 사용해야 한다는 문제가 있다.

한편, 상기 내부관 내를 흐르는 기체의 유속은 2000~6000 cc/min인 것이 바람직한데, 유속이 2000cc/min이면, 소정 온도로 조절하는데 시간이 너무 많이 소요되며, 특히 약 100K의 극저온에 도달할 수 없다는 문제가 있고, 6000cc/min 이상인 경우에는 특별한 문제는 없지만, 기체의 사용량이 너무 많아지기 때문에 경제적으로 바람직하지 않다.

본 발명에 따른 기체분사형 온도조절장치를 이용하여, 100K의 저온을 얻으려는 경우에는 상기 하부 트랜스퍼 라인 및 상부 트랜스퍼 라인의 외부관 내의 압력은 $2.0E-3$ 이하이고 기체의 유속은 4000 cc/min 이상이어야 한다.

본 발명에서 진공펌프를 이용하여 진공을 유지시키는 경우 벨로우즈 부분이 약간 수축하게 되지만 성능에는 큰 영향을 미치지 않는다. 한편, 진공이 잡힌 후라도 진공밸브를 닫은 후에는 내부에서 계속해서 아웃가싱(Outgassing)이 발생할 수 있기 때문에 실험 중간 중간에 진공을 다시 잡아주거나 진공밸브를 계속 열어둔 채 본 장치를 사용할 필요가 있다.

본 발명에 사용되는 기체분사형 온도조절장치를 사용하기 전에 트랜스퍼 라인에 질소기체를 충분히 퍼징함으로써 내부에 공기가 들어있지 않도록 하는 것이 필요하다. 그 이유는 내부에 공기가 들어 있는 경우에는 저온에서 얼어 붙어 트랜스퍼 라인이 폐색될 염려가 있기 때문이다.

이미 언급한 바와 같이, 저온을 유지해야 하는 경우에는 제1유입밸브를 닫고 제2유입밸브를 열어 기체가 액체질소용기 내로 들어가도록 하며, 고온을 유지해야 하는 경우에는 반대로 제1유입밸브를 열고 제2유입밸브를 닫아 기체가 바로 트랜스퍼 라인으로 유입되도록 하면 되지만, 필요에 따라 적당한 정도의 냉각효과를 주기 위해서 제2유입밸브를 약간 열어 기체의 온도를 조절할 수도 있다.

발명의 효과

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 NMR용 탐침은 in-situ 방식으로 샘플에 직접 레이저 또는 자외선을 조사함으로써 ONP에 의해 핵자기 공명장치의 감도를 대폭 향상시킬 수 있으며, 본 발명에 따른 핵자기 공명장치는 온도조절장치를 상기 탐침의 내부가 아닌 별도의 외부에 구비하기 때문에 노이즈에 의한 신호의 감쇄를 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 NMR용 탐침의 사시도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 NMR용 탐침의 정면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 사용할 수 있는 고니오미터에 대한 개략도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 사용할 수 있는 고니오미터를 본 발명의 일 실시예에 따른 NMR용 탐침에 장착한 사진이다.

도 5는 본 발명에 따른 핵자기 공명장치에 사용될 수 있는 기체분사형 온도조절장치에 대한 개략도이다.

도 6은 본 발명에 따른 핵자기 공명장치에 사용될 수 있는 기체분사형 온도조절장치의 온도조절부에 대한 확대도이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

1...기체투입구 2...제2유입밸브

3...기체유입관 4...열교환튜브

5...내부관 5'...제2내부관

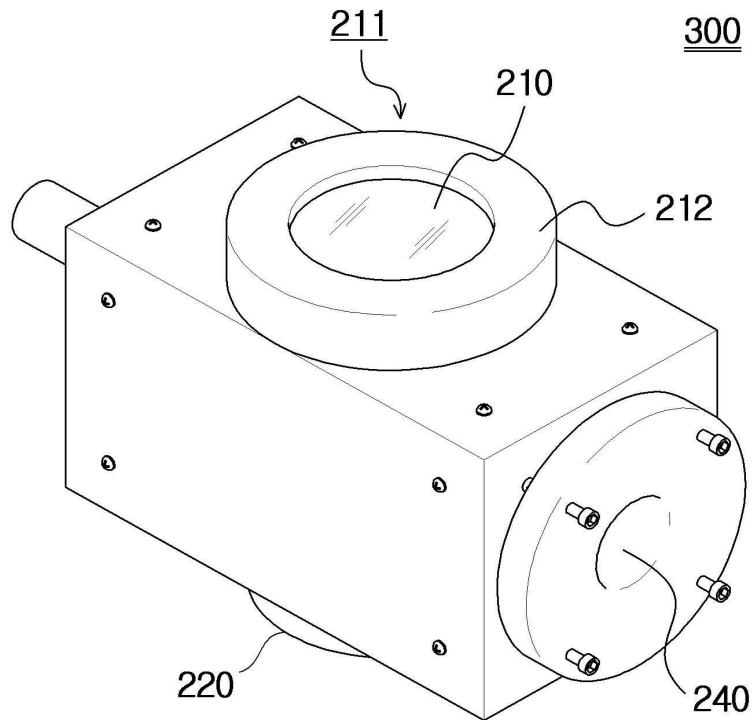
6...연결부재 7...초단열재

8...진공밸브 9...제1유입밸브

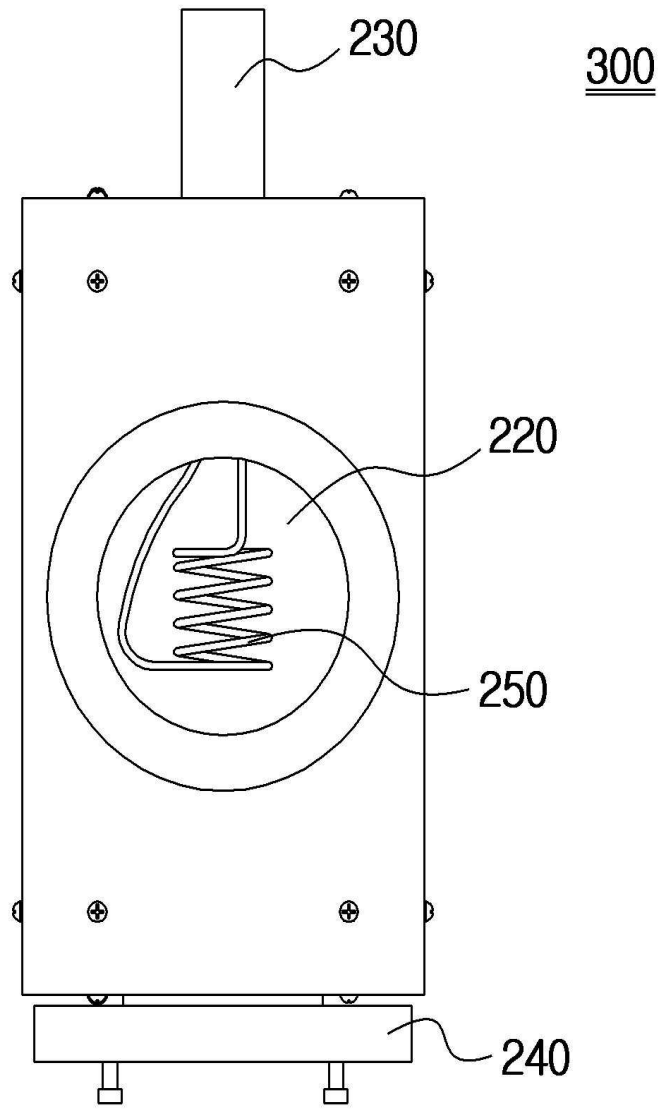
- 10...하부 트랜스퍼 라인 11...밀폐재
 20...액체질소용기 22...가스킷
 30...상부 트랜스퍼 라인 40...벨로우즈
 50...온도조절부 51...구리 메쉬
 52...카트리지 히터 53...히터블록
 54...열전쌍 60...온도 컨트롤러
 210...광학렌즈 211...광학창
 212...가드링 220...노즐 연결부
 230...RF 컨넥터 240...시료 주입구
 250...RF 코일 260...고니오미터
 261...회전축 262...시료 지지대
 263...핸들 264...각도
 300...NMR용 탐침

도면

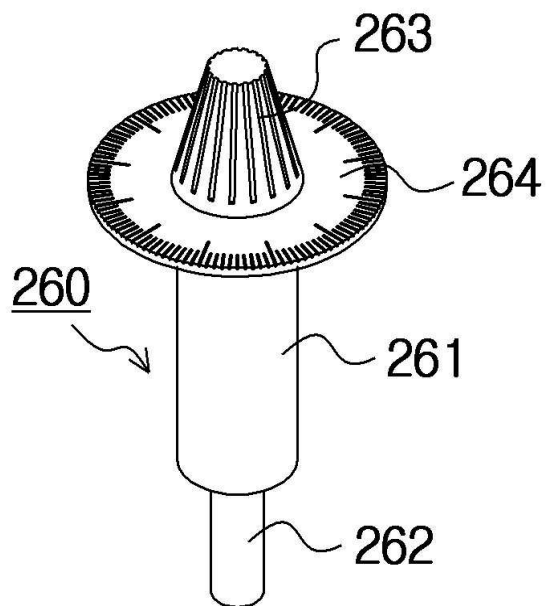
도면1



도면2



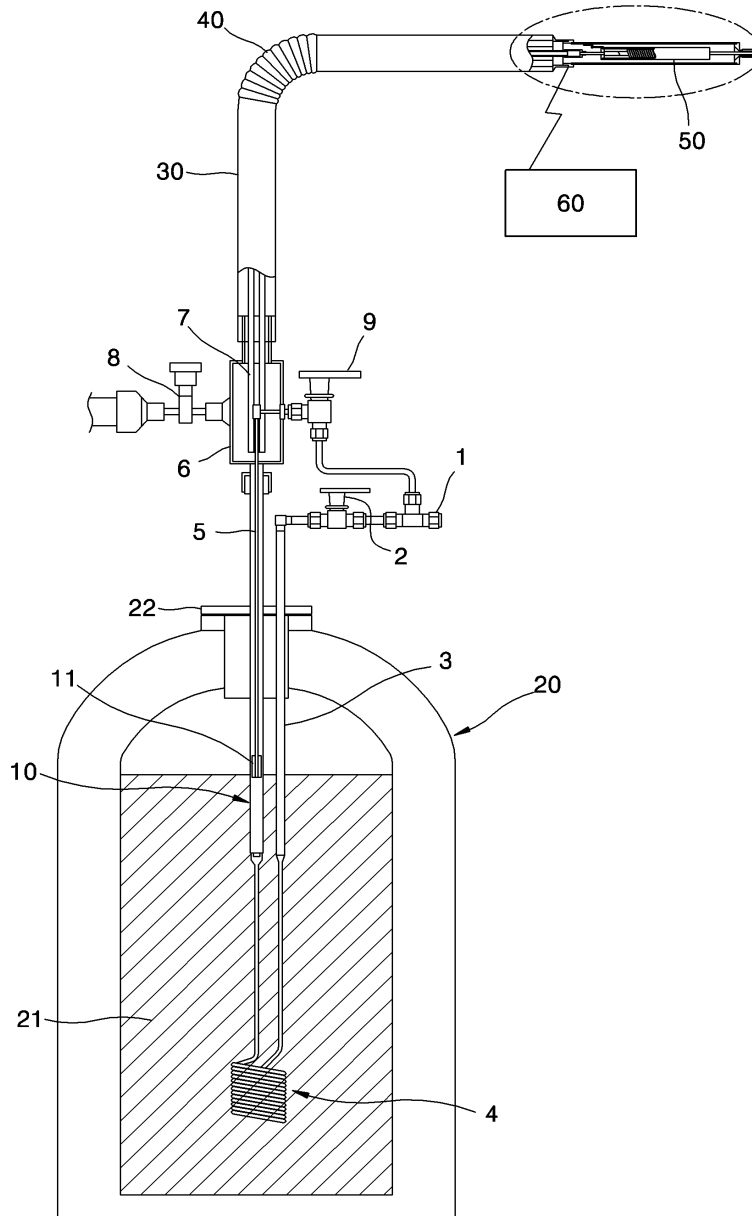
도면3



도면4



도면5



도면6

