

공초점 라만 마이크로분광법과 고분자소재 분석

정영규

1. 서론

라만 분광법은 단색화된 빛이 시료에 의한 비탄성 산란되는 현상에 기초한 것으로써, 단색화된 레이저 광자들의 진동수가 시료와의 상호작용에 의해 바뀐다.¹ 레이저 광원의 광자들은 시료에 의해 흡수되었다가 바로 다시 방출된다. 재방출된 광자의 진동수는 초기 단색화된 레이저 광원의 진동수보다 더 높거나 낮게 바뀌는데 이것을 라만 효과(raman effect)라고 부른다. 라만 효과는 분자결합의 진동 및 회전 에너지에 대한 정보를 제공한다. 현재 라만 산란이론은 잘 알려져 있는데, 이 현상은 적외선 흡수와 마찬가지로 양자화된 진동 에너지준위 사이에서의 변화에 의해 생기는 것이다. 이 경우 입사되는 가시선과 산란되는 가시선 사이의 파장 차이는 중간 적외선 영역의 파장에 해당한다. 하지만 적외선 흡수분광법에 활성인 작용기와 라만 산란 분광법에 활성인 작용기 사이에는 종류 면에서 많은 차이가 있는데, 이는 이 두 분석법이 경쟁적이기보다는 오히려 상호보완적으로 이용할 수 있게 한다. 어떤 경우는 적외선 분광법이 더 좋은 분석법이 되기도 하고 다른 경우에는 라만 분광법이 좀 더 유용한 스펙트럼을 제공하기도 한다. 화학분석에 있어서 적외선 흡수분광법에 비해 라만 산란분광법의 주된 장점중의 하나는 매우 적은 양의 시료에 대해서 준비과정 없이 데이터를 얻을 수 있다는 것이다. 또 다른 장점으로 라만 스펙트럼은 물의 방해받지 않는다는 사실이다. 실제로 라만 스펙트럼은 수용액 상태에서 얻을 수 있다. 한편 라만 분광법의 단점은 시료 또는 시료 내의 불순물에서 방출되는 형광에 의해 방해받는다. 그러나 현재 이런 문제는 근적외선 레이저 광원을 사용함으로써 거의 대부분 해결되었다. 보다 자세한 라만 분광법의 이론과 원리, 기기장치, 응용 등에 대해서는 본지에 실렸던 이전의 문헌을 참고하기 바란다.^{2,3}

공초점 라만 마이크로분광법(Confocal Raman Microspectroscopy)은 라만 분광법을 광학 현미경과 결합한 분석법이다. 라만 분광법은 종종 가시광선 레이저 광원을 사용하고 광학 현미경은 매우 잘 개발되어 있으므로, 이러한 점에서 두 분석기술은 잘 일치한다고 볼 수 있다. 즉 분석하고자 하는 시료위치를 광학 현미경으로 관찰한 후, 동일한 위치의 라만 스펙트럼을 광학 현미경을 통해 얻을 수 있다. 따

라서 공초점 라만 마이크로분광법은 시료의 매우 작은 한 영역을 분석하거나 큰 시료의 작은 불균일성을 2차원 또는 3차원적으로 분석하고자 할 때 광범위하게 사용할 수 있다.⁴ 본고에서는 공초점 라만 마이크로분광법의 원리와 이를 활용한 고분자소재 분석에 대해서 간략히 소개하고자 한다.

2. 공초점 라만 마이크로분광법의 원리

그림 1은 CCD(charge-coupled device) 검출기로 구성된 분산형 라만 분광장치를 광학 현미경과 접목한 공초점 라만 마이크로분광장치의 구조를 나타낸 것이다. 먼저 분석하고자 하는 시료를 광학 현미경의 시료대에 올려놓고 광학 현미경의 대물렌즈를 통해 육안 또는 모니터 화상으로 분석하고자 하는 시료의 한 부분에 광학 초점을 맞춘다. 다음은 레이저 광원이 광학 현미경의 대물렌즈를 통해 수렴되어 시료의 광학 초점에 입사된다. 이때 레이저 광원이 대물렌즈를 통해 집중화된 초점과 육안의 광학 초점은 거의 동일하다. 레이저 광원에 노출된 시료의 국부적인 영역으로부터의 산란광은 다시 대물렌즈를 걸쳐 핀홀구경(pinhole aperture)을 통과하여 최종적으로 단색화 장치(monochromator)를 지나 CCD 검출기를 통해 라만 스펙트럼을 얻게 된다. **그림 1**에서 첫 번째 핀홀구경은 레이저 광원으로부터 나오는 산란광을 크게 감소시켜 주고, 두 번째 핀홀구경은 시료의 초점으로부터 벗어난 다른 영역의 정보를 제거하는데 기여한다. 공초점(confocal)이란 광원이 되는 레이저에서 시료의 초점과 일치하지 않



정영규

1996 충남대학교 섬유공학과(학사)
1999 서울대학교 섬유고분자공학과(석사)
2003 서울대학교 재료공학부(박사)
2003~2006 University of Massachusetts at Amherst 고분자공학과(박사후연구원)
2006~현재 금오공과대학교 신소재시스템공학부 나노바이오텍스타일공학전공(조교수)

Confocal Raman Microspectroscopy and Polymeric Materials Analysis

금오공과대학교 신소재시스템공학부 나노바이오텍스타일공학전공(Young Gyu Jeong, Department of Nano-Bio Textile Engineering, School of Advanced Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 1, Yangho-dong, Gumi 730-701, Korea) e-mail: ygjeong@kumoh.ac.kr

는 빛은 제거하고 초점과 일치하는 빛만 분석에 이용한다는 것으로써 두 번째 핀홀구경이 이와 같은 역할을 한다. 또한 일반적인 라만 분광법에 비해서 시료의 매우 작은 국부적인 한 영역만의 라만 스펙트럼을 얻을 수 있기 때문에 마이크로분광법(microspectroscopy)이라고 불린다.

그림 2는 공초점 라만 마이크로분광장치를 이용하여 시료의 국부적인 한 영역으로부터 라만 스펙트럼을 얻는 원리를 설명하기 위한

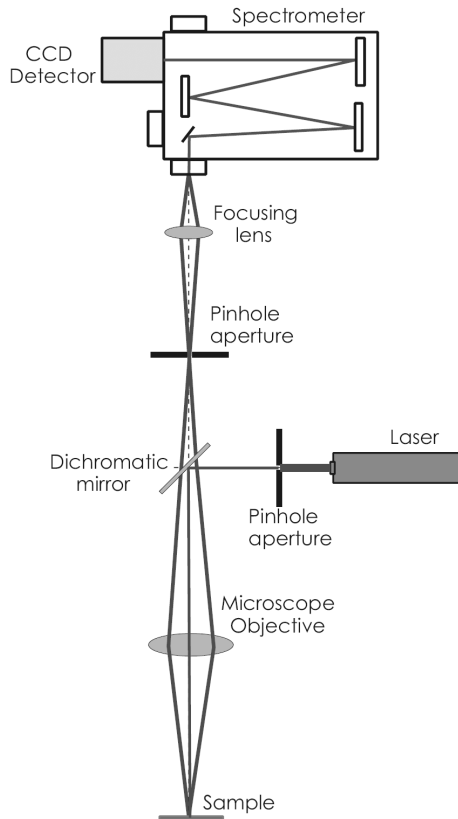


그림 1. 공초점 현미경, 분광계(spectrometer), CCD 검출기로 구성된 공초점 라만 마이크로분광장치의 개략적인 도식.

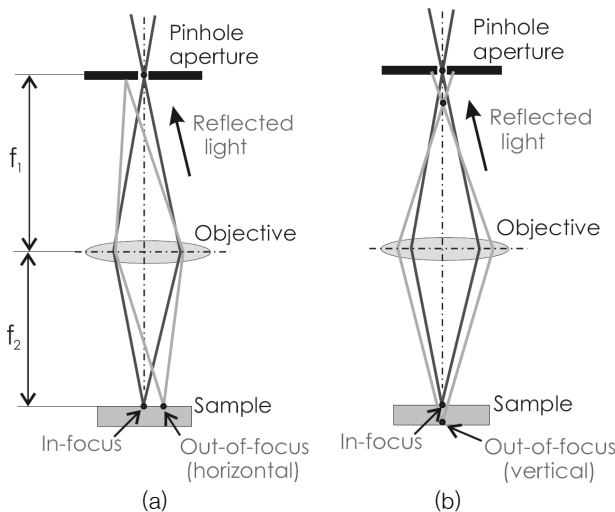


그림 2. 시료의 수평방향(a) 또는 수직방향(b)으로 초점이 맞지 않는 산란광의 2차 핀홀구경에 의한 공간적인 필터링.

도식도이다. 초기 레이저 광원은 현미경 대물렌즈를 통해 시료의 한 지점에 집중된다. 집중화된 레이저 광원은 시료와의 상호작용에 의해 산란되고, 산란된 레이저 광은 다시 대물렌즈를 통해 핀홀구경을 통해 수렴된다. **그림 2**에서 볼 수 있듯이 일부 산란광은 레이저 광원이 시료에 집중된 영역(in-focus) 이외의 다른 지점(horizontal or vertical out-of-focus)으로부터 얻어질 수 있다. 하지만 레이저 광원이 집중화되지 않았던 시료의 다른 지점에서의 산란광은 대물렌즈를 통과하지만 핀홀구경을 통과하지 못한다. 그러므로 out-of-focus 산란광의 대부분은 핀홀격막에 의해 차단되어 검출기까지 전달되지 않는다. 결과적으로 공초점 라만 마이크로분광법에 의한 라만 스펙트럼은 거의 전적으로 전체 시료 중에서 레이저 광원이 집중화된 국부적인 한 지점(in-focus)에 대해서만 얻을 수 있다.

이러한 공초점 라만 현미경에서 레이저 광원이 대물렌즈를 통해 시료에 집중(in-focus)되는 초점부피(focal volume)를 **그림 3**에 대략적으로 도시하였다. 레이저 광원이 대물렌즈를 통해 시료에 집중화 정도에 따라 공초점 라만 마이크로분광장치의 공간분해능(spatial resolution, $\Delta_{lateral}$) 및 깊이분해능(depth resolution, Δ_{axial})이 결정된다. 일반적으로 공간분해능과 깊이분해능은 각각 다음의 식으로 표현된다.⁵

$$\Delta_{lateral} = \frac{0.61 \lambda}{NA} \quad (1)$$

$$\Delta_{axial} = \frac{2 \lambda n}{(NA)^2} \quad (2)$$

여기서 λ 는 사용되는 레이저 광원의 파장이며, NA 는 대물렌즈의 분해능정도(numerical aperture)로서 $n \sin \theta$ 로 표시할 수 있다. n 은 대물렌즈의 굴절률이며, θ 는 평행하게 들어오는 레이저 광원이 대물렌즈에 의해 수렴되는 각도로서 대물렌즈의 배율과 밀접하다. 즉, 공간분해능과 깊이분해능은 레이저 광원의 파장과 대물렌즈의 분해능정도(배율과 굴절률)에 의해 결정된다고 볼 수 있다. 만약 633 nm의 He-Ne 레이저 광원, $n=1.4$ (유리), $NA=0.75$ 의 경우, 식 (1)과 (2)에 의해 공간분해능과 깊이분해능은 각각 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 와 $\sim 3 \mu\text{m}$ 이다. 한편, 레이저 광원으로서 근자외선 또는 가시광선 레이저를 사용하기 때문에 대물렌즈를 통한 레이저 광원의 초점은 육안으로 관찰되는 시료의

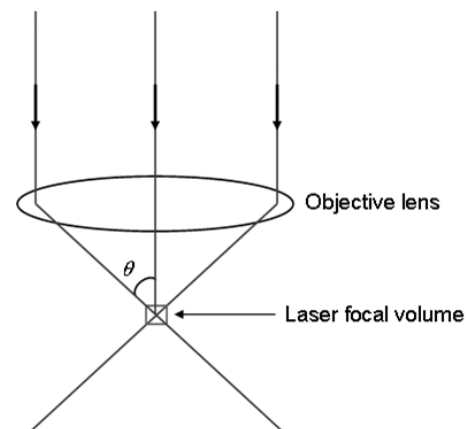


그림 3. 대물렌즈에 의한 레이저 광원의 초점부피(focal volume).

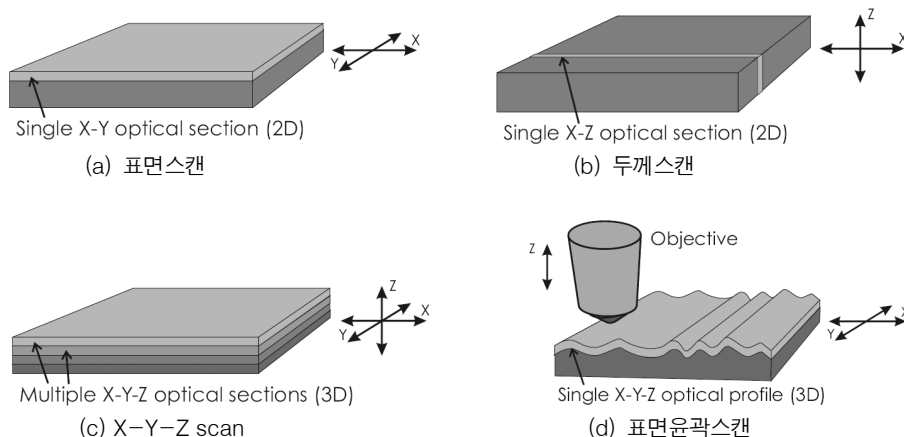


그림 4. 공초점 라만 마이크로분광법의 2차원 및 3차원적 시료분석방법.

위치와 거의 일치하게 된다.

공초점 라만 마이크로분광장치의 또 다른 장점은 시료표면 및 내부의 국부적인 한 영역만의 라만 스펙트럼을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 시료를 2차원 또는 3차원으로 조사하면서 일련의 라만 스펙트럼을 얻어 라만 강도를 분석함으로써 시료의 공간적인 구조분석이 가능하다는 것이다. 이러한 방법을 광범위하게 라만 이미징(Raman imaging)이라고 한다. 한편 레이저 광원 초점을 시료의 깊이방향으로 이동하면서 라만 스펙트럼을 얻어 분석하는 방법을 depth profiling이라고 한다. 공초점 라만 마이크로분광법에 의한 시료분석방법은 그림 4에서와 같이 X-Y 또는 X-Y-Z 시료대를 움직임으로써 surface scan과 depth profiling의 2차원적 분석과 더불어 X-Y-Z scan과 surface profiling(또는 auto-focusing)의 3차원적 분석으로 다양하다.

(1) Surface scan: 시료표면 위의 얇은 2차원 박막을 X-Y 평면과 평행한 방향으로 스캔하여 시료표면을 분석하는 가장 간단한 방법이다(그림 4(a)). 이 방법은 준비한 다양한 시료표면의 구조적·화학적 분석에 유용하다.

(2) Depth profiling: 공초점 라만 마이크로분광장치의 큰 장점중의 하나로서 시료의 파괴 없이 시료 표면에서 내부까지 시료두께 방향으로의 구조적·화학적 정보를 얻을 수 있다(그림 4(b)).

(3) X-Y-Z scan: 벌크 시료의 3차원 구조에 대한 정보를 얻고자 할 때 사용되며 X-Y 스캔을 Z-축 방향으로 반복한다(그림 4(c)). 결과적으로 얻은 스펙트럼 정보는 구체적인 3차원 이미지를 얻기 위해서 관련 컴퓨터 소프트웨어에서 처리된다.

(4) Surface profiling(Auto-focusing): 시료 표면을 따라 레이저 광원이 자동적으로 초점을 이동함으로써 불규칙한 시료표면의 화학적·형태학적인 정보를 얻는다(그림 4(d)).

2차원 또는 3차원 라만 이미지를 얻기 위해서는 동일한 시료의 다양한 영역으로부터 얻은 일련의 라만 스펙트럼이 필요한데 이를 Data Cube라고 한다. 예를 들어 시료의 2차원 X-Y surface scan에 대해서, 정보는 3차원 배열(array, cube)로 나타낼 수 있다. 즉 X와 Y 차원은 공간적인 좌표정보를, Z 차원은 스펙트럼 정보를 저장한다(그림 5). 또한 3차원 X-Y-Z scan에 대해서는 4차원 Data Cube로 표현할 수 있으며, 이 경우 3개의 공간적인 좌표정보(X, Y, Z)와 하나의 스펙트럼 정보를 포함한다. Data Cube에서 추가적인 스펙트럼

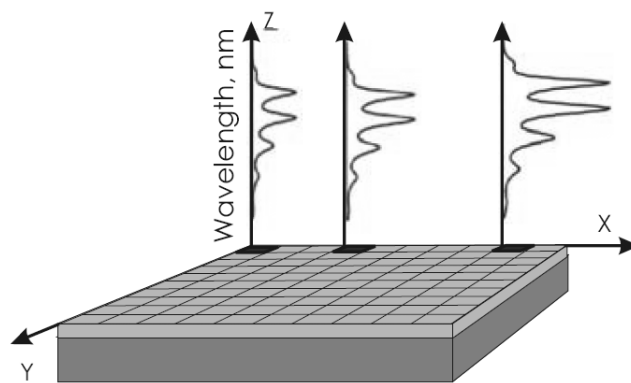


그림 5. 3차원 Data Cube의 구조.

정보 차원은 시료 내부구조의 차이에 대한 유용한 정보를 제공한다. 한편 2차원 또는 3차원 라만 이미지를 위해 얻은 복잡한 3차원 또는 4차원 Data Cube를 단순히 이해하고 분석하는 것은 쉽지 않다. 따라서 Data Cube를 처리하는 소프트웨어가 필요하다. 이러한 컴퓨터 소프트웨어를 통해 다차원의 데이터 구조로부터 공간 좌표 또는 스펙트럼 좌표를 따라 필요한 정보를 얻을 수 있다.

이상에서 언급한 공초점 라만 마이크로분광장치의 특징으로부터 장점을 요약하면 다음과 같다.^{6,7}

첫째, 전통적인 현미경에 비해 훨씬 좋은 시료두께 방향의 깊이분해능과 시료평면 방향의 공간분해능을 보인다. 일반적으로 라만은 가시광선 또는 근적외선 레이저 광원을 사용하기 때문에 이러한 광원이 시료에 집중화된 초점부피는 기타 분광학적 방법에서보다 작다. 공초점 라만 마이크로분광법은 심지어 이 작은 영역에서 더 우수한 구조적 정보를 제공한다.

둘째, 언급한 바와 같이 레이저 광원이 대물렌즈에 통해 시료에 집중화된 초점부피를 제외한 다른 영역으로부터의 산란광은 제외된다는 것이다. 불투명한 편광격막(diaphragm)을 통해서 이러한 대부분의 잡동사니 산란광은 가로막는다. 단지 편광구경을 통해 레이저 광원이 시료에 집중되었던 영역에서만 산란 광자만이 검출기에 도달할 수 있다.

마지막으로, 일반 라만분광장치에 비해 공초점 라만 마이크로분광장치는 형광을 훨씬 효율적으로 제거할 수 있다. 이것은 레이저 광원

이 시료의 매우 작은 영역에 집중화되고, 시료에 집중된 레이저 광량이 충분히 커서 일반 라만분광장치에서 발생하는 형광을 억제할 수 있다. 또한, 여기된 전자는 한 분자에서 이웃한 분자로 이동할 수 있으므로 레이저 광원의 시료 초점부피 밖에 있는 분자가 형광을 방출할 수 있다. 하지만 이러한 형광 광자들은 편광구경을 통과하지 못하고 편광격막에 의해 차단되므로 검출기에 도달하지 못한다.

3. 공초점 라만 마이크로분광법을 이용한 고분자분석

3.1 표면 스캔(Surface Scan)에 의한 고분자분석

특정 물성을 갖는 고분자재료의 개발은 충전제, 안정제, 또는 다른 고분자첨가물과의 혼합을 포함한다. 이러한 다성분 고분자 블렌드에서 조성과 형태의 불균일성은 전반적인 재료의 물성에 영향을 미친다. 따라서 불균일성과 재료 특성과의 관계를 이해하기 위해서 일정한 공간분해능에 따른 시료분석을 요구한다. 이러한 측면에서 공초점 라만 마이크로분광법은 높은 공간분해능으로 불균일한 고분자 시스템의 화학적 또는 형태학적 정보(사슬조성 및 형태, 결정성, 배향성, 상분리 등)를 얻는데 사용될 수 있다.⁸⁻¹¹ **그림 6**은 비상용성인 PET/HDPE(80/20 wt%) 고분자 블렌드의 광학현미경 사진과 X-Y 표면 스캔을 통해 얻은 라만 스펙트럼으로부터 PET와

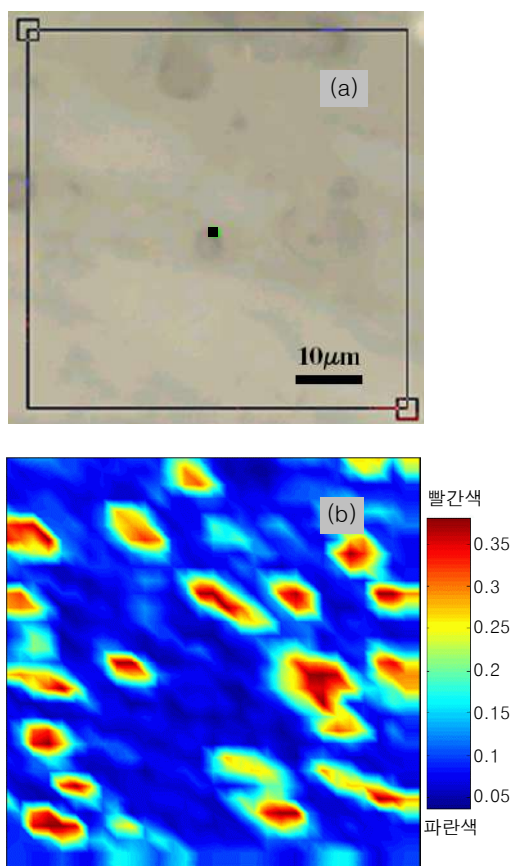


그림 6. PET/HDPE(80/20 wt%) 고분자 블렌드 필름의 (a) 광학 현미경 사진과 (b) 공초점 라만 마이크로분광장치로부터 얻은 조성분포 이미지(60×60 μm). (b)에서 파란색 영역(매트릭스)은 PET가 주성분인 영역이며, 빨간색 영역(분산상)은 HDPE가 주성분인 영역임.

HDPE의 특성피크 강도를 계산하여 얻은 조성분포 이미지이다.¹⁰ 여기서 특성피크로서 PET의 C=O 신축진동피크(1725 cm⁻¹)와 HDPE의 CH₂ 굽힘진동피크(1062 cm⁻¹)의 강도를 각각 사용하였다.

그림 6(b)의 조성분포 이미지로부터 고분자 블렌드의 상용성, 조성분포, 분산상의 크기를 정확하게 분석할 수 있다. 한편 Tomba는 공초점 라만 마이크로분광장치를 이용하여 상분리된 PS/PVME 고분자 블렌드로부터 얻은 라만 스펙트럼을 이용하여 간단하게 분산상과 연속상의 조성을 정량적으로 계산할 수 있는 방법을 개발하였다.¹¹

전도성 고분자 박막필름은 디스플레이, 플라스틱 전자재료, 유기 태양전지 등의 다양한 응용에 있어서 매우 중요한 구조이다. 이러한 고분자 박막필름의 광학적 비등방성, 기계적 강도, 전도성과 같은 물리적 특성들은 박막에서의 화학조성뿐만 아니라 분자배향에 의해 결정된다.^{12,13} Liem 등은 편광 레이저 광원을 이용하여 전도성 고분자의 박막필름을 X-Y 표면 스캔함으로써 박막표면에서의 고분자사슬 배향구조를 고찰하였다.¹³ **그림 7**은 발광다이오드(light emitting diode, LED), 박막트랜지스터, 태양전지 소재로서 광범위하게 사용되고 있는 poly(9,9-dihexylfluorene) (PF6)와 poly(9,9-dioctylfluorene) (PF8)의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. PF6과 PF8은 1605 cm⁻¹에서 phenylene 고리의 in-plane 신축진동에 의한 강한 라만 피크를 보인다. 1605 cm⁻¹의 신축진동모드는 phenylene 고리주변의 알킬사슬에 의해 영향을 받지 않으므로 벤젠 고리의 신축진동과 유사하며, 사슬배향에 대한 유용한 정보를 제공한다. **그림 8**에서 (a)는 ~0.10 μm 두께로 코팅된 PF8 박막의 광학 현미경 사진이고, (b)와 (c)는 각각 편광 레이저 광원의 진동면에 대해서 수직 또는 수평방향에서 측정된 1605 cm⁻¹ 진동 라만 피크의 강도(I_v 와 I_h) 분포 이미지를 나타낸 것이며, (d)와 (e)는 각각 비편광비($\rho = I_v/I_h$) 및 1605 cm⁻¹ 피크 반가폭(FWHM)의 분포 이미지를 나타낸 것이다. **그림 8(a)**에서 붉은색 영역은 시료의 두꺼운 영역을 나타내며, 파란색 영역은 두께가 얇은 영역이므로 그 두께 차이는 약 100 nm 정도이다. 이로부터 시료두께에 따라 산란부피(scattering volume)가 달라지기 때문에 **그림 8(b)**와 (c)의 I_v 및 I_h 도 시료두께 변화에 따른 분포를 보인다. 한편 **그림 8(d)**의 비편광비(ρ) 분포 이미지는 평균 분자배향에 대한 정보를 가지고 있기 때문에 시료두께에 따른 변화가 거의 없다. **그림 8(e)**의 1605 cm⁻¹ 피크 반가폭 분포 이미지도 비편광비 분포 이미지와 유사하게 시료두께에 대한 영향을 보이지 않는다. 좁은(넓은) 반가폭을 갖는 영역은 더 적은(많은) 잔류응력을 지닌 영역을 나타낸다. I_v 와 I_h 의 절대강도와 달리, 반가폭은 필름 시료두께에 의존하지 않으므로, 따라서 산란부피 변화와 관련이

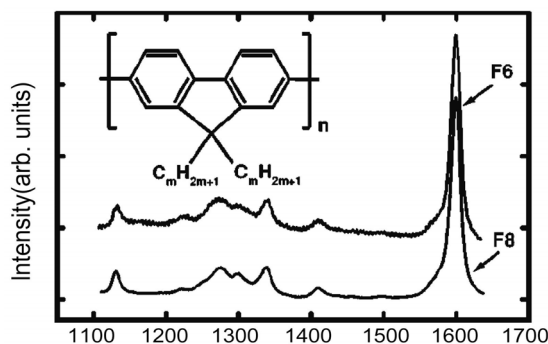


그림 7. PF6과 PF8의 비편광 라만 스펙트럼.

없다. 결과적으로 콘주게이션된 고분자 박막에서의 라만 산란 분포 이미지는 제조공정 차이에 의한 박막두께, 분자배향, 국부적인 잔류응력에 대한 정보를 제공할 수 있다.

3.2 Depth Profiling에 의한 고분자분석

Depth profiling은 시료깊이에 따른 고분자소재의 화학적 조성분석 및 확산거동 연구에 매우 유용한 정보를 제공한다.¹⁴⁻¹⁸ **그림 9**는 초임계 CO₂ 유체에서 분산염료(Disperse Red 1)가 poly(ethylene terephthalate) (PET) 필름 내부로 확산되는 거동을 고찰하기 위해서 PET 필름 두께방향으로 스캔하여 라만 스펙트럼을 얻은 것을 나타낸 것이다.¹⁵ 1324~1354 cm⁻¹ 피크는 분산염료에 의한 것으로서 PET 필름표면으로부터 내부로 들어감에 따라 그 강도가 감소하는 것을 볼

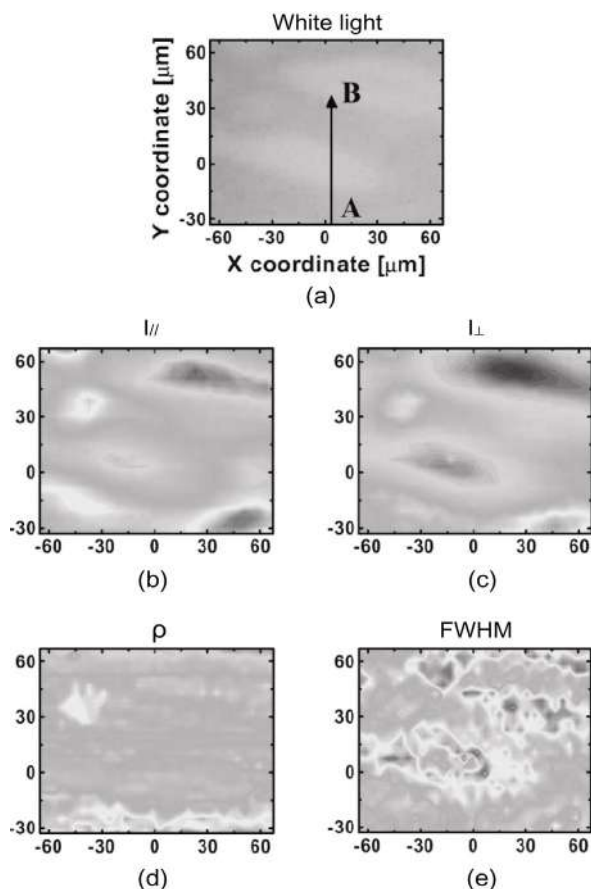


그림 8. (a) 스프인코팅으로 제조된 PF8 박막필름의 광학 현미경 사진, (b) 1605 cm⁻¹ 피크로부터 얻어진 공초점 라만 평행강도($I_{//}$)분포, (c) 공초점 라만 수직강도($I_{\perp}$)분포, (d) 비편광비($\rho = I_{//} / I_{\perp}$) 분포, (e) 반가폭(FWHM) 분포.

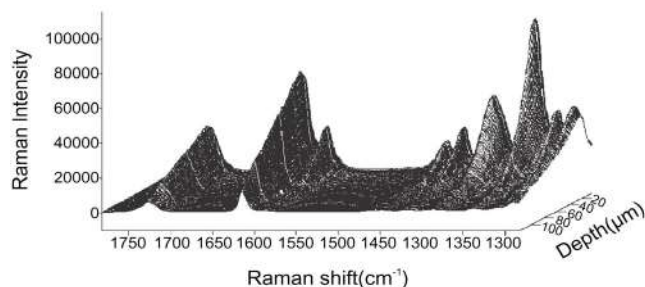


그림 9. 초임계 CO₂ 유체에서 분산염료가 확산된 PET 필름에 대해 필름두께 방향으로 얻은 라만 스펙트럼.

수 있다. 이는 필름두께에 따른 분산염료의 농도구배를 의미한다. 한편 1700~1760 cm⁻¹에서 관찰되는 PET의 C=O 신축진동 피크는 같은 정도로 감소하지 않고 상대적으로 필름깊이에 대해 일정하게 남아있다. 이로부터 분산염료와는 달리 PET 농도는 필름깊이에 상관없이 일정하다는 것을 의미한다.

그림 10은 30 °C의 H₂O/DMF 1/3 용액에서 4-aminothiophenol로 표면 처리한 ~45 μm 두께의 PVC 필름에 대해서 필름깊이에 따른 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.¹⁸ 1596 cm⁻¹에서의 강한 피크는 4-aminothiophenol 방향족 고리의 신축진동에 의한 것이고, 1658 cm⁻¹의 약한 피크는 아미노기의 C-N 신축진동에 의한 것이다. 한편 1425 cm⁻¹의 피크는 PVC 사슬의 C-H 결합의 굽힘진동에 의한 것이다. **그림 11**은 1425 cm⁻¹ 피크에 대한 1596 cm⁻¹ 피크의 강도비를 필름두께로 표현한 것으로서 PVC 필름표면에서 주도적으로 4-aminothiophenol이 PVC의 Cl과의 치환반응이 진행되었으며, 필름내부로 갈수록 반응정도가 감소한다는 것을 보여 준다.

그림 12는 약물인 sirolimus를 poly(*n*-butyl methacrylate) (PBMA) 및 poly(ethylene-co-vinyl acetate) (PEVA)와 함께 THF에 녹인 용액을 스프레이 방식으로 스테인리스 강철 프레임 위에 코팅하여 제작한 관상동맥확장용 약물방출스텐트(drug-eluting stent)에 대해서 공초점 라만 마이크로분광장치를 이용하여 시료깊이 방향으로 얻은 스펙트럼으로부터 각 구성성분의 특성 라만 피크

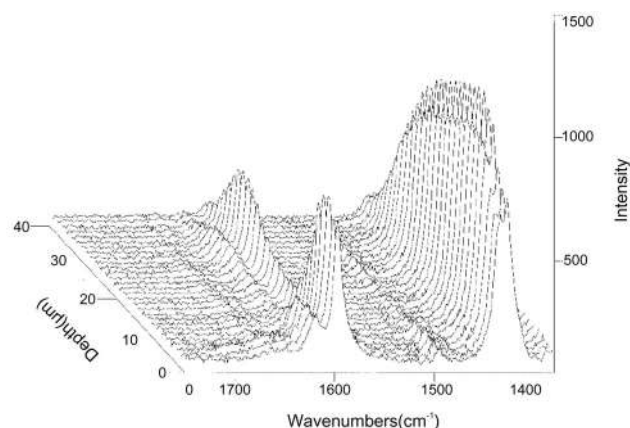


그림 10. 4-Aminothiophenol로 표면 처리한 PVC 필름의 깊이에 따른 라만 스펙트럼.

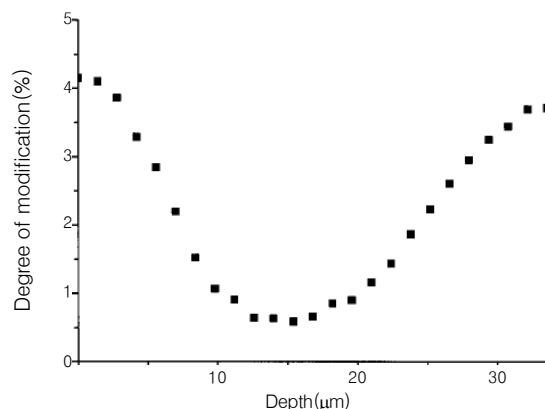


그림 11. PVC 필름두께 방향의 라만 스펙트럼으로부터 계산된 1596 cm⁻¹과 1425 cm⁻¹의 피크강도비의 필름깊이에 따른 변화.

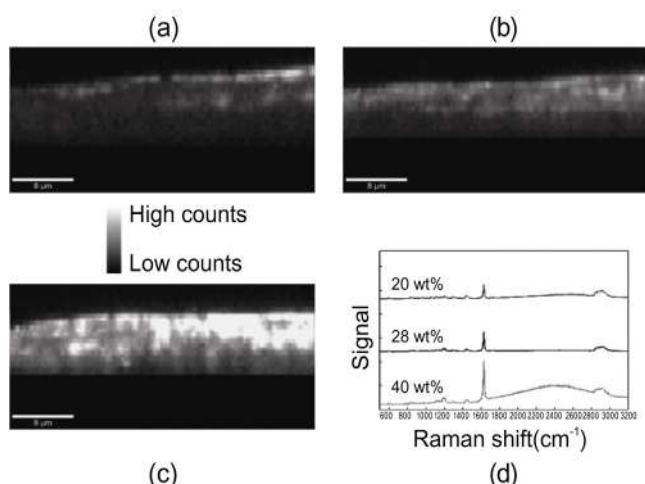


그림 12. 다양한 sirolimus 약물농도를 가진 PEVA/PBMA/sirolimus 용액으로 코팅된 약물방출스텐트에서 코팅두께 방향에 따른 sirolimus 약물의 조성 분포: (a) 20, (b) 28, and (c) 40 wt%. (d) 약물방출스텐트에서의 평균 라만 스펙트럼(여기서, 1600~1700 cm^{-1} 의 피크가 sirolimus의 특성피크임).

(1600~1700 cm^{-1})의 면적을 정량적으로 계산하여 스텐트 두께방향으로의 sirolimus 농도분포를 나타낸 이미지이다.¹⁹ 20~40 wt%의 다양한 sirolimus 함량을 갖는 PEVA/PBMA/코팅에서 sirolimus 약물이 고분자 구성성분보다 코팅표면의 가까운 영역에 분포되어 있음을 볼 수 있다.

그밖에 공초점 라만 마이크로분광법은 H_2O 의 진동모드에 비활성이기 때문에 시료에서 물의 존재가 필수적인 세포 또는 조직의 국부적인 구조적·화학적 정보를 시료의 손상 없이 효과적으로 얻을 수 있다. 또한 레이저 광원의 편광성을 이용하여 제조조건(용융방사온도, 연신비, 열처리온도 등)에 따라 결정화도, 결정 및 비결정성 영역의 사슬배향 등 복잡한 구조적 특성을 갖는 섬유고분자 시료의 분석에 매우 유용하다.²⁰

4. 결론

이상에서 진동 분광학인 적외선 분광법과 상호보완적인 특성을 갖는 라만 분광법을 광학 현미경과 접목한 공초점 라만 마이크로분광법의 이론과 특성 그리고 이를 활용한 고분자소재 분석에 대해서 간략히 소개하였다. 공초점 라만 마이크로분광법은 일반 라만 분광법의 장점이외에 시료준비과정의 간단함 또는 필요 없음, 광범위한 공간 분해능, 탁월한 화학분석, 벌크 시료의 2차원 또는 3차원의 명확한 라만 이미지와 분석, 등과 같은 독자적인 장점들로 인해 매우 강력한 분석기법으로 인정받고 있다. 이러한 폭넓은 응용성과 장비의 저렴화

로 판단하건대 공초점 라만 마이크로분광법은 향후 나노기술 및 바이오기술을 융합한 유기/무기 고분자소재의 화학적·물리적 구조 및 특성 분석에 없어서는 안 될 기기분석법이라고 사료된다.

참고문헌

1. C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501 (1928).
2. S. N. Lee and J. Choo, *Polym. Sci. Tech.*, **12**, 277 (2001).
3. S. W. Joo, *Polym. Sci. Tech.*, **15**, 228 (2004).
4. G. Turrell and J. Corset, *Raman Microscopy: Developments and Applications*, Academic Press, San Diego, 1996.
5. R. Wilson, in *Confocal Microscopy*, T. Wilson, Editors, Academic, London, 1990.
6. F. Adar, in *Handbook of Raman Spectroscopy*, I. R. Lewis, and H. G. M. Edwards, Editors, Marcel Dekker, New York, pp. 11–40 (2001).
7. K. J. Baldwin, D. N. Batchelder, and S. Webster, In *Handbook of Raman Spectroscopy*, I. R. Lewis and H. G. M. Edwards, Editors, Marcel Dekker, New York, pp. 145–190 (2001).
8. L. Markwort and B. Kip, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 231 (1996).
9. Y. G. Jeong, T. Hashida, S. L. Hsu, and C. W. Paul, *Macromolecules*, **38**, 2889 (2005).
10. S. Huan, W. Lin, H. Sato, H. Yang, J. Jiang, Y. Ozaki, H. Wu, G. Shen, and R. Yu, *J. Raman Spec.*, **38**, 260 (2007).
11. J. P. Tomba, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1144 (2005).
12. F. L. Labarthe, T. Buffeteau, and C. Sourisseau, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5754 (1998).
13. H. Liem, P. Etchegoin, K. S. Whitehead, and D. D. C. Bradley, *J. Appl. Phys.*, **92**, 1154 (2002).
14. J. Sacristan, H. Reinecke, C. Mijangos, S. Spells, and J. Yarwood, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 678 (2002).
15. O. S. Fleming, F. Stepanek, and S. G. Kazarian, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1077 (2005).
16. A. Gallardo, S. Spells, R. Navarro, and H. Reinecke, *Macromol. Rapid Comm.*, **27**, 529 (2006).
17. L. Arzondo, J. P. Tomba, J. M. Carella, and J. M. Pastor, *Macromol. Rapid Comm.*, **26**, 632 (2005).
18. J. Sacristan, C. Mijangos, H. Reinecke, S. Spells, and J. Yarwood, *Macromolecules*, **33**, 6134 (2000).
19. K. M. Balss, F. H. Long, V. Veselov, A. Orana, E. Akerman-Revis, G. Papandreou, and C. A. Maryanoff, *Anal. Chem.*, **80**, 4853 (2008).
20. S. Frisk, R. M. Ikeda, D. B. Chase, A. Kennedy, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **37**, 6027 (2004).