

# FT-IR을 이용한 원적외선 방사특성

- 원적외선 분광방사측정 -



최태섭 : 사단법인 한국원적외선협회 전무이사

## 1. FT-IR장치 구성과 측정법

FT-IR장치는 광학계와 데이터 처리 및 광학계 제어를 위해 컴퓨터 시스템에 의해 구성되어 있다. 광학계는 광원, 간섭계, 검지기 및 시료실 4개로 구성되어 있고 시료실은 광원에서 검지기 사이에 설치되어 있다.

그림3에 시판되고 있는 FT-IR장치 (Bio Digital FTS -40)의 구성과 인터페로그램 구성도를 나타내었다.

광원에서의 빛은 입사구멍을 통해 간섭계로 들어온다. 빛은 간섭계에 의해 빛의 파수에 비례해서 주파수로 변조된

후 시료실을 통과해서 검지기에 도달한다. 검지기에서는 간섭계에 의해서 변조된 결과를 검지한 후 변환기에서 데이터화하여 컴퓨터에 보내지게 된다.

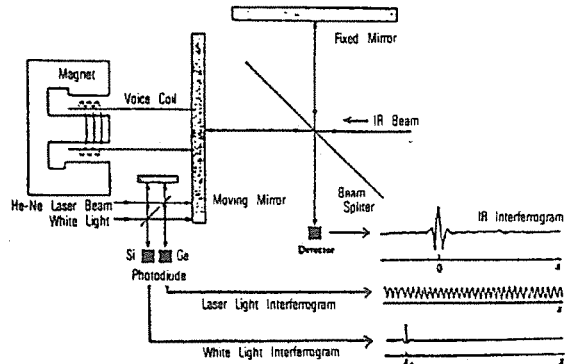


그림1. FT-IR 분광계의 구성과 interferogram

특히 FT-IR에 있는 입사구멍은 간섭계에 들어오는 빛의 입사각도(비평행성)을 제어하는 역할을 담당한다. 분산형 분광기의 경우에서 분산소자에 분산된 빛을 공간적으로 분리하기 위한 것은 아니다. FT-IR은 분산형 분광기에 비해서 우수한 여러 가지 특성을 가지고 있다. 그특징을 살펴보면

**(1) 고감도이다.**

이와 같은 특징을 2가지로 살펴보면 하나는 입사구멍이 분산형에 비해서 대단히 크다. 즉, 큰 에너지를 이용할 수 있다. 다른 하나는 전파장 영역을 동시에 검지할 수 있다. 다른 하나는 전파장 영역을 동시에 검지할 수 있다. 분산형의 경우에는 빛을 분산시켜도 어느 시간에는 파장의 일부밖에 검지기에 도달하지 않는 단점이 있다.

**(2) 짧은 시간에 측정을 행할 수 있다.****(3) 고분해능의 스펙트럼이 얻어진다.****(4) 투과, 반사 이외에 적외선 방사스펙트럼 측정이 가능하다.****(5) 컴퓨터가 연결되어 있어 각종 데이터 처리가 가능하다.****(6) 측정되는 파장영역이 광범위하여 데이터의 확대, 축소가 가능하다.****2. 분광반사율의 측정방법****2-1. 직접방사 측정법**

적외분광계에 의해 직접적으로 분광방사율을 측정할 경우에는 방사광 도입부의 장치적인 제약이나 흑체조건중시 등에서 분리흑체법이 이용되는 경우가 많다. 기본적으로는 같은 온도로 유지한 시료와 참조흑체의 방사광강도를 측정하기 때문에 Ratio법으로 불리워지고 있는데 분광기의 방사광 수용방법의 차이에 따라 몇가지로 분류된다.

(1)단광속형 적외분광계에 의한 방사 스펙트럼 측정 단광속(single beam)형은 가장 기본적인 측정 방식으로 하나의 방사원으로부터 외형상의 에너지분포 밖에 측정 할 수 없으므로 분광방사율을 구하는데는 시료 및 흑체의 파워스펙트럼을 각각 측정한 후 그 비를 계산할 필요가 있다. 따라서 분산형 분광기로는 측정에 시간이 걸리고 그 사이의 방사원에서의 방사광 강도나 검출기의 감도 등의 변화에 의해 정확한 측정을 행하기는 어려울 것으로 생각된다.

McMabon은 프리즘형의 단광속형 분광기에 의해 유리의 방사율을 측정하고 있는데 투과성이 있는 시료의 측정 때문에 흑체로 속에 시료를 설치하여 샘플링방법을 고안하고 있다.

또한 근래 보급이 두드러진 간섭계를 이용한 FT-IR도 거의가 이 측광방식을 채용하고 있는데 단시간에 고감도 측정을 할 수 있어 정확한 측정이 가능하고 연산기능에 따라 분광방사율의 계산도 용이하다. FT-IR에 의한 방사스펙트럼(적외발광 스펙트럼) 측정에 관해서는 Low나 Griffith에 의해

선구적인 연구가 이루어지고 그 뒤에도 많은 보고가 있지만 박막시료의 고감도 측정 등 정성적인 해석에 이용되는 예가 많다. 실제로 정확도 높은 측정을 하기 위해서는 여러 가지 인자를 고려할 필요가 있다.

(2)복광속형 적외분광계에 의한 방사 스펙트럼 측정 복광속(double beam)형은 시료광속측과 참조광속측에 서의 방사광을 섹터에 의해 상호 분광기에 수용한다.

회절격자형 적외분광계의 설치한 빔 모양의 감광기를 움직이는 광학적 영위법(optical-null system)을 채용하고 있어, 감광기와 기록계의 펜 움직임을 연동시킴에 따라 직접방사율 스펙트럼이 얻어진다. 이 경우에는 같은 파수에 있어 시료측과 흑체측의 방사광 수용이 거의 동시에 이루어지기 때문에 단광속형과 같은 측정시간의 차이에 따른 영향은 해소되지만 측정감도면에서 저온역 측정은 어렵다. 이 방식에 의한 분광 방사율 곡선의 측정에 관해서는 高嶋이 상세한 보고를 하고 있으며 그 장치구성을 그림4에 나타내었다. 측정온도는 500°C가 기준이며 시료는 가열로의 단면에 설치되어 있다.

牧野内 팀은 금속표면 박막의 적외발광 스펙트럼을 측정하고 있는데 방사율 측정이 목적이 아니기 때문에 분광계의 표준광원을 감광하여 참조광으로 하고 있다. 川口 역시 적외분광계의 표준광원을 참조광으로 하고 있으나 시료 및 표준흑체에 대해 똑같이 측정을 하고 그 비로 분광방사율을 구하고 있다. 또한 시료는 가열로내에 설치하고 있다.

복광속형 분광기에 빔모양 감광기를 이용하지 않으면(완전히 열린상태로 한다.)

참조광속과 시료광속의 파워스펙트럼의 비교 스펙트럼이 얻어진다. 松井 팀은 이 방법에 의해 저온의 기준방사원을 대조하여 시료 및 흑체의 방사스펙트럼 측정을 2 수준의 온도로 하고 실은 부근의 고체 분광방사율을 측정하고 있다. 그림3에 그 측정장치의 구성을 나타낸다.

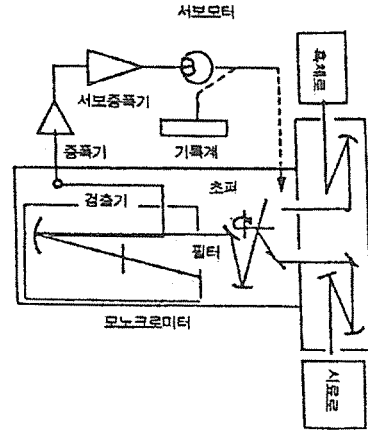


그림2. 복광속형 적외분광계를 이용한 분광방사율 측정장

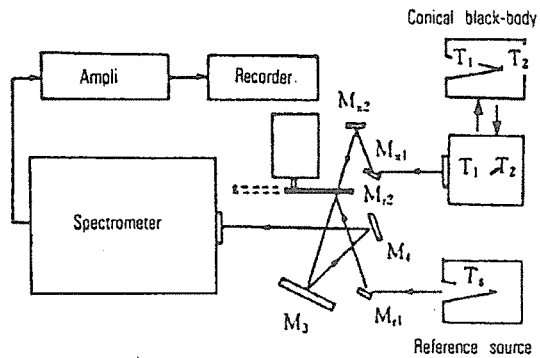


그림3. 저온기준 방사율을 이용한 분광방사율도 측정장치

이 예에서는 기준방사원으로서 0°C의 콘형 흑체를 사용하고 있는데 액체질소를 방사원으로 하는 방법도 있다. 또한 섹터를 기준방사원으로 할 수도 있는데 이 경우는 오히려 단광속형에 가까운 구성이 된다.

尾谷은 분광필터를 사용한 리모트 센싱형의 방사측정장치에 의해 방사특성의 평가를 하고 있지만 원리적으로는 이와 유사한 구성이라고 할 수 있다.

복광속형에는 이 밖에 감광기를 이용하지 않은 전기적직접비 방식(ratio-recording system)이라 불리는 측광법이 있다. 이 방식은 시료광속과 참조광속을 상호 섹터를 기준방사원으로 하여 측정하고, 얻어진 각각의 파워 스펙트럼을 전기적으로 나눈다. 따라서 광학적 영위법과 같이 측정시간차의 영향이 해소됨과 동시에 FT-IR로까지는 할 수 있는데, 컴퓨터에 의한 데이터처리 기능을 부가할 수 있고 적산에 의한 감도 향상의 잇점도 있다. 이 방식을 채용하고 있는 적외분광계는 종류가 한정돼 있으나 Bilen이나 Derkosch팀이 방사스펙트럼측정에 관해 검토를 진행하고 있다.

### (3) 반사법에 의한 간접적인 방사율 측정

반사법에 의한 간접적인 분광방사율 측정에 관해서는 사용하고 있는 방사율 측정장치가 매우 특수한 것이어서 현시점에서는 실제로 이러한 측정이 가능한 기관은 극히 제한되어 있는 것으로 판단된다. 일반 기관에도 도입이 가능한 보급형 장치의 개발이 요망되지만 당분간은 비교적 손에 넣기 쉬운 분광계를 이용한 직접 측정법의 검정수단으로 이용될 것으로 기대된다. 또한 각종 성질의 시료에 대해 실제로 어느 정도까지 정량적으로 방사율스펙트럼과 반사율 스펙트럼의 대응관계가 얻어질 것인지의 확인도 필요하다.

## 3. 분광방사특성의 측정결과외 표시

흑체로부터의 방사에너지와 온도, 파동수(파장, 파수)의 관계는 Frank의 법칙에 의해 주어지고 wien의 변위법칙, Stefan-Boltzmann 법칙도 이것으로부터 유도된다. 방사율곡선 표시의 횡축에는 적외선분광학 분야에서는 파수단위( $\text{cm}^{-1}$ )에 의한 스펙트럼 표시가 일반화되어 있으며 파장단위( $\mu\text{m}$ )가 이용되기도 한다. 대응하는 파장과 파수에는  $\sigma = 10000/\lambda$ 의 관계가 있다. 또한 방사에너지 곡선의 종축단위에 관해서도 반구면 분광방사 발산도로 표시되는 경우가 많지만 방사강도, 방사휘도, 에너지강도 등의 표현으로도 사용되고 있다

현상태에서는 표시단위를 일거에 통일하는 것은 곤란하다고 생각되지만 파장( $\mu\text{m}$ ), 파수( $\text{cm}^{-1}$ ) 어느 단위를 이용한다해도 횡축과 종축의 단위를 갖추어 스펙트럼의 면적과 방사에너지량(적분방사강도)이 대응하도록 표시하는 것이 바람직하다. 그림 4 같은 원료를 사용하여 같은 온도에서 측정한 방사율

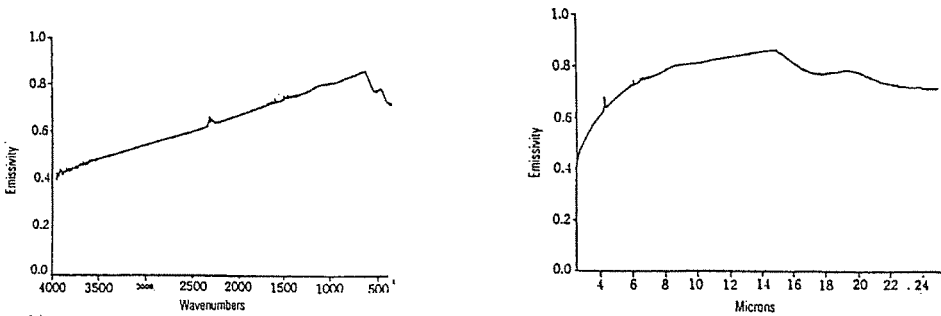


그림4. 동일 시료의 파장(μm)과 파수(cm-1)에 따른 분광방사특성

곡선에서 어느 특정파장에 있어서의 방사율은 절대적으로 같다. 그러나 전파장영역에 걸쳐 시각적 방사특성 차이를 보여주고 있다.

#### 4. 전이금속 산화물의 방사특성 평가 및 표준시료

방사재료나 응용제품의 다양화에 따라 측정대상이 되는 시료는 소재, 형상, 두께, 표면상태, 균질성, 열전도성 등이 가지각색이어서 시료의 조정방법, 시료 스테이지에 대한 세트방법, 흑체와 시료와의 같은 온도 유지 등 고려하여야 할 사항이 많다. 투과성이 있는 방사체에서는 두께에 따라 영향을 받으므로 광학적 특성에도 유의할 필요가 있다.

또 측정시료에는 방사체로서 그대로 사용되는 것과 원료소재가 있으며 원료소재의 경우가공후에 원료의 측정으로 얻어진 방사특성이 발견되는 경우도 많으므로 주의할 필요가 있다. 따라서 방사체 원료를 개발목적으로 특성 평가를 행할 경우에는 별도로 하더라도 일반적으로 원적외선방사 효율평가를 목적으로 할 경우에는 될 수 있는한 실제로 사용되는 상태에 가까운 형태로 측정을 행하는 것이 바람직하다.

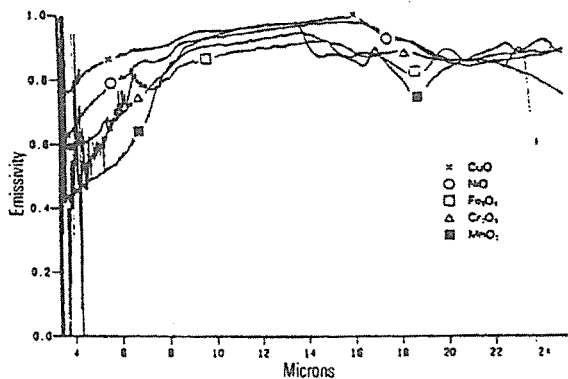


그림5. 전이금속산화물의 원적외선 방사특성(50°C)

방사체 종류에 따라 각각 여러 가지 방사 특성을 나타내고 있지만 기본적으로는 흡수특성과 대응해 있으며 유기재료 뿐만아니라 일반적인 세라믹스 재료에 관해서도 표준 적외스펙트럼 등을 참고로 하여 방사특성을 추정할 수가 있다.

즉, 시편의 두께나 농도가 작은 경우의 분광방사율 스펙트럼 패턴은 안정된 적외흡수 스펙트럼 패턴과 어느 정도 일치하고 있다.

정확한 방사스펙트럼을 얻기 위해서는 시료표면의 온도를 정확하게 설정하는 일이 가장 중요해서 이것이 틀릴 경우 얻어지는 데이터는 전혀 의미가 없게 된다.

한국원적외선협회 부설 원적외선응용평가 연구소에서는 30×30×2mm 정도의 평면시료를 대상으로 측정을 행하고 있다. 이 시료를 시료가열부에 넣고 표면온도를 조절하고 있지만 이 정도의 면적에서도 시료표면의 온도 분포는 달라서 어느 한점을 설정온도로 만족 시키기는 곤란하다.

따라서 시료표면의 몇군데를 여러번 측정하여 측정결과의 평균치가 경험적으로 결정되는 조건에 도달하였을 때 방사율 스펙트럼을 측정 개시하게 된다. 이와 같은 측정과정을 필요로 하기 때문에 하나의 시료측정을 종료하는데 까지는 많은 시간을 요한다. 또한 표준흑체는 이때 일반적으로 시료와 같은 온도를 유지하여야만 한다. 결국 여기서 보정이 필요케 되어 파장 의존성이 없는 방사율이 1에 거의 평행한 방사스펙트럼을 얻을 필요가 있다.

### 5. 원적외선 방사재료의 유형별 방사특성

절대온도(-273℃) 이상의 온도를 가진 물체에서는 적외선이 방사되고 있고 물질에 있어 물체의 표면온도가 동일하여도 방사특성이 각각 다르게 된다. 원적외선 방사재료로서 세라믹스를 사용하는 경우 각각의 특성을 가지고 있다. 세라믹스 재료에 있어서는 장파장 영역에의 방사율이 높은

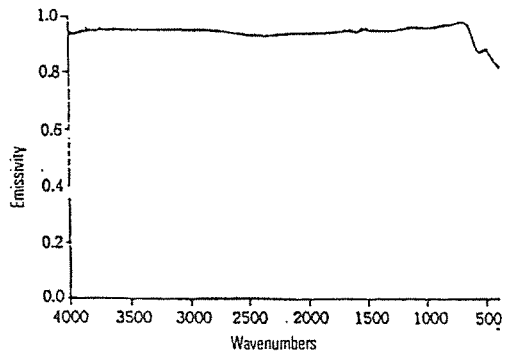
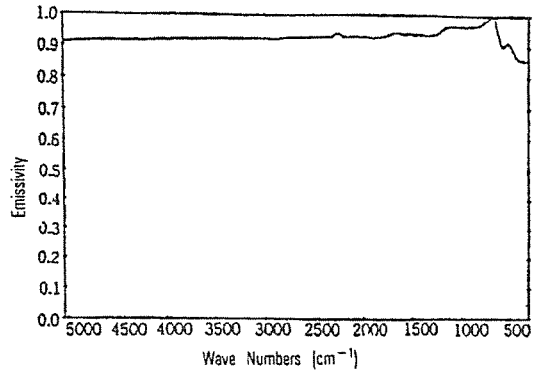


그림6. 표준시료의 원적외선 방사특성(500℃)

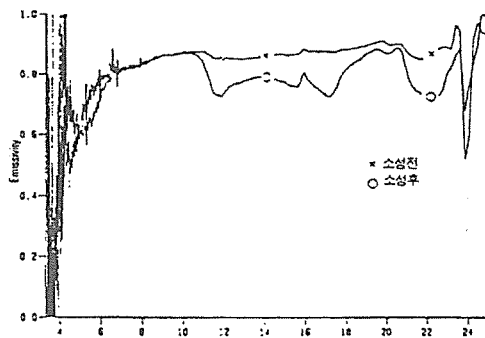


그림7. 산화알루미나 소성전, 후의 원적외선 방사특성

것이 많지만 개개의 재료에 대해서도 과장특성은 달라서 재료선정에 주의할 필요가 있다.

이와 같이 세라믹 분체, 소결체의 원적외선 방사특성을 안다는 것은 보다 효율 좋은 방사체를 제조하기 위한 중요한 자료가 된다.

그림 7~11은 산화알루미나의 소성전과 1800°C 소성후, 철판소지의 표면상태에 따른 방사특성, 철판소지에 세라믹을 한면 코팅한 것과 양면 코팅과의 차이점, 세라믹 혼입 함유량 섬유 및 플라스틱제품, 그리고 플라스틱 위에 세라믹코팅 등 여러 분야에서 현재 응용되고 있는 제품을 대상으로 원적외선 방사특성을 확인하여 보았다.

특히, 금속소지의 표면상태에 따른 방사특성 변화 확인에 있어서는 시간이 경과할수록, 즉 표면에 산화가 진행될수록 방사특성이 약간씩 상승되는 것을 확인할 수 있고 금속표면에 산처리하여 방지한 것은 더욱 방사율이 향상되는 것을 알 수 있다.

일반적으로 금속표면과 같이 매끈하고 광택이 나는 쪽보다 거칠고, 무광택을 나타내며 산화물이 존재하는 쪽에 방사율이 좋은 것을 보여주는 결과라 할 수 있다.

또한 철판소지에 세라믹을 한면 코팅한 것과 양면 코팅한 것의 원적외선 방사특성에서는 양면 코팅쪽이 방사율이 약간 상승하는 경향을 보이고 있으며 이와 같은 결과로 미루어 목적·용도에 따라 각종 가공상태를 개선할 필요가 있다고 생각된다.

그러나, 세라믹 코팅 두께에 따른 방사율에서는 거의 변화가 일어나지 않고 있는 것을 확인할 수 있다.

한편, 섬유 및 플라스틱의 응용제품에 있어서는 세라믹의 혼입방법에 따라 결과가 다르게 나오고 있는데 플라스틱 resin에 세라믹을 적량 혼합하여 사출제품한 경우에는 방사특성에 있어서는 거의 적외선 방사율이 변화가 없음을 보여주고 있으며 섬유제품의 도포처리 방법에 있어서도 같은 결과를 보이고 있는데 실제 측정에 있어서 투과성이 있는 시료나 섬유와 같이 결합과정에 공간이 있는 시료에 대해서는 세심한 주의가 필요하다.

그림8과 같이 플라스틱 표면에 같은 함량의 세라믹을 도포하였을 경우에는 함량이 증가할수록 방사특성이 점차 향상되는 것이 확인되었다. FT-IR을 이용하여 원적외선 방사특성을 평가하기 위해서는 분광방사율 뿐만 아니라 방사에너지, 분포곡선 혹은 적분방사율에 의한 정량적인 효율평가를 병용하는 것이 바람직하며 표시단위의 차이에 의한 외관상의 스펙트럼 패턴 차이에도 주의할 필요가 있다. 분광방사율을 정확히 구하기 위해서는 측정원리, 계산에 있어서의 전제조건, 오차요인 등을 잘 이해 해둘 필요가 있다. 특히 저온측정에 있어서 주위환경으로부터의 방사영향에 관해서는 개개의 장치구성이나 측정시스템에 따라 정도가 다르기 때문에 그 보정의 필요성에 관해서 확인해 두는 것이 바람직하다.

저온역에 있어서의 방사스펙트럼 측정에 관해서는 더욱 정량적인 정밀도, 정확도의 검사가 필요하다고 판단된다. 또 고온측정에 있어서는 온도제어 온도측정방법에 보다 획기적인 연구가

필요하다고 생각된다. 측정대상이 다양화하는 가운데서 측정자와 의뢰자 혹은 데이터의 이용자는 그 목적을 잘 확인하고 나서 적절한 시료형태, 측정방법을 선정하고 또 얻어진 데이터의 적절한 해석, 평가를 하는 것이 바람직하다.

측정데이터의 신뢰성을 효율적으로 향상시키기 위해서는 개개의 장치, 측정시스템에 관해서 특징, 성능을 잘 이해하여 두는 것이 필요하다고 생각되며 측정방법의 표준화를 도모하거나 가이드라인 설정 방향에서 검사가 이루어지는 것이 요망된다.

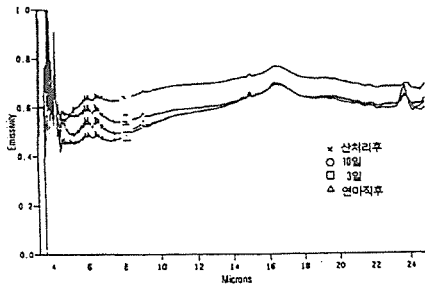


그림8. 철판소지의 표면상태에 따른 원적외선 방사특성

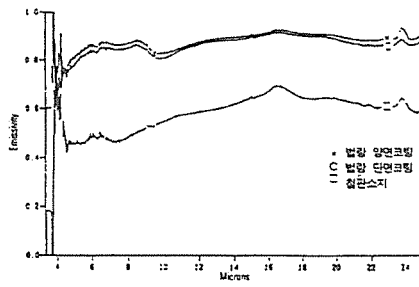


그림9. 철판소지에 세라믹 한면 코팅 및 양면 코팅의 원적외선 방사특성

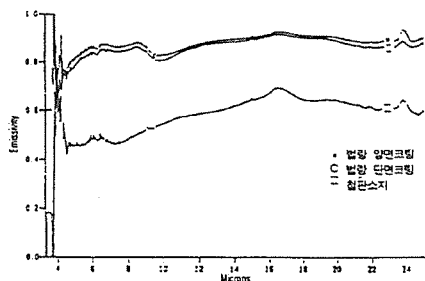


그림10. 세라믹 혼입 함유량별 원적외선 방사특성

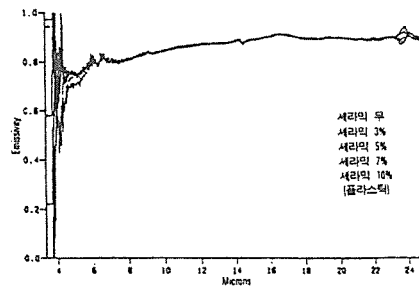


그림11. 세라믹 혼입 함유량별 원적외선 방사특성

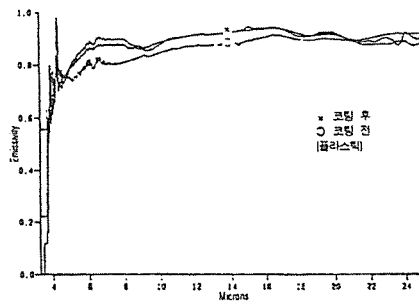


그림12. 플라스틱 위에 세라믹 코팅한 원적외선 방사특성