

근접장 분광 분석기술의 최근 동향

글/나리타 타카히토

본고에서는 근접장 분광분석을 중심으로 측정원리나 개요를, 특히 다른 고공간분해측정 방법과 비교하면서 정리한 후 근접장광을 발생시키는 광학소자인 근접장 프로브와 근접장 분광측정을 하기 위한 시스템을 소개하겠다. 그리고 그 측정예로서 액정 등에 이용되고 있는 컬러 필터의 분석에 및 반도체 등의 제조과정에서 문제가 되는 매우 작은 유기계 이물의 측정예를 나타냈다.

〈출처: 광기술컨텐츠 2006년 2월호〉

1. 머리말

근접장 광기술은 1990년대부터 실용화 연구가 활발하게 개시된 비교적 새로운 기술이다. 이 기술의 한 가지 매력은 각종 「광」 기술과 친화성이 매우 높다는 것이다. 광기술은 오래전부터 연구되어 왔으며, 보다 발전을 저해하는 몇 가지 원리적인 벽의 존재가 지적되어 있지만 근접장 광기술과 융합함으로써 이 벽을 돌파할 수 있는 가능성이 숨겨져 있다.

현재 일반적으로 이용되고 있는 근접장 광기술의 원리는 그림 1처럼 1928년에 E. H. Synge에 의해 제안되었다.¹⁾ 그 후 주변 기술이 정리되어 1980년대 후반부터 연구가 단숨에 진척되었다.²⁾ 당초 근접장광 그 자

체의 성질을 연구하면서 근접장광을 발생시키는 광학 소자의 연구나 초해상도를 갖는 광현미경의 연구가 주체였다. 현재는 근접장광의 이용 범위를 넓히는 연구로써 분광, 광기록, 광가공 등으로의 응용이 활발히 의논되고 있다.³⁾ 이들 광현미경, 분광, 광기록, 광가공 등에서의 근접장 광기술의 응용은, 이들의 종래 기술의 성능 향상을 목표로 한 개발이다. 한편 근접장광에는 종래의 빛에서는 볼 수 없는 매우 신기한 광학 현상을 이론적으로 기대할 수 있다. 이러한 근접장 특유의 현상의 발견과 응용 연구는 그것을 활용한 광회로 소자⁴⁾ 등을 목표로 하여 성과가 나오고 있지만, 아직 시작에 불과하며 이제부터의 숙제이다.

한편 분광분석에서는 자외, 가시, 근적외, 적외라고 하는 파장대에 따른 시료와의 상호작용을 이용하여 정성분석, 정량분석을 비롯한 여러 가지 분석 방법이 개발되어 왔다. 최근에는 측정대상의 미세화에 따라 현미분석으로의 응용이 활발해졌다. 특히 나노 테크놀로지나 집적회로의 미세화의 흐름에 따라 공간분해능의 보다 큰 향상이 요구되고 있다. 그러나 종래 광기술에서는 빛의 파장으로서의 성질에 기인하는 회절한계에 의해, 현미분광을 실현하기 위해 필요한 광 스팟의 최소직경은 빛의 파장 정도의 크기

일본분광주식회사 적외선라만기술부 NARITA, Yoshihito
도쿄도 하치오지시 이시가와초 2967-5
우편번호 192-8537

로 제한되어 있다. 따라서 현미분광분석의 이론적인 공간분해능은 가시영역에서 500nm, 적외영역에서 10 μ m 정도가 한계이다. 이 값은 단파장으로 특화된, 예를 들면 레이저현미경 등에서는 실현 가능하다. 분광분석의 경우 파장분산 스펙트럼을 측정할 필요가 있으므로 넓은 파장띠에 대응하는 광학계를 맞춤 필요가 있다. 현실의 광학소자에서는 그 굴절률의 파장분산 등에 기인한 색수차를 완전히 제거하는 것은 불가능하며, 실제로는 가시영역에서 1 μ m, 적외영역에서 20 μ m 정도의 공간분해능밖에 없다. 따라서 분광분석은 정성·정량분석을 비파괴로 할 수는 있지만, 희망하는 분석의 고분해능화에는 충분히 부응할 수가 없었다.

그래서 초고공간분해능을 목표로 개발되어 왔던 근접장광현미경을 분광분석에 응용하려는 시도가 1980년대 후반부터 있어 왔다. 근접장광의 발생은 당초 레이저를 이용하는 경우가 많았기 때문에 레이저 여기의 형광분광이나 Photoluminescence 분광⁶⁾ 및 Raman 분광⁷⁾ 등에서 효과를 볼 수 있었다. 최근에는 Incoherent 광원을 이용한 근접장 분광분석도 이루어지게 되었다. 그리고 편광분광측정이나 시간분해분광측정에 대한 응용에도 보고되고 있다.

2. 근접장분광의 개요

근접장광은 빛이 조사된 금속이나 유전체의 표면에 국재(局在:Localization)하여 발생하는 전자장이다.(그림 2) 미시적으로는 빛이 조사됨으로써 여기되는 금속중에 자유전자의 집단적인 국재(국재 Plasmon) 또는 유전체 내의 전기쌍극자의 주위에 발생하는 전자장으로 정의할 수 있다. 이들 Plasmon이나 쌍극자는 조사되고 있는 빛의 전장(電場)의 진동에 따라 진동하고 있으므로 반사장을 발생하지만, 금속이나 유전체의 근방에는 정재장(定在場)이 존재하고 있다. 이 방사장이 보통 우리들이 눈으로 볼 수 있는 전파광이며, 표면의 국재장을 근접장(광)이라고 부른다.(그림 2a)

이 근접장광과 종종 혼동되는 것이 Evanescent장이 있다.(그림 2b) Evanescent장은 유전체 프리즘의 표면에 빛이 전반사할 때, 표면에 파장의 주기로 위상이 변하면서 나란히 서는 쌍극자에 의해 발생하는 프리즘 표면의 국재 전장이다. 이 전장의 두께는 프리즘의 굴절률뿐 아니라 빛의 파장에 의존한다. 게다가 이 전자장은 프리즘 표면의 쌍극자와 빛이 커플이 된 것이기 때문에 빛의 전장이 주기적으로 시간 변동한 결과 프리즘 표면의 쌍극자의 방향도 시간 변동함에 따라 입사광 방향으로의 진행파가 된다. 한쪽의 근접장광은 3차원적인 정재파이다.

이 근접장에는 전파광에서는 보기 힘든 몇 가지 흥미로운 성질이

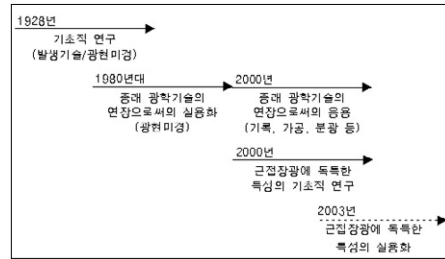


그림 1. 근접장 광기술 개발의 역사

있다. 그중 하나가 근접장의 공간분포가 표면형상에만 의존하고 파장에는 의존하지 않는다는 것이다. 근접장을 발생하고 있는 물질의 표면곡률 반경이 빛의 파장보다 작을 때 그 근접장의 분포는 빛의 파장에는 전혀 따르지 않고 곡률반경 정도가 된다. 이에 따라 빛의 파장보다 작은 유전체 또는 금속의 입자에 빛을 조사함으로써 빛의 파장보다 작은 크기의 영역에 빛을 집중시킬 수가 있다. 그리고 빛의 파장 정보는 그것에 상응하는 진동수에서의 근접장의 주기적 시간 변동이라는 형태로 유지된다. 공간을 이동하는 전파광에 대해서는 파장과 진동수는 속도를 매개로 결합되어 있으므로 분리할 수가 없지만, 근접장은 정재파이므로 진동수밖에 가지고 있지 않으므로 파장은 의미가 없어진다. 따라서 근접장의 영역에 다른 금속 또는 유전체가 존재하면 근접장에 의해 그 중의 쌍극자가 여기되어 그 쌍극자에 의해 근접장과 쌍극자 방사(전파광)가 발생한다. 미시적으로 보면 근접장을 발생하고 있는 쌍극자와 근접장을 받아들이는 쌍극자는 마치 두 개의 쌍극자가 근접장을 매개로 하여 결합되어 있어 동기(同期)하여 진동하는 것처럼 해석할 수 있다. 따라서 근접장을 발생하는 측과 받아들이는 측의 역할 구별은 의미가 없고, 교환해도 상관없음을 알 수 있다. 이렇게 쌍극자에서 발생한 쌍극자방사는 전파광으로써 공간을 전파하지만, 그 주변의 스펙트럼 정보를 유지한 채 방사되므로 통상의 분광법과 같이 분광 검출할 수가 있다.

통상의 분광법에서는 전파광의 전자장과 시

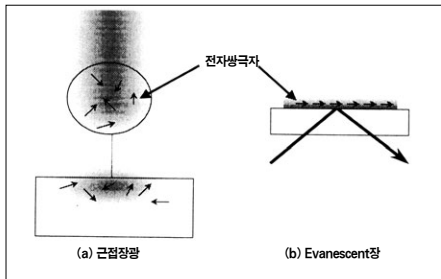


그림 2. 근접장광의 발생 원리

료의 직접적인 상호작용의 결과를 분광분석하고 있지만, 이 근접장 분광에서는 시료의 쌍극자와 다른 유전체 또는 금속 미립자의 쌍극자의 상호작용을 매개로 하고 있다는 점이 다르다. 이러한 시료와 유전체나 금속과의 상호작용을 적극적으로 이용하는 분석방법 자체는 오래전부터 알려져 왔다. 예를 들면 유전체 프리즘에 전반사 조건으로 빛을 입사시켜 프리즘의 반대측에 배어나온 빛과 시료를 상호작용시키는 적외분광법의 하나인 ATR(Attenuated Total Reflection)법이나, 시료 위에 금속미립자를 부착시켜 시료와 금속미립자의 상호작용을 적극적으로 발생시켜 Raman효과를 증강시키는 표면증강 Raman분광법(Surface Enhanced Raman Spectroscopy: SERS) 등이 대표적이다. 이들 방법은 깊이분해능의 향상(ATR법)이나 신호강도의 향상(SERS)이 목적이지만, 특히 근접장분광법은 공간분해능(횡분해능)의 향상을 목적으로 하고 있다. 근접장분광법에서는 가능한 한 소수의 쌍극자를 상호작용시킴과 함께 목적하는 쌍극자 이외에서의 신호(Background 신호)를 어떻게 제거하느냐가 문제가 된다. 이 역할을 하는 것이 근접장 프로브라고 불리는 광학소자이다. 이 근접장 프로브에 대해서는 후술하겠다. 분광분석에서 파장을 넘은 공간분해능을 실현하는 시도는 근접장 이외에도 몇 가지 있어왔다. 예를 들면 공초점(共焦點)기술, 액체/고체 Immersion기술, 다광자(多光

자) 과정을 사용하는 방법 등이 알려져 있다. 공초점기술에서는 검출기와 시료와는 별도로 양자 사이의 상면(像面)에 별도 광학계를 설치하여 측정점 이외의 불필요한 빛을 제거하여 횡분해능 및 종분해능을 향상시킨다. 이 방법에서의 횡분해능의 향상은 파장의 약 1/2 정도까지이다. 액체/고체 Immersion기술은 고굴절률 매체 안에서의 빛의 속도가 굴절률에 따라 느려지는 것을 이용하여 매질 안에서의 파장을 짧게 하여 공간분해능을 높이는 방법이다. 대표적인 예는 생체현미경이나 스텝퍼에서 이용되는 유침렌즈 등이 있다. 그러나 굴절률이 높고 투과가능 범위가 넓은 매체는 액체, 고체를 묻지 않고 제한되어 있으며, 현실적으로는 공간분해능을 몇 배 향상시키는 것이 한계이다. 그리고 스텝퍼의 원판과는 달리, 비파괴분석이 목적이며 굴절률 매체에 의한 샘플의 오염이나 손상이 문제가 된다. 다광자 과정을 이용하는 방법은 Photon의 밀도가 충분히 높을 때에 한해 발생하는 현상을 분해능 향상에 이용한다. 예를 들면 펄스 레이저를 현미경으로 집광하면 Gaussian 분포를 갖는 파장 정도의 광 스팟이 형성되는데, 그 중심 근방에만 이광자(二光子) 여기에 의한 발광이 관찰된다. 이광자 여기에 발생하는 것은 어느 광밀도 이상의 영역에 한정된 것으로, 공간분해능을 파장의 몇 배정도까지 향상시킬 수 있다. 단 이 방법에서는 다광자 과정을 발생시킬 수 있는 레이저 파장이 한정되어 있다는 점과 응용할 수 있는 분광 방법이 발광 측정에 한정되어 있다는 점에서 응용범위가 매우 좁다는 등의 문제가 있다. 이들 방법과 비교해서 근접장 분광법은 얻을 수 있는 공간분해능에 원리상의 제한이 없고, 그리고 넓은 파장 범위와 응용 범위를 갖는다는 이점이 있다.

3. 근접장 프로브

전술한대로 근접장광을 파장 이하의 영역으로 집중시키기 위해서는 파장 이하의 구조를 제작하여 외부에서 빛을 조사할 필요가 있다. 그리고 동시에 근접장광 이외의 전파광을 효율적으로 제거할 필요가 있다. 이러한 기능을 실현시키기 위해 광파이버를 첨예화(尖銳化)하여 그 맨 끝부분의 개구 이외의 부분을 금속 차광 코드로 씌운 근접장 프로브가 제안되었다.(그림 3) 이러한 근접장 프로브는 개구형 근접장 프로브라고 불린다. 이 프로브는 발생하는 근접장광의 크기가 개구의 물리적인 크기에만 의존하여 광학계에 따르지 않는다, 개구의 형상을 제어함으로써 편광을 조작할 수 있다, 광학계를 고정한 채의 상태로도 근접장 프로브의 선단(先端) 위치를 움직임으로써 근접장광의 위치를 주사할 수 있다는 등의

이점이 있다. 한편 결점으로는 이용할 수 있는 파장 범위가 광파이버의 파장 범위에 한정된다, 근접장광을 여기하는 시간 펄스가 광파이버 성능에 의존한다는 점이다.

개구형 근접장 프로브와는 별도의 근접장광의 발생방법으로써 산란형 근접장 프로브를 사용하는 방법이 있다.(그림 4) 산란형 근접장 프로브는 침예화된 금속바늘이나 침예화된 유전체나 절연체 주변에 금속을 코딩화한 것이 이용된다. 이 프로브에 전파광을 조사하면 프로브 선단직경에 의존한 근접장광이 발생한다. 이점으로는 이용할 수 있는 파장범위에 제한이 없다는 점, 발생 가능한 시간 펄스는 광학계에만 의존한다는 점이 있다. 결점으로는 근접장의 여기에 사용되지 않았던 전파광을 어떠한 방법으로 제거하지 않으면 안 된다는 점, 근접장광의 위치를 바꾸기 위해서는 프로브뿐 아니라 광학계도 조작하지 않으면 안 된다는 점, 근접장광의 크기가 선단 직경뿐 아니라 선단을 유지하는 기구에서 발생하는 근접장광과의 중첩으로 결정된다는 점 등이 있다. 특히 전파광의 제거와 선단 이외의 부분의 공간분해능에 끼치는 영향은 측정 결과에 Artifact로써 악영향을 끼치기 때문에 얻어진 결과를 적절하게 해석하기 위해 개개의 케이스에 넣어 조심스럽게 검토할 필요가 있다.

개구형 근접장 프로브는 여러 가지 제조방법이 알려져 있지만, 가장 일반적인 방법은 광파이버를 침예화하는 방법이다. 광파이버의 침예화는 가열하여 늘리는 용융연신법, Edging 용액에 녹이는 화학Edging법이 알려져 있다. 용융연신법은 가공할 광파이버를 고르지 않아도 되는 이점이 있지만, 재현성에 약간의 어려움이 있다. 다른 화학Edging법은 광파이버에 맞는 Edging 용액을 준비할 필요가 있지만, 제조 재현성이 우수하고 광파이버의 구조나 Edging 조건을 설계함으로써 임의적인 형상의 프로브를 제작할 수가 있다. 여기에서는 화학Edging법에 의한 결과를 상술하였다.(그림 5) 일반적으로 광파이버는 빛을 전파하는 Core와 그 주변의 Clad의 두 층으로 되어 있다. Core와 Clad의 경계에 빛을 전반사시키기 위해 Core의 굴절률이 높고 Clad의 굴절률이 낮아지도록 Core와 Clad의 화학 조성이 다르게 되어 있다. 그래서 Core보다도 Clad의 녹는 속도가 빨라지도록 용액조성과 조건을 조정하면 Clad가 빨리 녹음으로써 결과적으로 Core를 침예화할 수 있게 된다. 일반적으로 사용되는 광파이버는 석영유리로 만들어져있어서 Edging 용액으로는 불소화수소산 완충용액이 사용된다. 필요에 따라 도중에 Edging 조건을 바꿈으로써 보다 형상을 유연하게 변경할 수가 있다. 침예화된 광파이버에 빛을 결합한 경우, 입사된 전파광에 대해 발생하는 근접장의 강도는 100nm 정도의 크기로 약 1/100부터 1/1000이다. 이대로는 미약한 근접장광이 전파광에

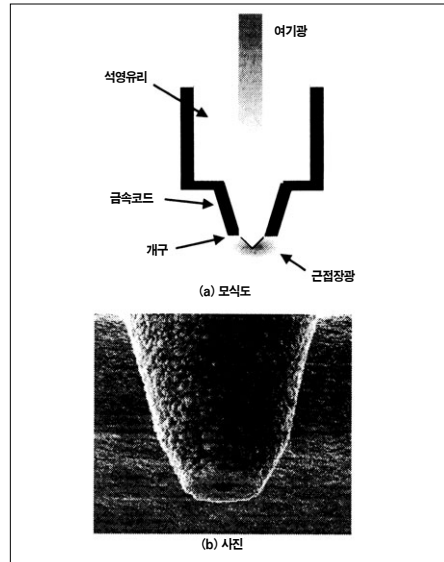


그림 3. 개구형 근접장 프로브

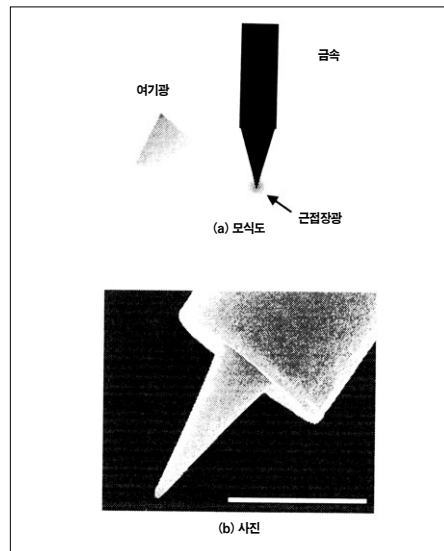


그림 4. 산란형 근접장 프로브

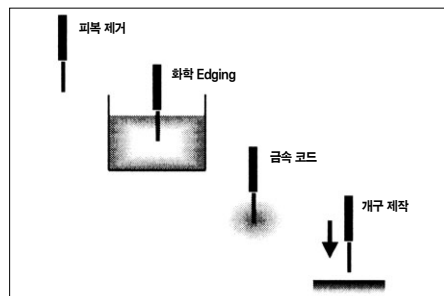


그림 5. 근접장 프로브의 제작

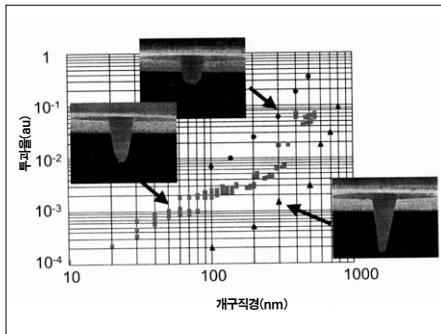


그림 6. 근접장 프로브 형상에 의한 투과율 변화

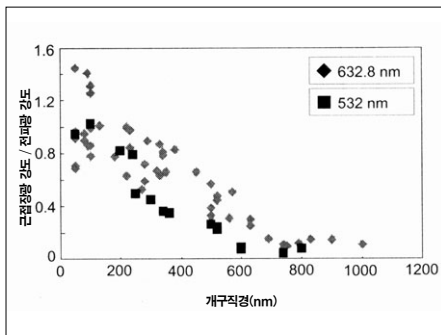


그림 7. 개구에서의 근접장 성분의 비율

파문혀 검출이 불가능하다. 따라서 전파광을 막을 목적으로 전체를 금속의 차광막으로 씌운다. 차광막은 목적하는 파장범위에서 반사율이 좋고 변질이 적은 재료가 선택된다. 가시부터 근적외 영역에서는 금이나 알루미늄이 많이 이용된다. 개구는 차광막의 맨 끝만 금속을 제거하여 만들어진다. 금속을 정확하게 제거하는 방법은 몇 가지가 알려져 있지만, 여기에서는 밀어붙이기법을 소개하겠다. 밀어붙이기법은 간단한 기판에 프로브를 밀어붙여 개구하는 방법으로, 다른 방법에 비해 제작 재현성이 높고, 개구의 진원도(眞圓度)가 높고, 여러 가지 개구에 쉽게 대응할 수 있다는 점, 한번 기판에 프로브를 밀어붙였으므로 개구의 기계적 내구성이 높다는 점 등 수많은 이점이 있다. 이 화학Edging법과 밀어붙이기법의 조합에 의해 형상을 유연하게 변경하면서 재현성 높은 근접장 프로브를 제조할 수가 있다.

이것은 근접장 프로브의 성능을 향상시키는 면에서 큰 의미를 갖는다. 그 한 예로 광파이버의 침예화 과정 도중에 Edging 조건을 바꿈으로써 선단의 침예각을 바꾼 프로브를 제작하고, 각각의 근접장 발생 효율을 측정한 예가 그림 6이다. 세로축은 광파이버에 결합한 빛에 대한 근접장 영역에서 개구에서 추려낼 수 있는 광량의 비율이며, 보다 값이 클수록 보다 높은 광투과율을 갖는 것을 나타낸다. 이 결과로 침예각이 둔각일수록 광투과율이 보다 높다는 것을 알 수 있다. 한편 침예각이 둔각일수록 선단직경이 커지므로 표면 형상측정의 분해능이 작아짐과 함께 표면의 요철에 따라가기 어렵게 된다. 따라서 일반적으로는 침예각과 투과효율의 균형이 맞추어진 조합을 채용하는 일이 많지만, 필요에 따라 투과율을 보다 중시한 타입이나 선단직경이 보다 작은 타입을 선택한다. 그림에서 알 수 있듯이 표준적인 타입에서는 100nm의 개구 사이즈에서의 광투과율은 0.2% 정도이다. 그리고 이 광투과율은 개구가 커지면 커질수록 높아져, 광파이버의 Core 단면적에 대한 개구면적의 비에 비례한다. 이 광투과율을 산출하기 위해 개구에서 추려내는 광량은 개구의 근접장 영역에 광검출기를 삽입하여 그 출력을 계속한다. 이것은 근접장 분광측정시 시료에 조사되는 광량을 직접 측정하는 일에 해당한다. 개구가 파장 이하의 사이즈 일 때 전파광이 전혀 투과하지 않는 것은 아니기 때문에 개구직경이 커짐에 따라 보다 많은 전파광 성분이 개구에서 추려내게 된다. 각 개구직경의 근접장 영역에서 얻을 수 있는 광량 중, 전파광 성분과 근접장광 성분의 비율을 측정하여 정리한 것이 그림 7이다. 여기에서 개구에서 개구 사이즈보다 떨어진 위치에서 얻어진 신호 강도를 I_1 , 근접장 영역에서 얻어진 신호 강도를 I_2 라고 했을 때, I_1 은 전파광만, I_2 는 전파광과 근접장광의 합계를 측정한 것이라고 생각할 수 있다. 따라서 전파광의 강도 I_f 와 근접장광의 강도 I_n 은 $I_f=I_1$, $I_n=I_2-I_1$ 로 구할 수 있다. 이로써 100nm 개구에서 실제로 측정에 사용되고 있는 광량 중, 약 절반은 근접장광이지만 남은 절반은 전파광이라는 것을 알 수 있다. 엄밀하게 말하면 근접장광의 이용에는 적어도 100nm보다 작은 개구직경의 근접장 프로브를 사용할 필요가 있다. 그러나 측정된 횡공간분해능은 개구에서 보증되므로 횡공간분해능의 향상만을 목적으로 할 경우는 전파광 성분이 상당히 혼입되어 있어도 문제가 되지 않는다. 산란형 프로브는 주사형 터널 전자현미경에서 사용되는 침예화된 금속 프로브를 사용하는 것 외, 상술한 화학Edging법에서 제작한 프로브나 원자간력 현미경용 Silicon Cantilever에 고반사율의 금속을 바른 것이 사용된다. 표면에 바르는 금속은 사용하는 파장에서 가장 반사율이 좋은 금속이 선택되는데, 보통 가시 영역에서는 은, 적외 영역에서는 금이 사용된다.

4. 근접장 분광 시스템

근접장광은 근접장 프로브 선단의 개구 주변에밖에 존재하지 않는다. 따라서 근접장 측정을 하기 위해서는 시료를 근접장 프로브에 충돌하지 않도록 가까이 다가가면서 동시에 근접장 프로브를 통해 빛을 조사하여 검출할 필요가 있다. 근접장광을 이용하여 분광 측정하는 시스템은 크게 나누어 프로브와 시료의 거리를 제어하는 거리제어기구와, 분광 측정을 위한 광학계로 나누어진다.(그림 8) 근접장 프로브는 광파이버를 기본으로 한 기둥 모양의 구조를 하고 있기 때문에 원자간력 현미경과 같은 캔틸레버식의 광학지레(Optical lever)를 사용할 수 없다. 그래서 시료면에 대해 수직으로 설치한 근접장 프로브를 시료면에 평행으로 공진주파수로 원진동시킨다.(그림 9) 근접장 프로브와 시료의 거리가 충분히 떨어져 있을 때는 공진주파수로 진동하지만, 거리가 충분히 가까워지면 근접장 프로브와 시료 사이에 물리적인 상호작용이 작용하여 진동진폭이 작아진다. 이 진폭 변화를 광학적으로 측정하여 진폭이 일정해지도록 시료 스테이지의 높이를 변화시킴으로써 근접장 프로브와 시료의 거리를 항상 일정하게 할 수 있다. 이 방법으로 제어된 근접장 프로브와 시료의 거리는 수백nm 정도이다. 그리고 이 제어된 상태에서 시료 스테이지를 수평방향으로 주사하면 시료의 요철과 함께 시료 스테이지의 높이가 변화한다. 이 시료 스테이지의 높이를 기록함으로써 시료의 표면 형상을 측정할 수가 있다.

근접장 프로브는 근접장광의 발생 소자로도, 검출 소자로도 생각할 수 있으므로 여러 가지 측정 배치가 보고되고 있다.(그림 10) 이 중에서 투과 배치에서는 측정하고자하는 파장 영역의 빛이 시료를 투과하지 않으면 안 되고, 달성하고자하는 공간분해능보다 시료가 충분히 얇지 않으면 안되는 등의 제한이 있다. 따라서 전 반사 조명 등으로 전파광의 영향을 극한까지 제거하는 등 특별한 응용에는 효과가 있는 경우도 있지만, 일반성이라는 의미에서는 반사 배치 쪽이 유리하다. 개구형 근접장 프로브에서는, 예를 들면 근접장 프로브의 개구에서 발생한 근접장 프로브를 시료에 조사하여 시료에서 얻을 수 있는 발광이나 산란광을 다시 같은 개구에서 집광하는 Illumination · Collection법이 있다. 이 방법은 근접장 영역에서 여기와 집광이 함께 이루어지기 때문에 공간분해능이 특히 높고, 실내광 등의 미광(迷光)이 혼입되기 어렵고, 근접장 프로브의 축을 중심으로 완전히 원대칭적인 표면 형상의 이방성(異方性)의 영향을 받기 어려운 이점이 있다.

산란형 근접장 프로브에서는 무엇보다도 전파광 성분의 제거가 문제가 되므로 전반사 프리즘 위에 시료를 설치하고 시료 표면에

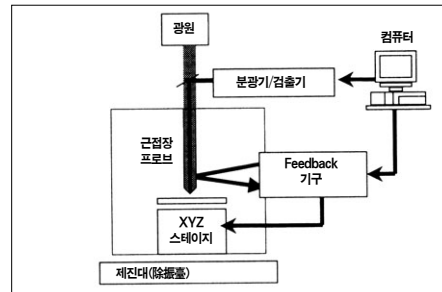


그림 8. 근접장 분광장치의 기본구성

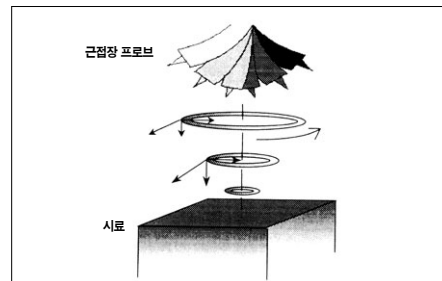


그림 9. 프로브와 시료의 거리제어 원리

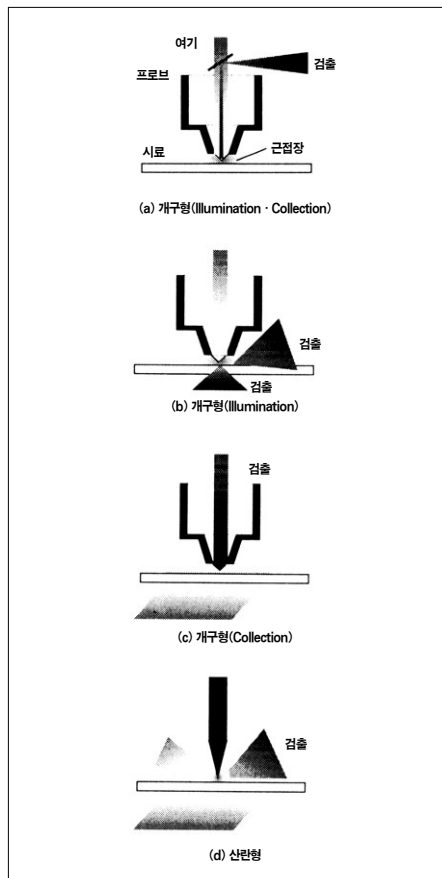


그림 10. 근접장 분광 측정의 광학 배치

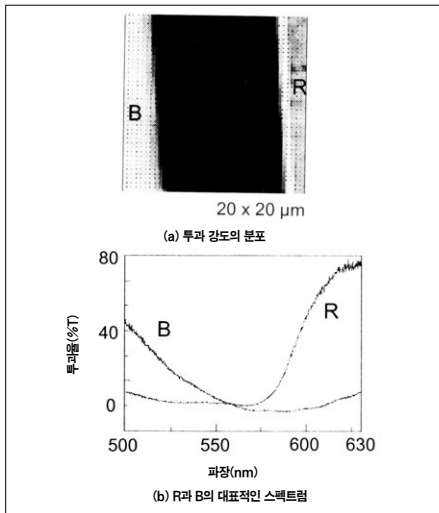


그림 11. 컬러 필터의 근접장 투과분광 Mapping

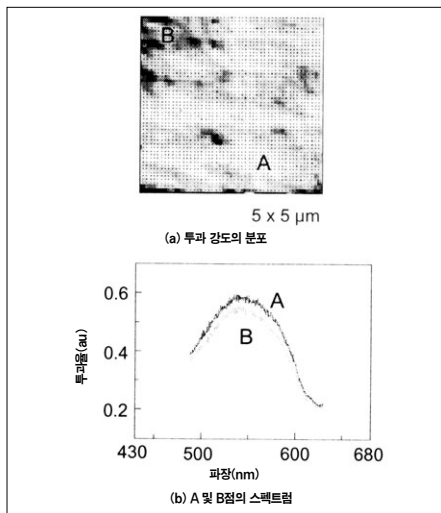


그림 12. 컬러 필터(G)의 근접장 투과분광 Mapping

Evanescent wave를 발생시켜 그것을 근접장 프로브에서 산란시키는 방식이 종종 채용된다. 이 방식에서는 전반사 프리즘에서 전파광이 제거되어, 집광·검출할 때 고려할 필요가 없으므로 우수한 방법이다. 그러나 불투명한 시료, 불투명 기판 위의 시료, 또는 두께가 있는 시료를 측정하기 위해서는 이 방법을 사용할 수 없으므로 여기와 검출을 반사 배치하여 실행할 필요가 있다. 이 경우 여기에 사용된 전파광이 검출계에 가능한한 혼입되지 않도록 엄밀히 암

시야 조건을 실현하지 않으면 안 된다.

근접장 분광법의 한 가지 매력은 긴 분광법 역사 안에서 길러진 다양한 분광기술을 그대로 결합시킬 수 있다는 것이다. 이것은 근접장 분광분석이라고 하는 수법이 독립된 새로운 수법으로써뿐 아니라 이미 확립된 매크로 분광분석이나 현미분광분석과 유기적으로 연결되면서 이용할 수 있다는 것을 의미한다. 그리고 얻어진 데이터는 공간분해능이 향상되었을 뿐, 스펙트럼으로써의 해석은 종래의 스펙트럼 해석과 같아서 좋다. 이것은 특히 정성분석을 목적으로 하는 적외분광법에서 과거의 데이터베이스를 그대로 이용할 수 있다는 것을 의미하며 그 이점은 매우 크다.

광학계는 측정 대상에 따라 선택된다. 비교적 잘 행해지는 반도체 시료의 Photoluminescence(광루미네선스) 측정을 위해서는 개구형 근접장 프로브가 이용된다. 여기원(勵起原)으로써는 파장 532nm의 그린 레이저, 분광기는 초점 거리 300mm부터 500mm의 파장분산형 분광기가 많이 사용된다. 검출기는 적외부터 가시 영역에서 감도를 갖는 CCD 검출기가 보통 사용된다. 이 조합을 기본으로 하여, 예를 들어 자외 여기분광이 필요한 경우 여기원으로는 자외 레이저, 검출기로는 자외용 분광기와 자외용 검출기로 바꿔 설치한다. 근적외분광이 필요한 경우는 분광시스템을 근적외용 분산형 분광기와 근적외용 InGaAs검출기를 사용하거나, 근적외용 Fourier 변환형 분광기를 사용한다. 그리고 개구형 근접장 프로브는 사용할 광파이버에 따라서는 서브나노초 정도의 광펄스를 유지할 수가 있으므로 근접장분광을 이용한 고공간분해능의 시간분해 분광을 할 수가 있다. 예를 들면 여기원으로 피코초부터 펨토초의 펄스레이저를 이용하여 분광시스템으로 Streak Camera를 사용하는 경우와 Photomultiplier나 Avalanche Photodiode를 사용하여 시간상관 단일광자 계측법을 이용하는 경우가 있다. 이들 수법으로 수백 nm 이하의 공간분해능에서 나노초부터 펨토초의 시간분해분광 스펙트럼을 얻을 수 있다.

유기물의 정성(定性)에 쓰이는 파장 3μm부터 10μm 안에서 적외 영역에서는 개구형 근접장 프로브 제작에 적합한 광파이버가 없으므로 산란형 근접장 프로브를 이용한 시스템이 이용된다. 이 경우 여기원으로는 파장가변의 적외 레이저나 Fourier 변환형 간섭계에서의 출력광이 쓰인다. 원래대로라면 적외 레이저를 쓰는 것이 좋지만, 가장 일반적인 CO₂ 레이저는 선택할 수 있는 파장이 적고 자유전자 레이저는 기기가 대형으로 취급하기 어려운 점이 문제가 된다. 적외영역에서 발전하는 고체 레이저의 연구도 빈번하게 이루어졌지만 아직 일반화되지는 않았다. Fourier 변환형 간섭계를 광원으로 하는 방법이 현상에서는 가장 간편하다. 간섭계에서의 출력광을 프로브 선단에 조사하고 발생된 근접장광이 시료에

산란되어 발생한 산란광을 MCT 검출기 등의 적외 검출기로 검출한다. 얻어진 결과는 Fourier 변환을 실시함으로써 분광 스펙트럼으로 환산된다. 이 분광 방법은 1파장으로 고정된 화상을 획득하기에는 맞지 않지만, 광범위한 스펙트럼을 한번에 얻을 수 있다는 이점이 있어 근접장 분광분석을 위해서는 최적의 방법이다. 빛을 이용한 분광분석의 큰 이점 중 하나는 측정 환경을 선택하지 않는다는 점이다. 이것은 같은 매우 작은 스케일에서 분석을 할 수 있는 전자현미경이나 X선분석과 크게 다른 점이다. 예를 들면 실온에서는 열음직임(고밀도화에 의해 미세화한 자성 입자가, 실온 정도의 온도 환경에서도 열에너지의 영향을 받게 되어, 기록한 정보가 열화(劣化)해 버리는 현상)때문에 정밀한 측정을 할 수가 없다. 이러한 경우에는 근접장 프로브와 시료의 주위를 액체 He를 냉매로 하여 극저온 환경에서 측정하는 것이 가능하다. 그 외에도 시료의 변질을 막기 위해 시료실 환경을 불활성가스로 채우거나 수증에서 생체시료를 그대로 측정하는 방법이 시도되고 있다.

5. 측 정 예

근접장 분광분석은 매우 넓은 응용범위를 갖는 분광분석에 근접장 광 기술을 합친 기술이므로, 그 응용예도 여러 갈래에 걸쳐있다. 여기에서는 Flat Panel Display용 Color filter를 가시영역에서 고공간분해 측정한 예와, 제조공정에서 발생하는 유기이물의 모의물질을 적외분광법으로 측정한 예를 소개하겠다.

최근 활발히 개발되고 있는 액정 Display, Plasma Display, SED Display 등으로 대표되는 Flat Panel Display는 컬러화하기 위해 RGB의 컬러 필터가 사용되고 있다. 이들의 Display는 대형화를 목적으로 하는 한편, 보다 화질을 향상시키기 위해 개개의 화소는 점점 작아지는 경향이다. 이에 따라 각각의 화소에 대응된 필터도 작아지고 그리고 개수도 면적에 비례하여 많아지고 있다. 따라서 Display의 성능과 품질을 향상시키기 위해서는 개개의 RGB 필터를 얼룩 없이 균일하게 제조할 필요가 있지만, 최근 제조기술의 진전에 따라 종래의 현미분광장치에 의한 평가가 곤란해지고 있다. 여기에서는 근접장분광법에서 투과 스펙트럼을 고공간분해능으로 측정하였다. 시료로는 적색(R), 녹색(G), 청색(B) Filter가 배열된 RGB 필터를 사용했다. 시료의 아래부터 할로겐 광원에 백색광을 조사하고 필터를 투과한 빛을 개구형 근접장 프로브로 집광 검출하였다. 그림 11에는 전극을 매개로 적색과 청색의 필터가 서로 이웃해있는 부분의 측정예를 나타낸 것이다. 얻어진 스펙트럼은 마크로측정으로 얻을 수 있는 것과 동일한 것이라는 것을 알

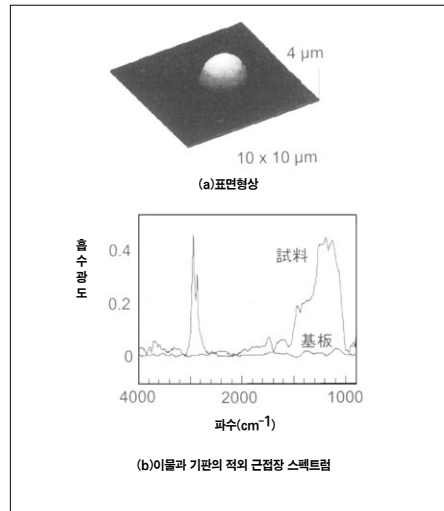


그림 13. 유기계 이물의 적외 근접장 분광분석

수 있다. 이 방법으로 특히 녹색(G) 필터 1장의 내부를 Mapping한 예는 그림 12와 같다. 장소에 따라 수% 정도의 강도 얼룩이 1μm보다 작은 스케일로 존재하고 있다는 것을 알 수 있다. 종래형의 현미분광분석의 공간분해능은 약 1μm이므로, 본 방법에 따라 비로소 이러한 사실을 밝힐 수 있었다. 이후의 필터 사이즈의 미세화나 필터 구조의 복잡성을 생각하면, 컬러 필터의 기초평가 및 품질관리에 필수인 분광수법의 하나가 될 것으로 예상할 수 있다.

이러한 패널, 필터나 집적회로의 품질관리에서는 제조공정에서 각종 이물(異物)이 제조 생산득률(生産得率)뿐 아니라 성능면도 좌우하는 문제가 되고 있다. 이물의 문제를 해결하기 위해서는 이물을 동정(同定: Identification)함으로써 그 발생원을 특정하고 대책을 세울 필요가 있다. 이중에서 무기계 이물은 X선을 사용하는 방법, 분석 전자현미경을 사용하는 방법 등으로 화학 조성을 조사함으로써 동정할 수가 있다. 한편 유기물계 이물은 구성원소가 대부분 탄소, 수소, 산소와 다른 미량 원소로 이루어져 있어 분자구조의 극히 일부분의 차이에 따라 다양한 종류로 분류된다. 따라서 화학

조성분석만으로 동정하는 것은 불가능하며 구조분석을 할 필요가 있다. 이러한 분석에는 예부터 적외분광법이나 Raman분광법 등의 진동분광법이 이용되어왔다. 적외분광법은 중적외영역에서의 흡수 스펙트럼이 분자구조를 반영하는 것을 이용하여 표준물질의 스펙트럼과 비교함으로써 정성분석(定性分析)을 한다. 매우 오래전부터 널리 이용되어 왔으며, 방대한 표준 스펙트럼의 축적이 있는 반면, 빛의 파장이 10 μm 로 길고, 마이크로미터 사이즈의 이물마저 분석할 수 없다는 결점이 있었다. 때문에 대체 기술로서 Raman분석법이 이용되는 경우가 있다. Raman분광법은 가시영역의 레이저를 이용하여 분자진동 스펙트럼을 얻는 방법으로, 적외분광 스펙트럼과 상보적인 진동 스펙트럼을 얻을 수 있다. 사용하는 빛이 가시광이므로 1 μm 정도의 공간분해능으로 정성분석을 할 수 있지만, 표준 스펙트럼이 많지 않다는 점, 측정감도가 낮아 형광성 물질의 방해를 받기 때문에 분석가능한 시료가 한정되어 있다는 점 등이 문제가 된다. 따라서 여기에서는 강력한 정성능력이 있는 것의 공간분해능에 문제가 있는 적외분광법에 근접장광기술을 조합하였다. 이물의 모의물질로 액체 Chromatography용 충전제 ODS를 반도체 기판 위에 샘플링하여 측정할 예를 나타냈다.(그림 13) ODS는 Octadecylsilyl(ODS기)를 Silica gel에 화학결합한 것으로, C-H기의 피크 외, C-C기나 Si-O기의 피크를 볼 수 있다. 이 정도 품질의 스펙트럼이라면 시판되는 데이터베이스 소프트웨어를 이용하여 정성분석을 하는 일이 가능하다.

6. 이후의 전망

1980년대부터 활발하게 연구되기 시작한 근접장광기술도 성숙기를 맞아, 단순한 현미경으로써의 응용뿐 아니라 여기에 소개된 분광분석, 기록, 가공, 광회로 소자 등 여러 가지 테마로 그 응용범위를 넓혀가고 있다. 여기에서는 지면상 분광분석, 특히 제조공정에서 이용할 수 있는 응용예에 좁혀서 소개했지만, 이후의 관련 기술의 발전에 따라 한층 응용분야가 넓어질 것이라 기대한다.

참고문헌

- 1) E. H. Syngge; A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region, *Philos. Mag.* 6 (1928) pp. 356~362
- 2) D. W. Pohl and D. Courjon; *Near-field Optics*, Kluwer Academic, Dordrecht, vol. 242 of NATO ASI Series E (1993) p. 189.
- 3) M. Ohtsu; *Near-field Nano/Atom Optics and Technology*, Springer-Verlag (1998) p. 302.
- 4) M. Ohtsu et al; *Nanophotonics: Design, fabrication, and operation of nanometric devices using optical near-fields*, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 8 [4] (2002) pp. 839~862.
- 5) T. Kawazoe et al; *Demonstration of a nanophotonic switching operation by optical near-field energy transfer*, *Appl. Phys. Lett.* 82 [18] (2003) pp. 2957~2959
- 6) R. D. Grober et al; *Optical spectroscopy of a GaAs/AlGaAs quantum wire structure using near-field scanning optical microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* 64 [11] (1994) pp. 1421~1423.
- 7) Y. Narita et al; *Near-field Raman spectral measurement of polydiacetylene*, *Appl., Spectros.* 52 [8] (1998) pp. 1141~1144.