

레이저 분광학의 산업적 응용



임 창 환
(한국원자력연구소 연구원)

1. 서 론

미국과 러시아의 과학자에 의해 처음으로 발명된 레이저는 결맞음 광원이라는 과학적 의미 뿐 아니라 통신, 의료, 및 가공 분야 등 산업분야에서도 혁명적 도구로 사용되고 있다. 레이저는 빛과 관련된 기존의 광학, 분광학, 광화학 등 분야에 크게 영향을 주었으며, 특히 60~70년대 발명된 파장가변 색소레이저는 선택적으로 원자 및 분자를 여기 전리시킬 수 있어 레이저 분광학에 있어서 새로운 기술 개발을 촉진하게 된다.[1-3] 그러나 여기 광원을 필요로 하는 색소레이저는 여기 레이저의 크기, 유지 보수 등의 문제 때문에 주로 연구 분야의 실험실에서 제한적으로 사용되어 왔다.

지금까지 복잡한 장치로 취급되었던 레이저는 최근 반도체 레이저 출현으로 새로운 중흥기를 맞이하게 되었다.[4,5] 단일 모드로도 발진 가능한 반도체레이저는 가시광에서 적외선 영역까지 넓은 파장 가변 범위를 가지고 있으며 다른 레이저에 비해서 가격이 싸고 소형이며 낮은 전압에서 작동되는 장점이 있다. 통신 분야에 이용할 목적으로 개발되기 시작한 반도체 레이저는 기존의 레이저에 비해 선택이 좁으며 파장을 변화시킬 수 있는 특성 때문에 주파수 표준화, 동위원소 측정, 초미세구조 측정 등 원자 분광[6,7] 뿐 아니라 고감도 미량원소 분석, 원격 환경 감시 분야 등에 널리 활용되고 있다.[8-10]

한편, 단일 반도체레이저를 stacking한 고출력 반도체레이저는 기존의 flash lamp를 대체하여 Nd: YAG 레이저 등 고체 레이저의 여기 광원으로 주목받고 있다. 반도체레이저는 특정 파장에서만 발진하기 하기 때문에 발진 파장을 고체 레이저 매질의 흡수선과 일치시킬 경우 flash lamp나 방전 레이저에 비해 효율적인 레이저 동작이 가능하다. 반도체레이저 여기 고체레이저(Diode-Pumped Solid State Laser; DPSSL)는 flash lamp 여기 고체레이저 및 방전 레이저에 비해 효율이 수십 배에 향상되어 여기에 필요한 전원 장치의 크기를 크게 줄일 수 있었다. 또한 레이저 매질에 투입되는 에너지를 줄임으로써 매질 내의 열 발생을 적게 할 수 있었고, 열에 의해 발생되는 열렌즈, 복글절 효과 등을 없애줌으로써 레이저 빔 품질 역시 크게 향상되었다. 주로 1,000 nm 정도의 근적외선에서 발진하는 DPSSL은 제2고조파 및 제3고조파 등의 비선형 결정을 이용하여 가시광에서 자외선까지 그 파장 영역을 확장하였으며, 기존의 색소 레이저 및 파장 가변 고체 레이저의 여기용 광원들을 대체하고 있다. 또한 비선형 결정의 발달에 따라 OPO(Optical Parametric Oscillator)를 이용하여 200 nm에서 10,000 nm 까지 파장을 변화시킬 수 있는 전고체 레이저가 등장하게 되었고[13] 이들은 원격 환경 감시 및 의료 분야 등의 분야에 응용되고 있다.[14,15]

본 논문에서는 파장 가변 레이저의 발달에 따라 라만 분광 (Raman Spectroscopy), 레이저 유도 형광 (Laser Induced Fluorescence: LIF), 원자 흡수 (Atomic Absorption: AA) 등 기존의 레이저 분광이 산업 분야에 응용되고 있는 예뿐 아니라, 최근 시도되고 있는 2광자 흡수 (Two Photon Absorption: TPA) 형광 및 Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) 등 새로운 레이저 분광 방법과 이들의 산업 응용 가능성을 소개하고자 한다.

2. 라만 분광 (Raman Spectroscopy)

라만 분광은 석유화학, 제약 등 화학 물질의 연속 공정 제어 및 원격 환경 감시 분야 등에서 진단 도구로 오래 전부터 연구 되어 오고 있었다. 라만 신호는 높은 신뢰도를 갖고 있으면서도 관측이 용이하며 실시간 분석이 가능한 장점이 있다. 지금까지의 라만 분광은 수냉식 아르곤 이온 레이저, monochromater, 광증폭판 등 많은 고가 장비가 필요할 뿐 아니라, 장비의 유지 운용에 숙달된 전문 인력을 필요로 했었다. 그러나 최근 고효율의 홀로그램 filter, 고출력 고체레이저, 고감도 CCD sensor 등 라만 분광에 필요한 중요 소자가 잇달아 개발됨에 따라 라만 장비가 소형화되었을 뿐 아니라, 비전문가도 사용할 수 있게 제작되고 있다.[16,17] 이때 주로 사용되는 광원은 다이오드 여기 Nd:YAG레이저의 제2고조파(532 nm) 또는 주파수 안정화 근적외선 다이오드 레이저로 기존의 이온 레이저에 비해 유지보수가 매우 용이한 장점이 있다. 기존의 아르곤 이온 레이저 파장에 익숙한 사용자는 Nd:YAG레이저의 제2고조파 (532 nm)를 선호하고 있으나, 농업, 식료, 화장품 분야에서는 근적외선의 다이오드 레이저가 주로 사용되고 있다. 홀로그램 filter는 레이저 파장에서 50 cm^{-1} 밖에 떨어지지 않은 라만 신호를 식별할 정도로 그 성능이 개선되어 대부분의 응용 분야에서 mono-chromater 없이도 라만 신호관측을 가능하게 하였다. 그림 1은 홀로그램형 bandpass를 사용하여 측정한 aspirin의 라만 신호이다. 일차로 홀로그램 filter에 의해 걸러진 라만 신호는 투과형 grating을 통과하면서 공간적으로 분해된다. 공간적으로 분해된 라만 신호를 고감도 CCD 소자로 관측하면 slit 을 이용하지 않아도, 여러 파장의 신호를 동시에 측정할 수 있다. 주변 장치 및 소자의 발전에 따라 조작이 용이하게 된 라만 분광 측정은 화공, 제약 등 분야에서 기존의 검사 방법들을 대체하고 있다.

특히, 라만 분광은 고비용이면서도, 신뢰도가 낮았던 반도체의 wet-chemical processing 측정 분야에서 크게 주목받고 있다. 반도체 wafer의 cleaning에 사용되는 SC-1이라는 세정제는 암모니아(NH_4OH)와 과산화수소(H_2O_2)로 구성되어 있으나, 암모니아/과산화수소의 비율이 높아지면 wafer의 표면이 거칠어지게 되어 oxide gate breakdown 현상이 나타나

게 된다. 반면 이 비율이 낮으면 충분한 etching을 기대하기 어렵기 때문에 암모니아/과산화수소의 정확한 농도 조절이 요구되었다. Cleaning이나 etching 공정은 60~80°C 온도에서 수행되고 있으나, 암모니아는 휘발성이 강하고 과산화수소는 화학적으로 불안정하여 사용 횟수와 시간에 따라 그 농도가 변하기 쉽다. 위의 문제점을 해결하기 위하여 고순도의 SC-1를 수시로 교체하며 사용하거나 SC-1 baths를 사용하였으나, 제조 공정이 중단되거나 새로 공급되는 시료에 의한 농도의 변화가 큰 문제점으로 남아 있었다.

그림 2는 50 mW, 53 nm의 Nd:YAG레이저를 사용하여 측정한 SC-1의 라만 신호이다. 875 cm^{-1} 의 A peak는 과산화수소에 의한 신호이며 3311 cm^{-1} 의 B peak는 암모니아에 의한 신호이다. 암모니아 신호 밑 부분에 물분자에 의한 신호가 넓게 보이고 있다. 표준 용액을 사용하여 A, B신호의 면적과 과산화수소 및 암모니아의 농도를 비교하였을 때 그 상관 계수가 0.995 및 0.9993로 높게 나타나 라만 신호의 면적만으로도 농도를 정확하게 측정하는 것이 가능함을 알 수 있다. 반도체 공정에서 세정제로 쓰이는 그 외의 물질에 대해서도 그림 3에서와 같이 비슷한 신호를 얻을 수 있었다.[18,19]

근적외선 파장 근처에서의 라만은 산란광의 세기가 떨어지는 것 뿐 아니라, photo-multiplier가 적외선 근처에서 반응을 못하는 이유로 크게 주목받지 못했었다. 그러나 고효율, 저잡음의 CCD array의 개발과 함께, 주파수 안정화된 근적외선 레이저를 직접 이용하는 라만 분광이 화학 공정 감시 분야에 새롭게 인식되고 있다.

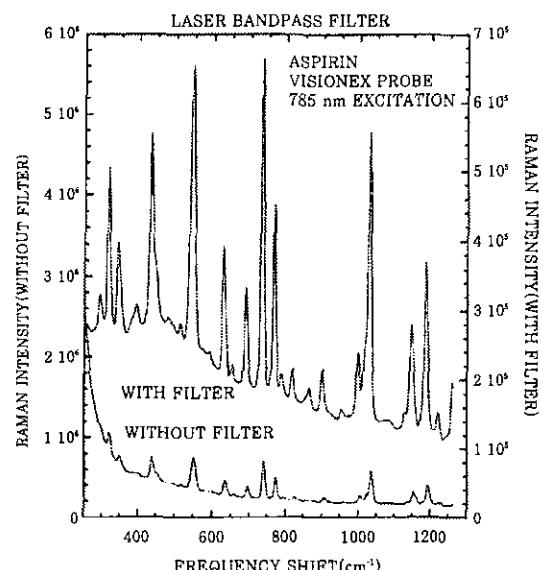
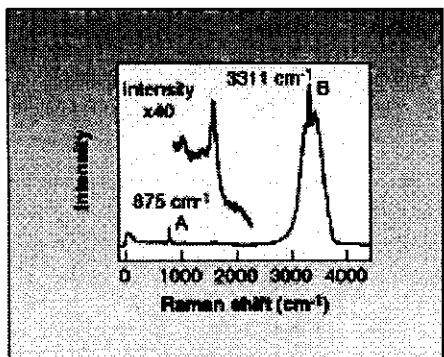
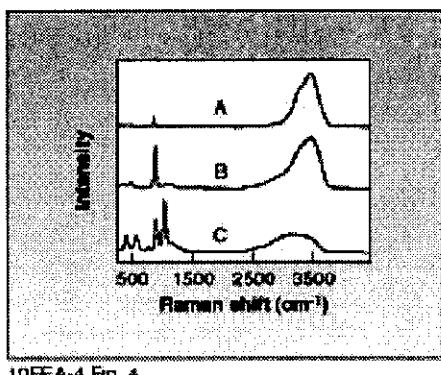


그림 1. Aspirin의 Raman spectrum. Bandpass filter를 사용했을 경우와 filter 없이 관측한 신호의 비교.



1DFAE-A-4 Fig. 2

그림 2. 반도체 세척용 SC-1 용액의 라만 신호.
A는 과산화수소, B는 암모니아에 의한 신호.



1DFAE-A-4 Fig. 4

그림 3. 반도체 분야에 사용되는 여러 세정제의 라만 신호.
A는 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ 물, B는 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 물,
C는 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 물의 라만 신호.

그림 4는 514 nm에서 852 nm까지 레이저 파장을 변화시켜가며 측정한 휘발유의 라만 신호이다. 아르곤 레이저(514 nm)로 여기 한 경우에는 라만 신호가 관측되지 않았고, 헬륨-네온(633 nm) 레이저를 이용한 경우에도 아주 작은 몇 개의 신호가 관측되었으나, 785 nm나 852 nm의 파장 안정화 다이오드 레이저를 이용한 실험에서는 아주 강한 라만 신호를 얻을 수 있었다. 이 결과는 석유화학 분야의 공정 제어에 반도체 레이저를 이용한 라만 분광이 사용될 수 있다는 것을 보여주고 있다.[20]

최근 석유화학의 또 다른 분야로 플라스틱 재활용이 주목받고 있다. 플라스틱을 재활용하는 경우 섞여 있는 많은 종류의 플라스틱을 빠르게 구별하는 것이 작업이 중요하지만 지금 까지의 방법은 측정 시간이 길고 숙달된 전문가가 필요하였다. 그러나 라만을 응용한 문자 바코드라는 장치를 사용하면 초당 100개 이상의 물질을 구별할 수 있다. 그림 5는

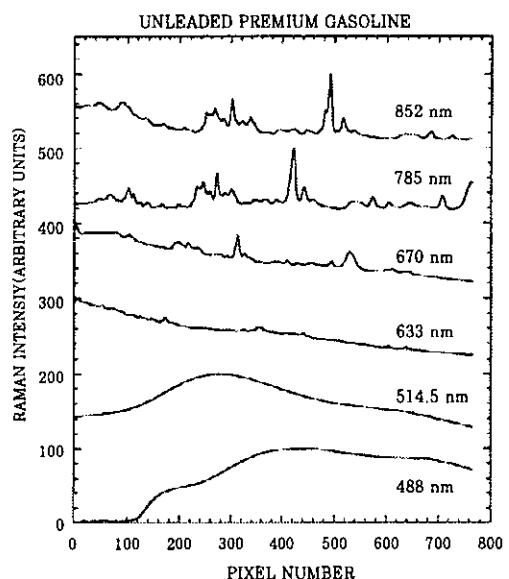


그림 4. 펌핑용 레이저의 파장에 따른 가솔린의 라만 신호의 변화. 다이오드 레이저 영역에서 명확한 라만 신호를 볼 수 있다.

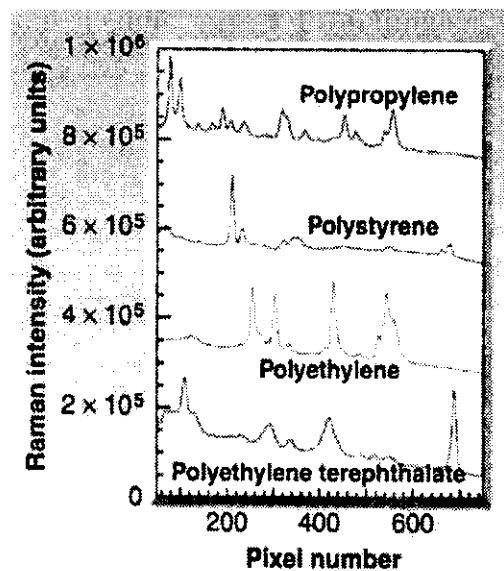


그림 5. 플라스틱 Raman 신호. 재활용을 위한 플라스틱 종류를 구별할 때 활용할 수 있다.

polypropylene, polystyrene, polyethylene, polyethylene terephthalate의 라만 스펙트럼이다.[21] 이 그림으로부터 라만 분광에 의해 각 플라스틱을 쉽게 그리고 실시간으로 구별할 수 있음을 알 수 있다.

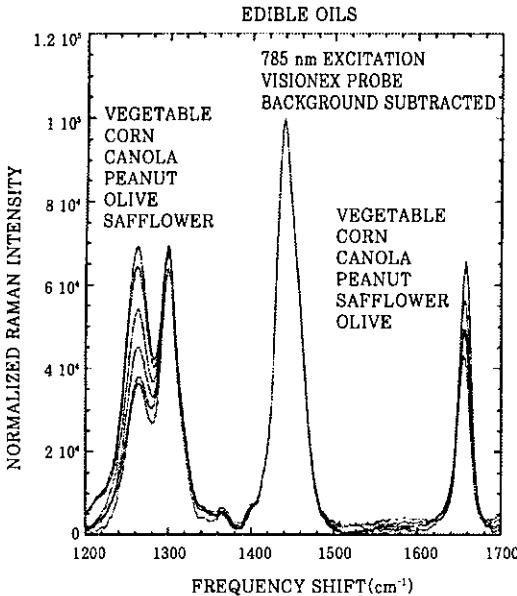


그림 6. 식용유의 라만 스펙트럼.

그림 6은 785 nm 근적외선 다이오드 레이저를 이용한 식용유의 라만 스펙트럼이다. 각 스펙트럼의 background를 없애고 1420 cm^{-1} 의 큰 신호를 중심으로 규격화하여 여러 식용유의 라만 신호 동시에 나타내었다. 각 신호는 매우 비슷한 모양을 갖고 있으나 1600 cm^{-1} ~ 1700 cm^{-1} 사이의 매우 좁은 C-C band와 1265 cm^{-1} 의 cis-isomer의 신호가 변하는 것을 볼 수 있다. 라만 분광에 의한 식품 분석은 기존의 capillary gas chromatography에 비해 시간과 인력을 크게 절감할 수 있다.[22]

최근의 광학 소자 발전은 라만 측정 장비를 PC크기의 turn key 장비로 전화 시켰으며 이는 라만을 기초 연구 분야뿐만 아니라 화공, 반도체 제작, 의약 및 식품 등 여러 산업 분야 공정 감시에도 응용될 수 있도록 하고 있다.

3. 레이저 흡수 (LA) 및 유도 형광 (LIF) 분광

Distributed feedback (DFB) 반도체 레이저는 기존의 Fabry-perot 공진기 레이저에 비해 선폭이 좁으며 광장을 변화 시킬 수 있어 특정 에너지 준위의 원자 또는 분자를 선택적으로 여기 전리시킬 수 있다. DFB레이저는 원자의 초미세 구조 또는 동위원소를 구별할 수 있을 정도로 선폭이 좁기 때문에 고분해 분광이나 원자포획 등에 직접 활용되고 있다. 또한 DFB 반도체 레이저는 소형이면서도 신뢰성이 높으며 수백 MHz 이상까지 주파수 변조가 가능하기 때문에 미량원소 분석에 가장 적합한 레이저로 취급되고 있다. 레이저 흡수 분광 (Laser Absorption Spectroscopy)에 기초한 미량원소 분석

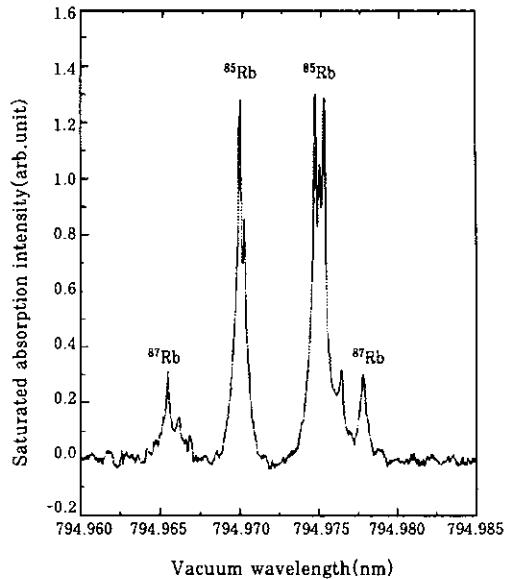


그림 7. 포화분광에 의한 Rb의 흡수 스펙트럼.

은 대기 오염 감시, 유독 가스 감시, 공정 감시 등 다양한 분야에 응용되고 있다.

그림 7은 속이 빈 음극 방전관(Hollow Cathode Discharge Tube: HCDT)을 이용한 미량 원소의 분석 예이다. 음극 전극에 100 ppb의 Rb원소가 포함되어 있는 표준용액 20ml를 떨어뜨린 후 포화흡수분광(Saturated Absorption Spectroscopy)으로 Rb 원자의 초미세구조를 측정하였다. 포화흡수분광은 방전관의 한쪽에서 입사되는 강한 세기의 레이저가 두 주위의 공명주파수와 일치될 때 포화흡수 조건을 만족시키면 반대방향에서 입사되는 약한 세기의 검출광을 흡수하지 못하고 투과되어 나오는 것을 검출하는 방법으로 Doppler 선폭을 제거한 분광 방법 중 한 가지이다. 포화흡수 스펙트럼을 측정할 때 사용된 레이저 출력은 7 mW 이었고 흡수 동위원소의 초미세구조가 분해됨을 볼 수 있다.[23]

레이저 분광의 감도를 높이기 위하여 여러 가지 제안된 기술 중 다이오드 레이저의 발전과 함께 가장 주목받는 것이 phase-sensitive detection 방법이다. 지금까지는 감도를 높이기 위하여 레이저의 강도를 직접 변조하는 측정법이 가장 많이 사용되어 왔으나 baseline의 이동으로 10³ 이상의 감도를 갖기 어려웠다. 그러나 주파수 변조(Frequency Modulation : FM)나 파장 변조(Wavelength Modulation : WM) 등 미분 분광(Derivative Spectroscopy)을 사용하면 측정 감도를 10⁶까지 높일 수 있으며 적절한 sensor의 배치로 측정 장비를 간소화 할 수 있는 장점이 있다. 변조방법은 기계적으로 DFB레이저의 거울을 흔들어 주는 방법(dithering <5 kHz>, DFB다이오드 레이저의 전류를 변조하는 방법(<1 GHz>, 외

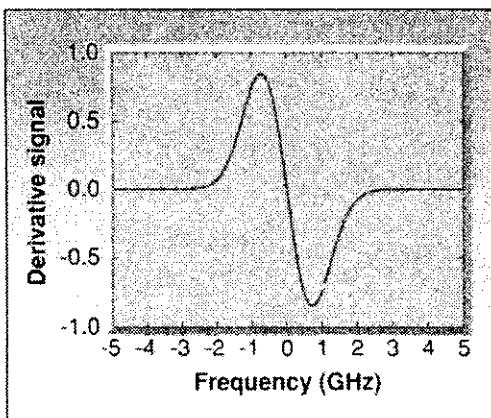


그림 8. 미분 분광에 의한 증착율 측정의 예.

부의 위상 변조기(<10 GHz)를 사용하는 방법 등 크게 3가지로 분류할 수 있다. WM방법에서는 변조 진폭이 큰 대신 파장 진폭이 1 MHz이하로 매우 작으며, FM의 경우는 변조 진폭은 매우 작은 대신 파장 진폭이 100 MHz 이상으로 매우 크다. 어느 경우든 흡수 스펙트럼의 미분 형태의 스펙트럼을 얻게 되며 filter, window 먼지 등에 의한 baseline 이동과 무관한 신호를 얻을 수 있는 장점이 있다. 흡수분광에서 발전된 이 방법은 산업공정, 대기오염 감시 등 분야에서 주목받고 있다.[24]

그림 8은 진공 증착 시 실시간 제어를 위해 Yb 원자의 흡수 선을 이용하여 증착율을 측정한 예이다. 레이저를 이용한 증착율 측정은 Lawrence Livermore National Laboratory에서 대량 원자 증발 장치를 감시하기 위해서 오래 전부터 연구되어 왔으나 최근 다이오드 레이저의 등장과 함께 고온 초전도체, 반도체 소자, 특수 합금 등의 제조에 필요한 진공 증착 분야에서도 주목받고 있다.

그림 9는 Lawrence Livermore National Laboratory에서 원자 증발 장치의 감시를 위해서 사용한 실험 구성도이다. 이는 진공 증착 실시간 제어를 위한 증착율 측정을 위한 실험 장치와 동일한 구성을 하고 있다. 파장 가변 레이저는 AO modulator를 사용하여 변조하였고 위상 변조된 신호는 lock-in 증폭기로 처리하였다. Yttrium(at 668 nm)와 barium(at 791 nm)을 이용하여 고온 초전도체 필름 제조하는 경우 증착율이 1^3 A/s 정도로 이를 위해서는 10^6 정도의 감도를 갖는 측정 방법이 요구된다. 그림 8은 8 mW 레이저를 이용하여 주파수를 450 MHz로 변조하여 측정한 미분 분광 스펙트럼으로 0.03 A/s까지 구별 가능한 것이 확인되었다.[25]

환경 분야에서 주목받고 있는 IO(at 427 nm), NO_3 (at 627 nm), CH_4 (at 3100 nm) 등 대부분의 가스들도 반도체 레이저나 반도체레이저의 OPO를 이용하여 측정할 수 있다.

그림 10은 DFB 다이오드 레이저와 다이오드 레이저 여기 Nd:YAG 레이저의 OPO광을 이용하여 측정한 methane의 스펙트럼이다. 실험에서는 배경 잡음을 없애기 위하여 미분 분광 방법을 사용하였다. 미분 분광을 사용할 경우 공기 중에서도 $10^6/\text{cm}^3$ 까지 측정 가능한 것으로 보고되고 있다.[26]

특정 원자나 분자에 레이저 파장을 변화시키면서 조사하면 공명준위에서 흡수된 레이저가 레이저와 같은 파장 또는 다른 파장의 형광을 방출하게 되는데, 이때 형광을 측정하는 것을 레이저 유도 분광이라고 한다. 그림 11은 레이저 유도 분광을 이용한 고분해 원자 분광의 예이다. 전자총에 의해 발생된 원자빔을 사용할 경우 다양한 원소의 증발이 가능하며 그 동안 다루기 어려웠던 refractory 금속의 하나인 지르코늄에 대해서도 배경 잡음이 없는 고분해 분광 스펙트럼을 얻을 수 있었다.[27]

레이저 분광 분야에 가장 일반적으로 쓰였던 레이저 유도 분광은 최근 CCD(Charge Coupled Device)의 발달에 따라 고전적인 레이저 유도 분광(LIF)을 산업 분야에 응용도가 높은 image 분광으로 진화 시켰다. Image 분광은 파장 가변 레이

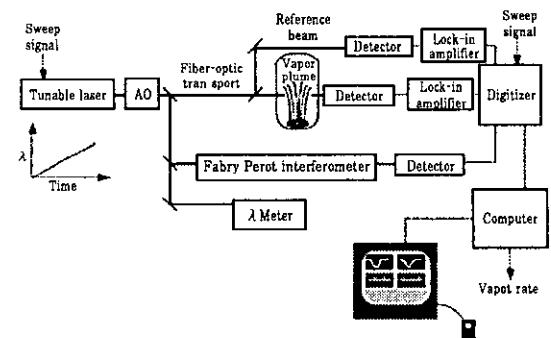


그림 9. LLNL에서 수행된 대량 원자 증발장치의 증발량 감시 장치.

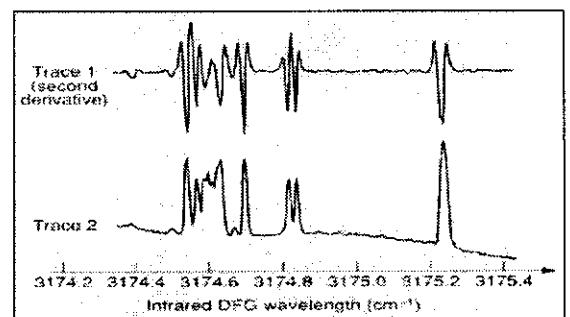


그림 10. 파장 가변 다이오드 레이저와 다이오드 레이저 여기 Nd:YAG 레이저의 제2고조파의 difference mixing으로 측정한 methane의 미분 신호.

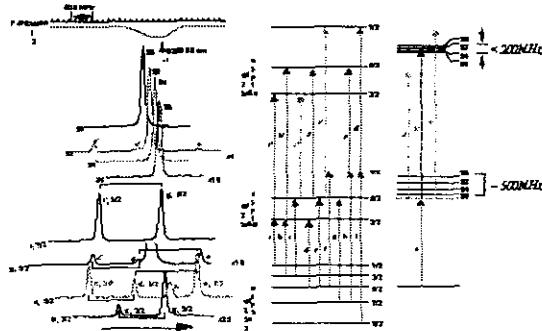


그림 11. 지르코늄의 2광자 고분해 레이저 유도 형광 분광.

저의 빔을 sheet나 넓은 ribbon 형태로 만들어 측정하고자 하는 대상에 주사한 후, 이때 발생한 형광을 2차원 CCD를 이용하여 형상화하는 측정법이다. 그림 12와 13은 자동차 엔진과 oil-burning furnace의 연소 상태를 형상화한 것이다. Formaldehyde나 NOX의 형광을 측정한 이 그림은 엔진 및 연소로의 내부를 2차원으로 또는 준3차원으로 보여 주고 있다. 이를 image는 연소 상태의 이해를 높이는 자료로 사용될 뿐 아니라, 새로운 엔진 및 연소로 개발에 중요한 자료로도 활용되고 있다. [28]

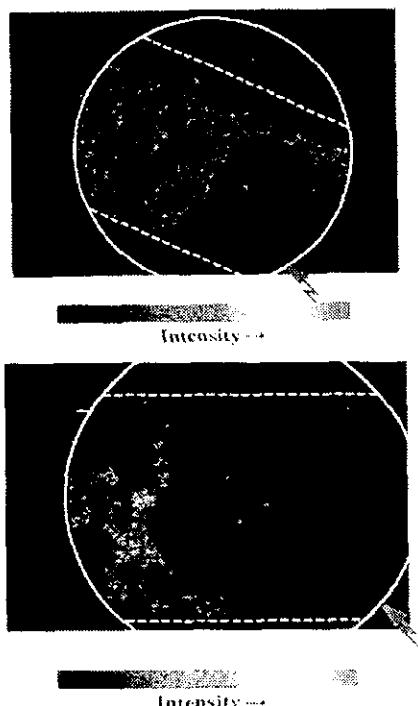


그림 12. 엔진 내부의 Formaldehyde 형광.

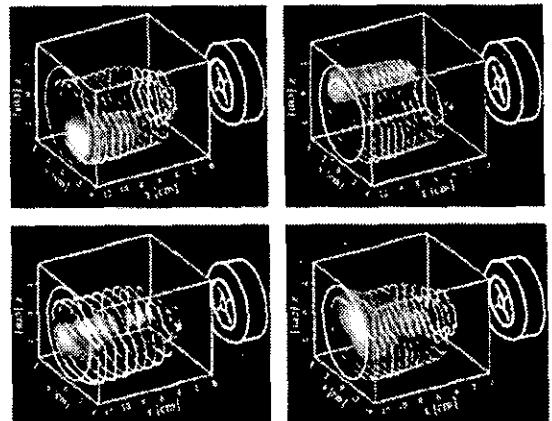


그림 13. Furane 내부의 NO 가스 분포도. 248 nm 파장기
변 excimer laser로 여기한 후 NO의 레이저 유도 형
광을 측정.

4. 2광자 흡수 (Two Photon Absorption: TPA) 형광 및 Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)

최근 10년간의 레이저 기술 발전은 microscopy과 관련된 비선형 광학 분야에도 큰 영향을 주었다. 특히 전고체화된 femto-second 레이저가 turnkey 개념의 소형 장비로 개발되면서 2광자-, 3광자 흡수 분광 이외에도 제2-, 제3고조파 발생, coherent anti-stokes Raman scattering (CARS) 등 비선형 광학 분야의 응용 범위를 넓게 하였다. 2광자 흡수 분광은 매질의 비선형 성질을 이용하기 때문에 매질의 극소부의 반응을 볼 수 있고 이를 3차원으로 영상화 할 수 있다. 2광자 흡수에 의한 매질의 형상화 실험 장치의 예를 그림 14에 나타내었다. Pinhole을 사용하는 confocal microscope와는 달리 2광자 흡수 실험에서는 많은 정보를 일시에 측정할 수 있으며, 문턱 조건을 넘는 부분에서만 발광하기 때문에 파장 보다 작은 부분의 image를 얻을 수 있다. 근적외선 영역에서 발진하는 femto-second 레이저는 산란이 심한 매질에서도 깊게 조사할 수 있어 생물, 의학 분야에서 넓게 응용되고 있다.[29,30]

상용 레이저를 이용한 고분해 microscopy 응용에서는 100 fs정도의 레이저를 numerical aperture (NA) 1.2정도의 렌즈를 사용하여 회절한계(350 nm)까지 집광하여 사용하고 있다. 비선형 현상은 레이저의 첨두 출력에 크게 의존하기 때문에, 작은 에너지에서도 큰 첨두 출력을 낼 수 있는 초단펄스 (femto-second) 레이저가 TPA형광을 이용한 microscopy에 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 작은 에너지의 레이저를 사용할 수 있으면 물질의 흡수에 의한 열화 현상을 줄일 수 있다.

표 1. 비선형 microscopy에 사용되는 초단펄스 레이저.

레이저	반복율	평균 출력	펄스 에너지	파장
Ti:Sapphire Oscillator	76 MHz	750 mW	10 nJ	700-1000 nm
Regenerative amplifier	250 kHz	1 W	4000 nJ	780-820 nm
Regenerative amplifier	1 kHz	1 W	1 mJ	
Optical parametric amplifier	250 kHz	20 mW	80 nJ	480-700 nm (signal) 940-2300 nm (idler)
Optical parametric amplifier	1 kHz	10 mW	0.01 mJ	

물이나 glass에서 레이저 흡수에 의한 breakdown은 100 fs 레이저의 경우 60 nJ 정도로 알려져 있다. 대상 시료에 따라 다르지만 생물이나 의학 분야의 TPA에 사용되는 초단펄스 레이저는 시료를 보호하기 위해 약 60 pJ 이하의 에너지에서 사용한다. 표 1은 제품화된 초단펄스 레이저를 정리한 것이다. 대부분의 레이저에서 높은 NA 렌즈를 사용하면 출력면에서 비선형 광학 응용에 문제가 없는 것으로 알려져 있다.[31]

같은 에너지에서 레이저 펄스가 짧으면 첨두 출력이 높아지기 때문에 비선형 신호 판측에 유리하다. 그러나 시간적으로 펄스가 짧아지게 되면 레이저의 주파수 bandwidth가 넓어져 $\delta t \delta n^{-1}$ 시료에서의 흡수나 분산 등 복잡한 현상을 일으키게 된다. 실험적으로는 많은 연구 그룹에서 10 fs 이하의 초단 펄스 레이저 발전에 성공하였으나, TPA에 사용되는 레이저는 분산 문제를 피하기 위해 100 fs 정도의 레이저가 주로 사용되고 있다.

그림 15는 TPA imaging 방법을 사용한 spathiphyllum 화



그림 15. Spathiphyllum 화분의 3차원 영상.
Scale의 크기는 0.01 mm.

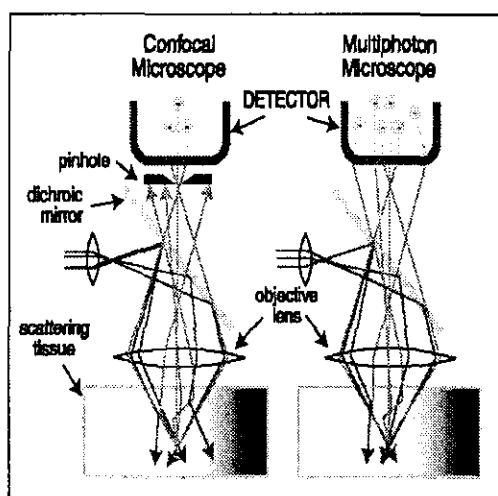


그림 14. 2광자 흡수에 의한 매질의 형상화 실험 장치. 2개의 광자가 모이는 부분에서만 형광을 내기 때문에 측정하는 파장 보다 작은 image를 얻을 수 있다.

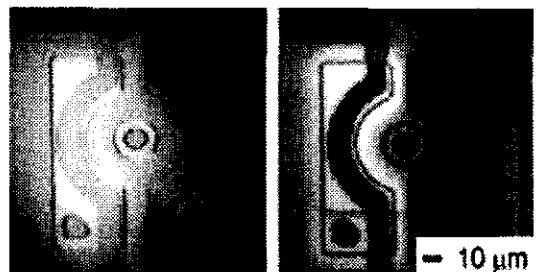


그림 16. 2광자 흡수에 의한 반도체 패턴.

분의 3차원 영상이다. 그림의 scale은 0.01 mm이며 사용된 레이저는 780 nm파장에서 100 fs, 75 MHz로 발진하는 상용의 Ti:sapphire 레이저 발진기(MIRA900-B: Coherent)로 기성 레이저로도 충분한 분해능의 영상을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그림 16은 TPA 방법을 응용한 반도체 패턴 영상이다.[32,33] 2광자에 의한 가공의 경우 레이저 파장(780

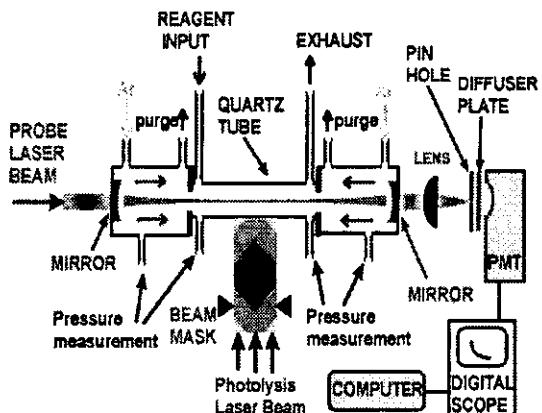


그림 17. CRDS 실험 장치. 높은 반사율을 가진 두개의 거울을 설치하여 공진기를 구성하고 공진기의 길이 보다 짧은 레이저를 넣을 경우 ms 정도로 지수적으로 감쇄하는 신호를 관측할 수 있다.

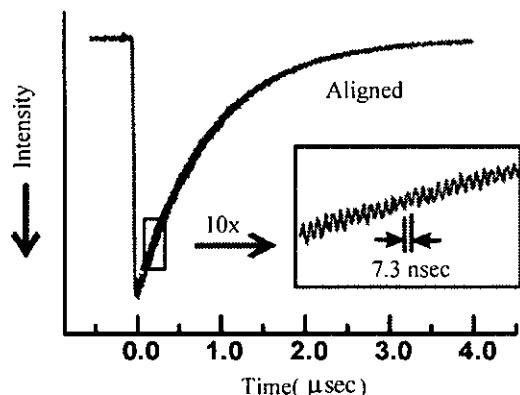


그림 18. CRDS의 신호. 빠른 frequency를 갖는 부분은 공진기의 기본 주파수에 해당.

nm) 보다 섬세한 가공이 가능함을 볼 수 있다. 최근에는 보다 분해능을 높인 3차 비선형 현상을 이용한 제3고조파에 의한 고분해 imaging에 관한 연구도 보고되고 있다.[34]

Cavity ring-down spectroscopy(CRDS)는 펄스레이저를 사용하면서도 10^{-6} 이하의 흡수를 직접 측정할 수 있는 고감도 분광방법으로 극미량 분석, 연소 및 환경 감시에 응용된다. 높은 반사율을 가진 두 개의 거울을 설치하여 공진기를 구성하고 공진기 보다 길이가 짧은 레이저를 넣을 경우 μs 정도로 지수적으로 감쇄하는 신호를 볼 수 있다.[35] 그림 17은 CRDS의 전형적인 실험 장치이다. 레이저 파장을 흡수하는 원소를 공진기에 넣으면 이 원소에 의해 공진기 손실이 발생하게 되고 이 손실에 의해 그림 18가 같이 공진기의 감쇄 시간이 변하게 된다. 7.5 ns의 짧은 주기는 공진기의 round-trip 시간에

해당되며 측정하고자 하는 tube가 잘 정렬 되어있는지를 확인하는 데이터로 사용된다. 연속 발진 레이저의 FM이나 intra-cavity방법을 사용하면 CRDS와 비슷한 감도의 신호를 얻을 수 있으나, CRDS의 경우 펄스 레이저를 사용할 수 있으므로 보다 직접적으로 흡수율을 측정할 수 있는 장점이 있다. 펄스 레이저는 연속 발진 레이저에 비하여 첨두 출력이 높기 때문에 OPO, Raman 등을 이용하면 보다 넓은 파장 영역의 결맞음 광원을 얻을 수 있기 때문에 다양한 원소의 분석이 가능하리라 예상된다.[36]

5. 결 론

반도체레이저 출현으로 레이저의 에너지 이용 효율을 크게 증가되었고, 이로 인하여 레이저의 유지 보수가 용이해졌으며, 소형화가 진전되었다. DBF 반도체 레이저는 근적외선 영역에서 파장 가변레이저로 동작될 뿐 아니라 선폭이 매우 좁아 동 위원소, 초미세구조 측정 등 LIF나 포화 분광을 이용한 고분해 분광에 직접 이용 가능하며, 고속의 변화가 가능하여 미분 분광의 광원으로 널리 쓰이고 있다. 미분 분광의 경우 기존의 흡수 분광에 비해 감도가 1000배 정도로 높아 미량 분석, 환경 오염 감시, 원격 공정 등에 널리 응용될 가능성이 있다.

또한 고출력 반도체 레이저로 여기서 쟁쟁한 반도체레이저 여기 고체레이저(Diode-Pumped Solid State Laser: DPSSL)는 다이오드 레이저에 비해 첨두 출력이 매우 높아 비선형 결정과 같이 사용할 경우 기존의 색소 레이저, 파장 가변 고체 레이저, 초단 펄스 레이저 등의 여기용 광원으로써의 기능 뿐 아니라, OPO (Optical Parametric Oscillator)를 이용하여 200 nm에서 10,000 nm 까지 파장을 변화시킬 수 있는 파장 가변 광원으로써도 사용이 가능하다.

이들 전고체 파장 가변 레이저는 기존의 라マン 분광(Raman Spectroscopy), 레이저 유도 형광(Laser Induced Fluorescence: LIF), 원자 흡수(Atomic Absorption: AA) 등 레이저 분광에 대한 접근을 보다 용이하게 하여 공정 제어, 원격 환경 감시 등 이들의 산업 분야에 응용을 더욱 넓혀 주고 있다. 또한 이들 전 고체 레이저는 2광자 흡수(Two Photon Absorption: TPA) 형광 및 Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) 등 새로운 레이저 분광 방법에 대한 접근을 쉽게 해 주고 있다.

참 고 문 헌

- [1] P. P. Sorokin and J. P. Lankard, IBM J. Res. Dev. 10, 266 (1966).
- [2] F. P. Schafer, W. Schmidt, and J. Volze, Appl. Phys. lett. 9, 306 (1966).

- [3] T. W. Hansh, *Appl. Opt.* 11, 895 (1972).
- [4] T. V. Higgins, *Laser Focus World*, pp. 65-76, (Apr. 1995).
- [5] G. Huber, SUSSP proceeding, *Advances in Lasers and Applications*, pp.19-38 (Sep. 1998)
- [6] H. Park, M. Lee, E. C. Jung, J. Yi, Y. Rhee, and J. Lee, *J. Opt. Soc. Am. B* 16, 1169 (1999).
- [7] E. C. Jung, D. Jeong, K. Song, and J. Lee, *Opt. Commu.* 141, pp 83-91 (1997).
- [8] R. U. Martinelli, *Laser Focus World*, pp. 77-81, (March 1996).
- [9] M. L. Bortz, et al., *Appl. Phys. Lett.* 68, 729 (1996).
- [10] M. L. Bortz et al., *IEEE J. Quantum Electron.* 30, 2953 (1994).
- [11] W. Koechner, *Solid State Laser Engineering*, 4th Edn. (Series in Optical Sciences, Springer Verlag) 1996.
- [12] W. F. Krupke and L. L. Chase, *Opt. Quantum Electron.*, 22, S1 (1990).
- [13] M. B. Radunsky, *Laser Focus World*, pp.77-84, (July 1996).
- [14] J. T. Murray et al., *Opt. Lett.* 20(9), 1017 (May 1995).
- [15] A. A. Kaminskii et al., *Appl. Opt.* 38(21), 4533 (July 1999).
- [16] R. L. McCreery, *American Laboratory*, 34 (Feb. 1996).
- [17] M. B. Denton, *Abstracts of Pittcon '98*, #181 (March 1998).
- [18] M. J. Pelletier, K. L. Davis and R. A. Carpio, *Proceedings Symposium on Process Control, Diagnostics and Modeling in Semiconductor Manufacturing I*, Electrochemical Society, Reno, NV (May 1995).
- [19] M. Itano, F. W. Kern Jr., M. Miyashita, and T. Ohmi, *IEEE Trans. Semicond. Manufact.* 7, 258 (1993).
- [20] M. W. Pan et al., *Appl. Opt.* 37 5755 (1998).
- [21] E. R. Grant, R. L. Pomerleau, and A. J. Brooks, *Proc. 4th Annual Recycling Conference*, 63 (1997).
- [22] H. S. Jorabchi, R. H. Wilson, and P. S. Belton, *Spectrochimica Acta* 47A, 1449 (1991).
- [23] 정의창, 송규석, 이종민, 월간 레이저 기술 40, 72 (1997).
- [24] A. Chalmers and K. P. Killeen, *Appl. Phys. Lett.* 63, 3131 (1993).
- [25] M. L. Bortz et al., *Appl. Phys. Lett.* 67(10), 1375 (1995).
- [26] D. Mehuys and D. Evans, *Laser Focus World*, pp. 117-121, (May 1995).
- [27] C. Lim and Y. Izawa, *J. Opt. Soc. Am. B*, 10(1) 2607 (1998).
- [28] P. Genter, H. Voges, and N. Nikolaus, *Laser Focus World*, pp. 121-127, (Sep. 1996).
- [29] W. Denk, J. H. Strickler, and W. W. Webb, *Science* 248, 73 (1990).
- [30] K. Konig et al., *Opt. Lett.* 24(2), 113 (1999).
- [31] C. B. Schaffer, N. Nishimura, and E. Mazur, *SPIE vol. 3451* (1998).
- [32] A. H. Buist, M. Muller, and G. J. Brakenhoff, *J. Microsc.* 192(2), 217 (1998).
- [33] J. Bewersdorf, R. Pick, and S. W. Hell, *Opt. Lett.* 23(9), 655 (1998).
- [34] M. Muller, J. Squier, K. R. Wilson, and G. J. Brakenhoff, *J. Microsc.* 191(3), 266 (1998).
- [35] A. O'Keefe and D. A. G. Deacon, *Rev. Sci. Instrum.* 59, 2544 (1988).
- [36] J. J. Scherer et al., *Chem. Phys. Lett.* 245, 273 (1995).

저자 약력

성명 : 임창환

❖ 학력

1986년 연세대 물리학과 학사

1988년 서울대 물리학과 석사

1999년 오사카 대학 전자정보에너지공학 박사

❖ 경력

1998-1999년 일본 레이저기술총합연구소

교환연구원

1988-현재 한국원자력연구소 연구원