

## 주사 없이 다중 CARS 현미경을 이용한 비 침습적 고분자 얇은 박막 두께 측정

### Noninvasive thickness measurement of polymeric thin films by utilizing multiplex CARS microscopy without depth-profiling

최대식<sup>\*,\*\*</sup>, 정세채<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>한국표준과학연구원 전략기술부, <sup>\*\*</sup>고려대학교 물리학과  
scjeoung@kriss.re.kr

낮은 유전 상수를 가지는 얇은 폴리머 박막 기술은 수많은 광학적 산업적 측면에 사용이 증가되고 있다. 특히 IC, 반도체 산업, 패키징, 자동차, 그리고 휴대폰 산업에 그 응용성이 증가되고 있다<sup>[1]</sup>. 일반적으로 사용하는 장비에서 광학적, 화학적, 열적, 역학적 특성 및 그들의 융합적 측면에서의 호환성 문제가 필름의 두께 변화에 매우 강한 의존성을 가진다. 즉 두께 측정의 중요성이 증가됨으로써, 많은 다양한 광학적 방법이 개발 되었다. 직접적이면서, 비 접촉적인 두께 측정기술은 다중광으로 간섭 방법을 이용한 반사율 방법, 간섭 없는 투과율을 이용한 방법, 형광을 이용한 방법 등이 있다. 이러한 방법은 두께 분해능이 최대 레이저 1과장이 되며, 측정 영역의 분해능이 최대 몇 십 um이다. 또한 한 번 측정하는데 최소 몇분의 시간이 소요된다. 또 다른 측정 기법인 ellipsometry는 분해능이 수십 나노미터 일 뿐 아니라 실시간으로 측정이 가능하다. 하지만 샘플의 거칠기가 상당히 커지면 측정이 불가능 해지는 단점을 가지고 있다. 우리는 비선형 분광학에서 CARS (Coherent anti-Stokes Raman Scattering)와 현미경을 결합한 방법을 이용하였다. CARS는 1970년대 Taran 등이 연소기관의 진단연구에 이용하고 난 후부터 상당히 많은 연구가 진행되어 왔다. 빛에 의하여 분자에 유도된 전기 쌍극자가 분자의 진동 운동과 결합하여 새로운 진동수의 빛을 발생시키는 것을 Raman 산란이라고 한다. CARS는 측정 샘플에서 산란되는 반 스톡스광의 세기를 공진에 의해서 증가되고, 방향성을 갖게 하기 위하여 매질에 펌프광과 스톡스광의 각기 다른 두 개 파장의 레이저를 조사한다. 펌프광의 진동수와 스톡스 광의 진동수 차가 정확히 라만 활동 분자 진동 진동수와 같아지면 CARS의 신호가 발생된다. 1980년대 CARS를 이용한 현미경은 duncan에 의해서 처음 개발되었다. 그 이후로 CARS 현미경 기술은 많은 다른 시스템으로 개발 되었으며, 생물학, 의광학에 많이 사용되고 있다<sup>[2,3]</sup>. CARS 신호는 3차 비선형 감수율 및 두께의 제곱에 비례하기 때문에 두께가 클수록 상당히 큰 신호를 얻을 수 있다<sup>[5]</sup>.

우리는 CARS 현미경 기술을 이용하여 얇은 폴리머 박막 두께를 깊이 방향으로 스캐닝 없이 측정 한다. 일반적인 CARS 분광기 또는 CARS 현미경은 두 파장대의 광원을 필요로 하기 때문에 두 대의 레이저를 사용한다. 이러한 시스템은 꽤 복잡한 광학적 정렬이 필요할 뿐만 아니라 두 레이저를 동시화 하는 전자적이 장비가 필요로 하며 상당한 비용이 발생하는 단점을 가지고 있다. 우리는 그림 1과 같은 레이저 한대를 이용한 다중 CARS 현미경을 개발하였다. 이것은 Hamaguchi 팀의 장비와 비슷하다<sup>[4]</sup>. 증폭기 없는 모드 잠금 Ti: sapphire 레이저 (Coherent, Mira 900)를 이용하며, 이 레이저는 76 MHz의 반복 율로 작동하며, 펄스 폭은 약 130 fs, 파워는 약 1.2 kW, 중심 파장은 780 nm를 유지한다. 빔 분할기(3:7)를 통하여 펨토 초 레이저 광을 분리한다. 한 경로에서 레이저 광은 약 400 mW이며, 대물렌즈(Nikon, NA=0.4, X20)를 이용해서 Photonic Crystal Fiber(Crystal fiber, NL, PM, 750)에 집속하여 supercontinuum광을 얻는다. 이 시스템에서 사용한 PCF의 길이는 약32 cm이다 이 supercontinuum광은 long pass filter를 이용하여 근 적외선 광을 형성한다. 이 근 적외선 광은 CARS에서 스톡스 광으로 사용한다. 또 다른 경로에서 레이저 광은 파워가 약 800 mW이며 공간 필터를 사용하여 레이저 광을 가우시안 광으로 만들며, 이 광을

CARS에서 펌프 광으로 사용한다. 두 경로에서 발생한 스톱스 광과 펌프 광을 한 경로 및 공간적으로 일치시키기 위하여 일반적으로 사용되는 이색 거울대신에 Notch filter를 사용한다. 또한 이 광들을 시간적으로 일치시키기 위해서 펌프 광 경로에서 광학적 시간 지연 장비를 구성하여 사용한다. 시간적 공간적으로 잘 일치된 두 광이 대물렌즈(Nikon, NA=0.9, X100)를 통하여 샘플에 집속하여 CARS 신호를 발생시킨다. 전방으로 발생된 CARS 신호를 수집하는 또 다른 대물렌즈(Leica, NA=0.55, X40)를 사용하여 short pass filter를 사용하여 레이저의 두 광을 차단하고 CARS 신호만을 단색화 장치(ARC, spectra Pro-300i)로 보내며 ICCD 카메라로 신호를 얻는다.

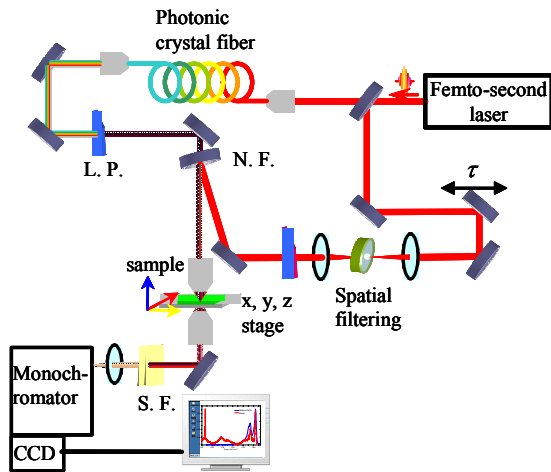


그림 1. Experimental setup of multiplex CARS microscopy for the measurement of the thin film thickness.

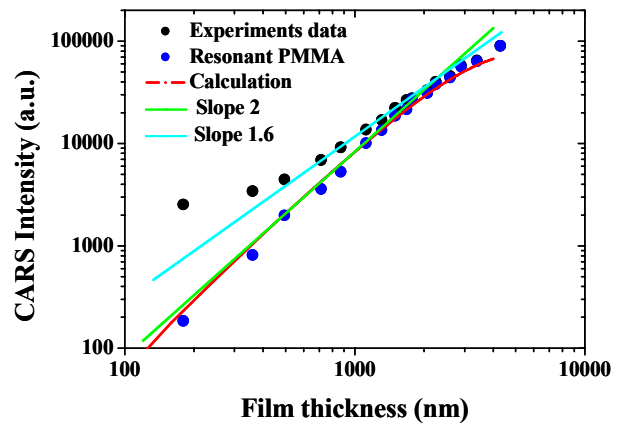


그림2. CARS intensity as a function of the thickness of the PMMA film.

샘플은 슬라이더 글라스 기판위에 PMMA를 스핀코팅을 반복적으로 하면 두께가 선형적으로 증가한다. 16개의 PMMA 박막 샘플을 만들어서 CARS 현미경 장비로 CARS 스펙트럼을 측정한다. 그림 2는 측정한 스펙트럼을 3차 감수율의 resonant와 nonresonant로 분리하여 샘플의 두께에 대한 CARS의 신호를 나타내었다. 그림 2에서 보면, 실험 데이터에서 resonant PMMA 만을 분리한 결과와 현미경 렌즈에 강력히 집속하였을 때 빔의 패턴의 계산과 CARS 신호가 발생하는 각각의 점의 합으로 계산하는 green's 함수를 이용한 계산 결과와 상당히 잘 일치하며, 거시적으로 계산한 두께의 제공에 비례하는 기울기 2와도 잘 일치함을 알 수 있다. 샘플의 두께는 180 nm에서 4300 nm로 사용하였으며, 두께의 측정이 100 nm이하까지 가능하다고 할 수 있다. 즉 펌프 빔의 반 파장보다도 짧은 영역에서도 측정을 할 수 있다는 것이다. 다중 CARS 현미경만이 3차 감수율의 두 개의 향으로 분리시켜서 정확한 샘플의 두께 측정이 가능하다. 또한 여기서는 한 가지 폴리머 샘플만을 사용하였지만, 두 가지 이상 다른 폴리머 샘플을 사용하여 각각의 두께 측정도 가능하다.

- 1, G. Hougham, G. Tesoro, and J. Shaw, "Synthesis and properties of highly fluorinated polyimides," *Macromolecules* 27, 3642-3649 (1994).
2. Andreas Zumbusch, Gary R. Holtom, and X. Sunney Xie, " Three-dimensional vibrational imaging by coherent Anti-stokes Raman scattering", *Physical Review Letters* 17, 4142-5 (1999).
3. Ji-Xin Cheng, A. Volkmer, and X. S. Xie, " Theoretical and experimental characterization of coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy" *J. Opt. Soc. Am. B* 19, 1363-1375 (2002).
4. Hideaki Kano and Hiro-o Hamaguchi, " Ultrabroadband multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy using a supercontinuum generated from a photonic crystal fiber", *Applied Physics Letters* 86, 121113-1-3 (2005).
- 5 A. C. Eckbreth, *Laser diagnostics for combustion temperature and species*, (Abacus Press, Prunbridge Wells, 1988).