

레이저유기형광법

Laser Induced Fluorescence

金 熙 濟

〈韓國電氣研究所 先任研究員·工博〉

1. 서 론

레이저형광법(Laser Induced Fluorescence Spectroscopy : LIFS or LIF)은 지극히 고감도의 입자계측법으로서 이상적인 조건하에서는 한개의 원자도 측정가능하다. 그리고, 입자의 선별측정이 가능하며 또 도플러 효과에 의하여 입자의 이동속도, 에너지 분포함수등도 측정할 수 있으며, 그 결과로부터 입자의 평균온도까지 구할 수가 있다.

플라즈마프로세서 및 플라즈마 CVD 등의 저압글로우 방전플라즈마중의 중성입자, 활성입자(Radical) 등을 측정해야 할 필요성이 증가함에 따라서 레이저형광법의 유용성이 주목되고 있으며, 이미 유용한 결과들이 발표되고 있다. 즉, (1) 핵융합연구를 위한 고온플라즈마중의 공급수소 원자량이나 진공용기벽 재료의 방출량, 에너지분포함수. (2) 스퍼터링, 플라즈마 CVD 등의 재료프로세서에 관여하고 있는 입자의 밀도, 속도분포함수 및 그 공간분포. (3) 연소가스중의 입자구성 등이다.

레이저형광법의 특징인 고감도의 계측성능을 활용하면 그밖의 입자의 정밀측정에도 위력을 발휘하리라 기대된다.

여기서는 이러한 특징을 가진 레이저형광법의 원리를 제2장에서 설명하고, 제3장에서 필

자가 현재까지 행해온 입자의 계측에 관한 몇 가지 예를 소개한다. 제4장은 결론으로서 급후의 발전방향을 시사한다.

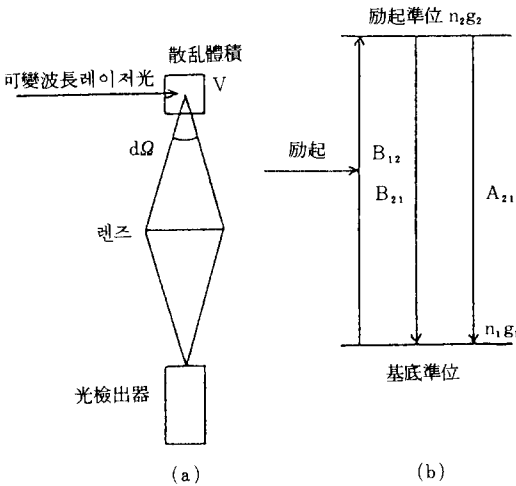
2. 레이저형광법의 원리

레이저형광법이란 입자의 핵외전자를 특정한 에너지준위간에 공명하는 레이저광에 의하여 입자를 여기시켜, 그 입자가 하준위에 완화할 때에 발생하는 형광을 측정하여 입자의 검출을 해내는 방법으로서 다음의 특징을 가지고 있다.

- ① 검출감도가 높다.
- ② 레이저광의 펄스폭 혹은 형광방출의 수명으로 정해지는 높은 시간분해능을 갖고 있다.
- ③ 레이저광의 빔(Beam) 직경 및 형광관측계의 시야로 정해지는 높은 공간분해능을 갖고 있다.
- ④ 스펙트럼분해능이 높기 때문에, 입자의 속도분포함수의 측정이 가능하다.
- ⑤ 제만(Zeeman)·슈타크(Stark) 효과를 이용하여 국소자기·전계의 측정이 가능하다.
- ⑥ 비파괴·비접촉이므로 측정대상을 흐트리지 않는다.
- ⑦ 특정입자의 선별측정이 가능하다.
- ⑧ 현장(in situ) 측정이 가능하다.

2.1. 2준위계

파장가변의 레이저광에 의하여 여기된 산란체적을 V, 관측입체각을 dΩ로 하는 그림1(a)와 같은 구조를 생각한다. 또 대상으로 하는 측정입자의 공명선에 대응하는 여기준위의 수명(약10ns이하)이 입자간의 평균충돌시간(약10ms이하)보다 충분히 적으므로 이하의 토론 중 산란체적내의 입자충돌은 무시한다. 그림1(b)에서 두개의 에너지준위에 주목하여, 그 원자가 정지하고 있는 경우, 단색광에 대한 여기준위의 레이트방정식은 다음과 같다.



$$\frac{dn_2}{dt} = \{I(V_{ol})/C\} g(V_{ol}, V_{ob}) (B_{12}n_1 - B_{21}n_1) - A_{21}n_2 \dots\dots\dots(1)$$

여기서, n₂, n₁은 각각 상하의 준위밀도, B₁₂, B₂₁, A₂₁은 공명흡수, 유도방출, 자연방출의 아인슈타인계수, C는 광속, I(V_{ol})은 레이저광의 에너지束, g(V_{ol}, V_{ob})는 공명스펙트럼의 중심주파수 ν₀₀의 로렌즈 프로파일이다. 밀도 n(=n₁+n₂)은 일정하며 t=0에서는 원자는 전부 기저상태에 있는 것으로 하며, 상하준위의 축퇴도를 g₂, g₁으로 하여 g₁B₁₂=g₂B₂₁=g₂A₂₁C³(8πhV³)⁻¹의 관계를 이용하여 식(1)을 풀면 다음과 같다.

$$n_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \cdot n \cdot \frac{S}{1 + S} \cdot [1 - \exp\{-I(V_{ol})A_{21}t\}] \dots\dots\dots(2)$$

단, S는 다음 식으로 정의되는 포화파라메타이다.

$$S = I(V_{ol}) \cdot \frac{g_1 + g_2}{g_1} \cdot \frac{C^3}{8\pi h V^3} \cdot g(V_{ol}, V_{ob}) \dots\dots\dots(3)$$

S=1이 되는 I(V_{ol})을 포화에너지束 I_s(V_{ol})로 정의한다. 여기준위의 자연방출의 수명이 레이저 펄스폭에 비하여 충분히 적을 때에는 A₂₁t ≫ 1가 성립하므로 식(2)는 정상상태로 간주되어 식(2)는 다음과 같이 된다.

$$n_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \cdot n \cdot \frac{S}{S + 1} \dots\dots\dots(4)$$

따라서, 1초당의 dΩ의 입체각내에 방출되는 관측가능한 산란광의 광자수 Ψ는

$$\Psi = Vn_2A_{21} \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \cdot \frac{S}{S + 1} \cdot V \cdot n \cdot A_{21} \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} \dots\dots\dots(5)$$

식(5)는 S ≫ 1인 경우, 산란광의 광자수는 밀도에만 비례하며, 레이저파워에는 의존하지 않는 것을 보이고 있다. 따라서, 산란광신호가 레이저파워의 다소의 변화에는 영향을 받지 않는다. 그러나 2준위계에서는 여기광과 관측광의 파장이 같으므로 레이저파워를 포화파워 이상으로 하면 미광(Stray light)이 증가하여 결과

그림 1. 레이저형광법의 개념도

적으로 SN(신호/잡음)비가 저하한다.

2.2. 3준위계

그림1(c)와 같이 정지하고 있는 원자를 기저 준위에서 여기준위에 단색의 레이저광으로 여기시켜, 준안정위에의 형광을 관측하는 3준위계의 경우, 단위 파장당의 포화에너지束은 다음과 같다.

$$\Phi_s(\lambda) = \frac{g_1}{g_1 + g_3} \cdot \frac{8\pi h C^2}{\lambda^5} \cdot \frac{\Sigma A_{31}}{A_{31}} \dots\dots(6)$$

여기서, 첨자 1,2,3은 각각 기저, 준안정, 여기 준위를 의미한다.

레이저에 의한 여기가 충분히 강하고($B_{12}I(V_{0L})/C \gg A_{31}A_{32}$), 입사레이저빔이 스텝함수($t < 0$ 에서는 $I(V, t) = 0$; $t \geq 0$ 에서는 $I(V, t) = I(V)$ 일정)로 표시되고, 원자의 전부가 $t=0$ 에서 기저 준위에 있는 것으로 가정하여 3준위계의 레이 트방정식을 풀면, 여기준위의 밀도 n_3 은 다음과 같이 구해진다.

$$n_3(t) = K \{ \exp(-K) A_{32} t \} - \exp\{-K \cdot I(V_{0L}/C) \cdot g(V_{0L}, V_{0D}) B_{13} \cdot t\} \dots\dots\dots(7)$$

단, $K = g_3/(g_1 + g_3)$ 이다. 레이저파워가 현저히 클때, 식(7)은

$$n_3(t) = K \cdot n \cdot V \cdot A_{32} \exp\{-K \cdot A_{32} t\} \dots\dots(8)$$

로 바뀐다. 이때, 미소시간 Δt 이내에 관측가능한 산란광 광자수는 다음과 같다.

$$\Psi(t) \Delta t = K \cdot n \cdot V \cdot A_{32} \exp\{-K \cdot A_{32} t\} \frac{dQ}{4\pi} \cdot \Delta t \dots\dots\dots(9)$$

3준위계에서는 여기광과 관측광의 파장이 다르므로, 레이저파워를 충분히 크게해도 미광에 의한 SN비의 저하는 문제가 되지 않는다.

2.3. 입자에 의한 전자파의 산란

가시역근방(파장 100~1000nm)의 전자파를 가진 입자에 의한 산란은, 하전입자에 의한 톰슨산란, 원자·분자에 의한 레이리산란, 직경이 파장보다 훨씬 큰 입자로부터의 미산란으로 나누어 진다.

2.3.1. 톰슨(Thomson)산란

어떤 전자파의 전계에 의하여 하전입자를 강제진동시켜, 진동에 의한 하전입자의 가속운동으로 방출되는 전자파의 산란이다. 가속도의 크기는 질량이 작을수록 크므로, 대부분의 경우 전자에 의한 신호가 지배적이다. 톰슨 산란 단면적 σ_T 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \sigma_T &= (8\pi/3) \cdot \{e^2/(4\pi\epsilon_0 m_e C^2)\}^2 \\ &= (8\pi/3) r_0^2 = 6.65 \times 10^{-29} \text{m}^2 \end{aligned}$$

여기서, r_0 는 고전 전자반경이다. 플라즈마의 제량, 예를들면 전자온도·밀도, 플라즈마의 교란이나 때로는 이온온도의 정보까지 얻을 수가 있으므로 플라즈마의 측정법으로서 불가결한 것이다.

2.3.2. 레이리(Rayleigh)산란

원자·분자에 속박된 전자의 강제진동으로 인하여 방출되는 전자파이다. 파장(λ)에 대하여 $1/\lambda^4$ 의 의존성을 가지며, 한 낮의 푸른 하늘이나 저녁노을로 설명되는 현상이다. 레이리 산란단면적 σ_R 은 σ_T 의 수백분의 1정도이다. 이 화학실험에서는 σ_R 을 알고 있는 기체를 기지의 압력만큼 채워, 그 기체에 레이저광을 입사시켰을 때, 레이저광에 의하여 산란하는 광량을 받아서, 수광 광학계의 절대교정을 할 때에 이용한다.

2.3.3. 미(Mie)산란

입자표면에 의한 경면 반사파의 회절효과로 설명된다. 태양광에 의한 수직의 산란등으로 우리들 주변에서 볼수 있으며, 분진등의 공해 감시에도 이용되고 있다. 이 화학실험에서는 미립자를 취급하는 분체공학, 내연기관의 분사상황의 파악등에 레이저광의 미산란이 이용된다.

2.4. 공명흡수와 형광및 전리

상기의 입자에 의한 산란중 3.1, 3.3에서는 전자파의 진동수 $V\{=C(\text{광속})/\lambda(\text{파장})\}$ 를 변화시켜도 특이한 행동을 하는 것은 존재하지 않는 반면, 2.3.2에서는 원자·분자에 속박된

전자가 각에너지 준위 E_n 을 가지므로 $h\nu$ (h 는 플랑크 정수)가 에너지준위차($E_m - E_n$)에 일치할 때에는 그 전자파는 극히 효율 좋게 흡수된다. 이것을 공명흡수라고 한다.

흡수된 에너지는 전자의 에너지를 하준위(n 준위)에서 상준위(m 준위)에 여기시키는 데에 이용된다. 상준위는 대부분의 경우, 불안정하여 10^{-8} 초정도의 사이에 하준위(k 준위; $k \approx n$ 인 경우도 있음)에 천이하며 그때에 $h\nu'(E_m - E_k)$ 를 만족시키는 ν' 의 전자파를 발생시킨다. 이것을 형광(fluorescence)이라고 부른다. 공명흡수와 그것에 의한 형광의 방출을 외관상의 전자파에 대한 산란단면적 σ_b 로 표시하면, $\sigma_b/\sigma_R \approx 10^{10}$ 에 달한다.

공명흡수시에 그 투과광을 검출하여 입자밀도를 계측하는 방법을 흡수법이라 하며, 분광법의 가장 기본적인 방법에 속한다. 입사광과 투과광의 파워를 I_0, I 로 하여, 입자의 흡수단면적을 σ , 입자밀도를 N , 흡수장을 L 이라 하면, $I_0/I = \exp(-\sigma NL)$ 가 성립한다. 만약에 1%의 흡수까지 측정가능 하다고 하면, 대다수의 원자 흡수광선의 흡수단면적은 최대 10^{-16}m^2 의 범위이므로, $L=1\text{m}$ 로 하여, 10^{14}atoms/m 까지 검출 가능하다.

투과광의 강도변화에 따라서는 L 을 극히 크게 하지않는 이상, 그 이상의 감도는 달성이 불가능하다. 분자의 흡수단면적은 원자에 비하여 4~5자리 작다. 그런데, 레이저와 같이 강한 여기가 가능한 경우에는 투과광을 측정하는 것보다 입자에 흡수되는 광에너지를 측정하는 쪽이 훨씬 높은 감도가 얻어진다. 즉,

- ① 위에서 설명한 바와 같이 완화시에 방출되는 자연방출광(형광)을 검출하는 형광법,
- ② 완화시에 방출되는 열에너지를 검출하는 방법(예를들면, 열팽창에 의한 기압의 변화를 검출하는 광음향법이나, 굴절률의 변화를 검출하는 열렌즈법등이 있다.)
- ③ 여기한 입자에 다시 더 높은 에너지를 주어 선택적으로 이온화시켜, 이온을 검출하는 공명이온화법이 있다. 어느쪽도 흡수법보다 높은 감도가 얻어지고 있으나, 특히 ①과 ③은

분광법으로서 저극히 높은 감도가 얻어지고 있다. 진공분위기 중에서는 여기에너지의 산일이 적기때문에 유효한 방법이 된다.

3. 레이저형광법에 의한 입자의 측정에

서론부에서 설명한 바와같이 레이저 형광법을 이용하면 입자의 절대치밀도의 측정을 비롯하여 에너지분포함수, 입자의 이동속도, 평균운동등을 구할 수가 있다. 본장에서는 필자와 일본 큐우슈우대학의 연구협력자들이 함께 측정한 저압 글로우 방전 및 국소방전 플라즈마중의 수소원자의 측정결과를 예로든다.

이어서 RF마그네트론 방전플라즈마 중의 순철타겟(iron target)에서 이온의 충격을 받고 스퍼터(sputter)되어 방출되는 철원자의 속도 분포 함수에 대한 실험결과를 예로든다.

3.1 라이만 알파(Lyman Alpha : $L\alpha$) 레이저형광법에 의한 수소원자의 밀도·에너지 분포함수의 측정

실험장치의 구성은 그림2와 같다.

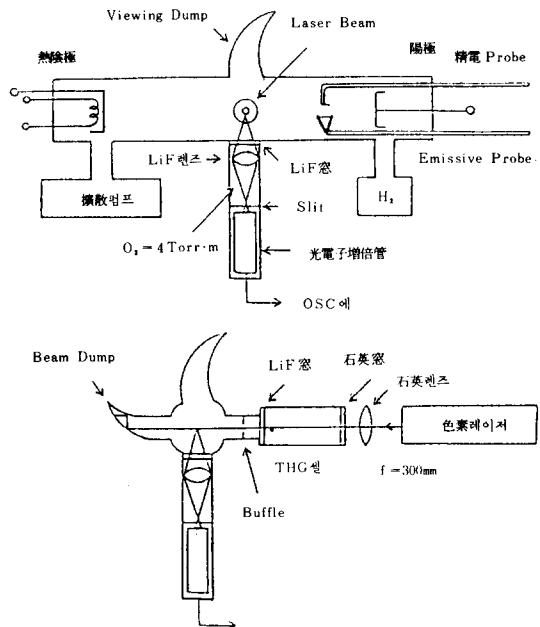


그림 2. 실험장치의 구성

방전관은 중앙부에 4개의 창을 갖춘 파이렉스관으로 길이 1m, 내경 90mm로서 전극간격은 600mm이다. 음극은 산화물을 바른 열음극이며, 수소가스압은 10mTorr이다. 방전관중앙의 수평창으로 $L\alpha$ 파장에 동조한 레이저광을 입사시켜, 방전관축, 레이저광의 입사축에 직교하는 방향에서 수소원자의 공명형광을 관측하였다. 형광신호는 불화리튬염의 렌즈로 집광시켜 진공자의(Vacuum Ultra Violet : VUV)용의 광전자증배관으로 관측하였다. 레이저광의 파장을 소인시켜 얻은 형광신호의 프로파일을 그림3에 표시하였다. 레이저광의 스펙트럼폭이 2.8pm이므로 그림3의 스펙트럼폭 3.2pm중 수소원자의 열운동에 의한 스펙트럼 폭은 1.5pm가 되며, 이 결과로 부터 얻어지는 수소원자의 온도는 약 320K이다. 그림4에 방전전류에 대한 수소원자밀도를 표시하였다. 형광신호에서 수소원자밀도의 절대치를 구하기 위한 광학계의 교정시에는 아르곤가스의 레이리 산란신호를 이용하였다. 수소원자밀도는 방전전류에 비례하여 증가하고 있는 결과가 얻어졌으며, 정전탐침(Langmuir Probe)에 의한 전자밀도의 측정결

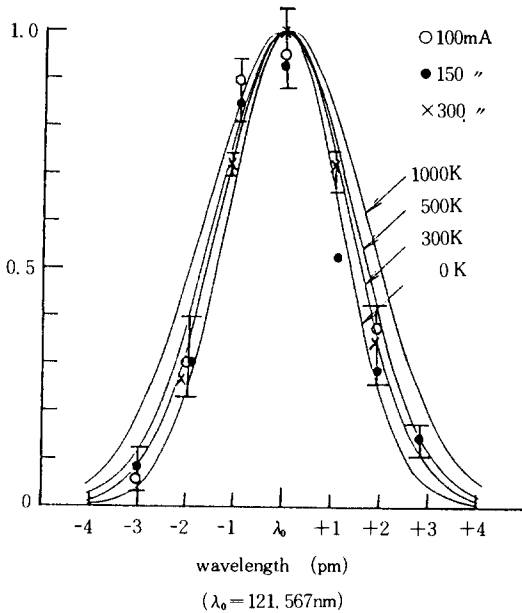


그림 3. 레이저광의 파장을 소인시켜 얻어지는 형광신호의 프로파일

과와 아울러 수소원자의 밀도유지기구에 대하여 정리한 결과는 문헌^{1)~4)}에 실려있다.

3.2. 2광자여기 레이저형광법에 의한 수소원자의 밀도·에너지분포함수의 측정

실험장치의 구성은 그림5와 같다.

사각형 단면(단면내치수 70mm×70mm, 길이 600mm)의 진공용기내에 수소가스 1.7Torr를 봉입시켜, 그안에 삽입한 한쌍의 소전극간에 직류방전에 의하여, 전자충돌로 인하여, 수소분자로부터 해리한 수소원자를 발생시킨다. 또 방전부위의 거리를 바꿈으로서 관측부위에서의 수소원자밀도를 조절할 수가 있다. 레이저광은 집광렌즈를 통하여 진공용기 단면내의 중심부에 집광하도록 입사시킨다. 집광렌즈는 초점거

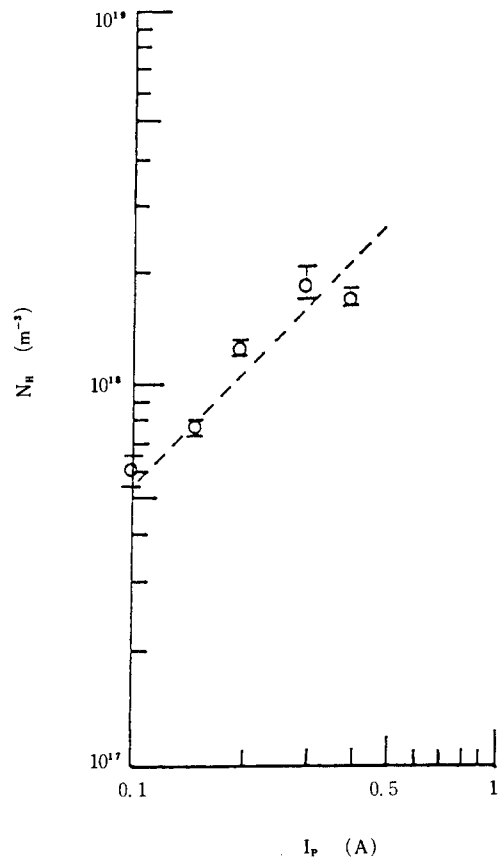


그림 4. 방전전류에 대한 수소원자

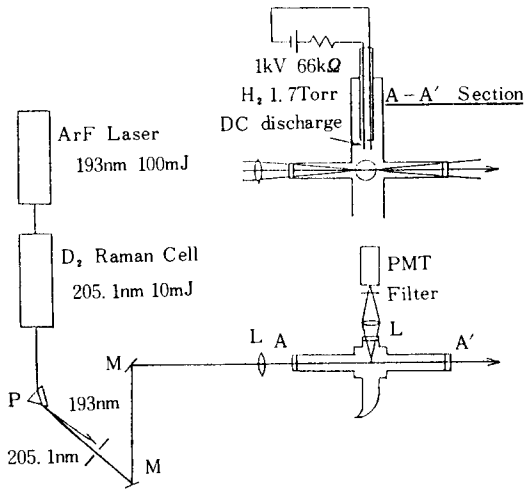


그림 5. 실험장치의 구성

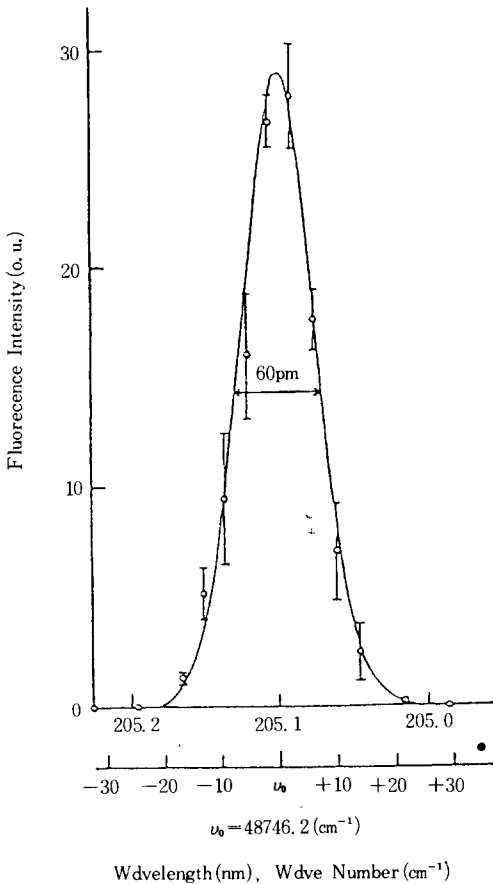


그림 6. 레이저광의 파장을 소인시켜 얻어지는 형광의 여기 프로파일

리($f=205, 410, 820\text{mm}$)를 3종류로 한 합성석영렌즈를 이용하였다. 형광은 관측부의 위쪽 160mm에 설치한 유효직경 48mm의 집광용렌즈로 집광시켜 광전자증배관(Hamamatsu Photonics製: R1333)으로 관측하였다. 형광의 집광위치에는 2mm×2mm의 공극(aperture)을 두어 관측체적을 제한시킴과 동시에 광전자증배관의 직전에 샤프컷필터(Sharp Cutter Filter)를 장착하였다.

레이저광의 파장을 소인시켜 얻어진 형광의 여기 프로파일을 그림6에 보인다. 횡축은 위쪽이 파장, 아래쪽이 파수이다. 실선은 반치전폭(Full Width Half Maximum: FWHM)가 60pm의 가우스곡선으로 상온의 수소원자의 도플러폭이 라이만 베타(Lyman Beta: $L\beta$)선에서의 파장으로 1.27pm인 것과 2광자여기의 경우, 레이저 스펙트럼폭은 레이저의 파장에 대하여 외관상 $\sqrt{2}$ 분의 1로 되므로, 이 그림으로 부터 레이저의 스펙트럼폭은 약 85pm가 얻어진다. 수소원자밀도를 일정하게 유지하여, 레이저광의 집광용렌즈의 초점거리를 바꾸어 여기에너지에 대한 형광신호를 관측하여, 레이트방정식을 이용한 수치계산에 의하여 검토하였다. 수소원자밀도의 결정정도, 검출하한등을 문헌³⁾에 명확히 하였다.

3.3. RF마그네트론 스퍼터링원자의 속도분포 함수의 측정

실험장치의 구성은 그림7과 같다. 여기용의 광원은 XeCl엑시머 레이저여기 색소레이저의 KDP결정을 통한 제2고조파(Second Harmonic Generation: SHG)이다. 레이저광에 대하여 직각방향에서 $f=100\text{mm}$ 의 석영렌즈로 집광시켜, 슬릿, 간섭필터를 통하여 광전자증배관의 신호를 복스카(Boxcar)적분기를 이용하여 실험 결과의 평균치를 구한 다음, X-Y레코더로 속도분포함수의 프로파일을 구하였다. 타게트의 중심축에서의 거리를 바꿀때에는, 수광창의 위에 있는 광전자증배관을 이동시켰다. 그림8은 아르곤가스압 20mTorr, RF방전파워 300W에 대한 순철(pure iron)타게트에서 스퍼터되는

철원자의 속도분포함수의 프로파일이다. 타겟로부터의 거리가 멀어질수록 피크치는 감소하고 있으나, 그 FWHM은 약5pm로 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 그림9는 철원자의 에너지준위도이며, 그림8에서 두개의 피크치는 각각 레이저광의 여기파장 302.049nm, 302.064nm에 대한 형광신호를 의미하고 있다. 또 RAFS(Rapid Frequency Scan)레이저를 이용하면 단일펄스서 위와 같은 프로파일을 구할 수 있다.^{6,7)}

각종 플라즈마 혹은 화학반응 프로세스중의 중성입자, 래디컬등의 측정에 레이저형광법이 적용되어 이전에 모르고 있던 결과들이 알려지고 있으나, 아직 각 응용에 직접적으로 연결된 유용한 결과가 얻어진 경우는 소수에 불과하다. 따라서 각종 플라즈마의 생성종을 발생시키는 제반응의 연구와 동시에 그러한 생성종을 이용하는 측의 연구가 상호협동함으로서 비로소 유용한 결실을 맺으리라 확신한다.

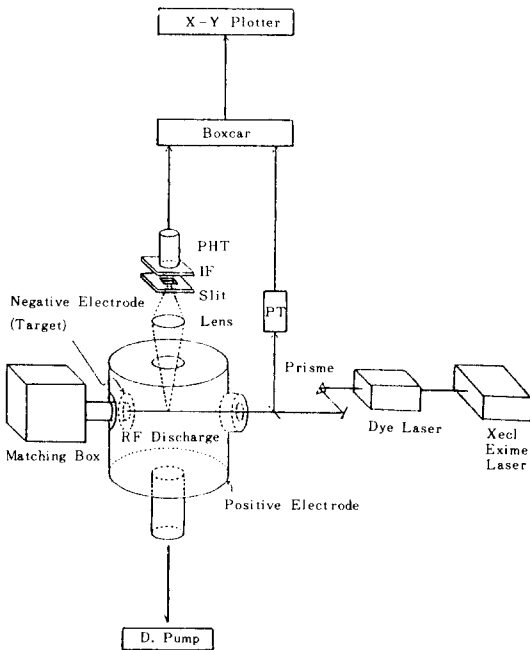


그림 7. 실험장치의 구성

4. 결 론

최근, 각 방면에 눈부신 활약을 보이고 있는 레이저를 이용한 응용중 방전 플라즈마중의 중성입자의 측정에 레이저형광법이 지극히 유용한 방법으로서 각광을 받고 있다. 금후, 이 분야는 점점 더 발전해 가리라 예상된다. 본 보고에서는 레이저를 이용한 플라즈마의 진단(Laser Aided Plasma Diagnostics : LAPD)기술의 특수한 분야를 형성하고 있는 레이저유기형광법의 원리와 그것을 이용한 입자의 측정예를 소개하였다.

레이저유기 형광법이 여기까지 발전하여 올 수 있었던 것은 레이저측의 개발과 그 발달에 의존한 바가 컸었다. 따라서 레이저자체의 발

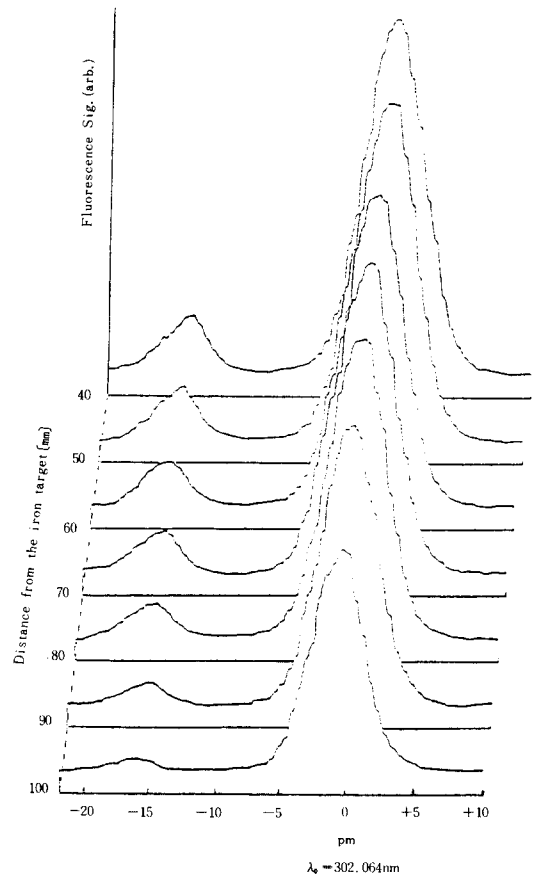


그림 8. 철원자의 속도분포함수의 프로파일

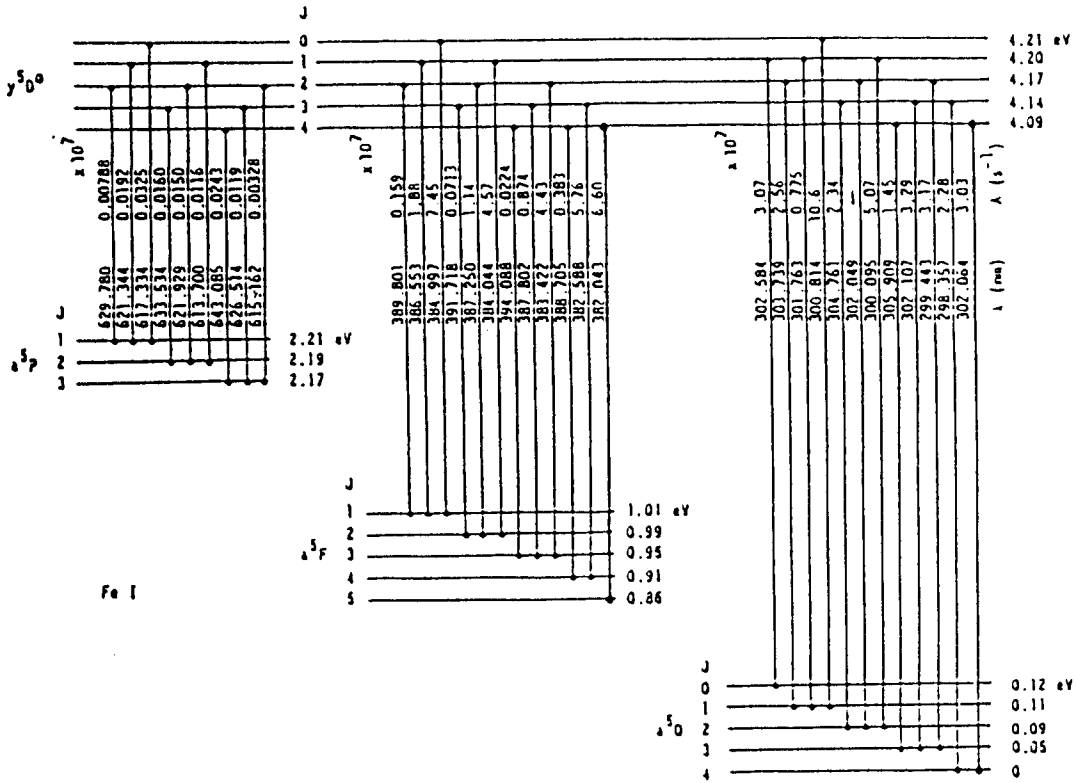


그림 9. 철원자의 에너지준위도

달(예를들면, VUV, X선영역에의 보다 고출력 · 고효율의 레이저)이 선행하면 할수록 LAPD가 더욱 발전하여 각종 응용방면에 기여하리라 믿는다.

끝으로, 이 글을 쓸수 있도록 도와주신 일본 큐우슈우대학원 종합이공학 연구과 무라오까교수님이하 여러분들께 감사드립니다.

참고문헌

- 1) 金熙濟外, “低壓グロー放電プラズマの壁面シスを考慮した解析” Proc. of 1st Asian Conf. on Electrical Discharge at Kyushu 1988
- 2) 金熙濟外, “低氣壓水素陽光柱中の水素原子密度維持機構” 日本電氣學會論文誌, Vol. 107-A, No.9, 1987
- 3) 金熙濟外, “圓筒陽光柱プラズマの電子溫度

決定機構” 日本電氣學會論文誌, Vol. 109-A No.4, 1989

- 4) H.J.Kim et al. “Electron temperature in glow discharge plasmas” J.Phys.D : Appl. Phys. Vol.22, No.10, 1989
- 5) 金熙濟外, “高温 プラズマ周邊部での水素原子計測のための二光子勵起レーザー螢光法の開發” 核融合研究, Vol.61, No.3, 1989
- 6) 村岡克紀外, “レーザー分光法による粒子スペクトルプロファイル計測 からえられる反應性プラズマ諸量”レーザー研究, Vol.17, No.8, 1989.
- 7) H.J.Kim et al. “Understanding Sputtering Processes Using RAIFS Laser Spectroscopy” Proc. of the 9th Inter. Symp on Plasma Chemistry in Italy 1989.