(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0013768
(43) 공개일자 2017년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/65 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/65 (2013.01)
G01N 2201/06113 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0106882
(22) 출원일자 2015년07월28일
심사청구일자 2015년07월28일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
배성철
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

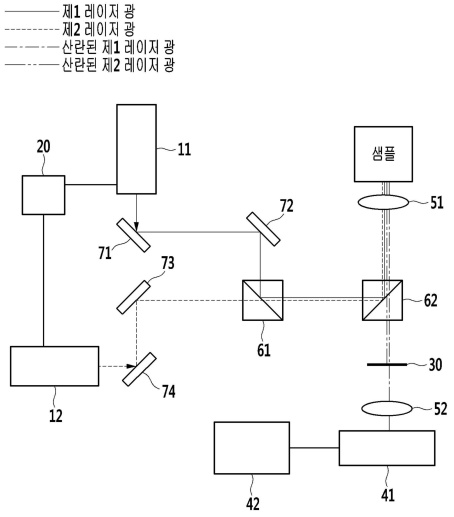
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **라만 센서 및 라만 분석 방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따른 라만 센서는 단일 파장의 제 1 레이저 광을 샘플에 조사하는 제 1 레이저(11), 제 1 레이저 광의 파장과의 차이가 ±3nm 내지 ±30nm인 파장을 갖는 제 2 레이저 광을 샘플에 조사하는 제 2 레이저(12), 제 1 레이저(11) 및 제 2 레이저(12)와 연결되며, 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 교차하여 샘플에 조사되도록 제 1 레이저(11) 및 제 2 레이저(12)를 제어하는 제어부(20), 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광의 경로에 설치되며, 제 1 레이저 광 또는 제 2 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위의 광을 통과시키고, 나머지 광을 차단하는 밴드 패스 필터(30), 및 밴드 패스 필터(30)를 통과한 광을 검출하는 광 검출기(41)를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 2201/068 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

단일 파장의 제 1 레이저 광을 샘플에 조사하는 제 1 레이저;

상기 제 1 레이저 광의 파장과의 차이가 ±3nm 내지 ±30nm인 파장을 갖는 제 2 레이저 광을 샘플에 조사하는 제 2 레이저;

상기 제 1 레이저 및 제 2 레이저와 연결되며, 상기 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 교차하여 샘플에 조사되도록 제 1 레이저 및 제 2 레이저를 제어하는 제어부;

상기 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 상기 샘플에 조사되어 산란된 광의 경로에 설치되며, 상기 제 1 레이저 광이 상기 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위의 광을 통과시키고, 나머지 광을 차단하는 밴드 패스 필터; 및

상기 밴드 패스 필터를 통과한 광을 검출하는 광 검출기;

를 포함하는 라만 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광 검출기로부터 검출된 광의 세기를 측정하는 락-인 증폭기를 더 포함하는 라만 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광의 파장 차이는 ±5nm 내지 ±10nm인 라만 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제 1 레이저 및 제 2 레이저에 연결된 레이저 온도 제어부를 더 포함하고, 상기 레이저 온도 제어부는 제 1 레이저 및 제 2 레이저의 온도의 차이를 ±10 내지 ±50 ℃로 설정하는 라만 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제 1 레이저 광의 파장은 200nm 내지 5000nm의 범위에서 선택되는 라만 센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제어부는 상기 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 100 내지 10000 Hz의 속도로 교차하여 샘플에 조사되도록 제 1 레이저 및 제 2 레이저를 제어하는 라만 센서.

청구항 7

단일 파장의 제 1 레이저 광 및 상기 제 1 레이저 광의 파장과의 차이가 ±3nm 내지 ±30nm인 파장을 갖는 제 2 레이저 광을 교차하여 샘플에 조사하는 단계;

상기 제 1 레이저 광이 상기 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위의 광을 통과시키고, 나머지 광을 차단하는 단계; 및

통과된 광을 분석하는 단계;

를 포함하는 라만 분석 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 통과된 광을 분석하는 단계는 상기 통과된 광 중 교차하여 나타나는 라만 신호의 유무를 통해 검출 목표 물질의 존재 유무를 판단하는 단계 및 상기 통과된 광 중 교차하여 나타나는 라만 신호의 세기를 통해 검출 목표 물질의 농도를 판단하는 단계를 포함하는 라만 분석 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광의 파장 차이는 ±5nm 내지 ±10nm인 라만 분석 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광은 동일한 종류의 레이저 광원으로부터 조사되며, 제 1 레이저 광의 광원 및 제 2 레이저 광의 광원의 온도 차이가 ±10 내지 50 ℃로 유지되는 라만 분석 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 제 1 레이저 광의 파장은 200nm 내지 5000nm의 범위에서 선택되는 라만 분석 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 100 내지 10000 Hz의 속도로 교차하여 샘플에 조사되는 라만 분석 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 라만 센서 및 라만 분석 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 라만 분광학은 분석화학부터 의료 공학 이미징까지 이르는 과학분야 전반에 유용하게 사용되는 도구이다.

[0003] 라만 분광학의 여러 장점에 불구하고 라만 분광학은 몇 가지 한계를 가지고 있다. 첫째, 라만신호가 형광신호보다 훨씬 작아서 검출하기 힘들다는 점, 둘째, 크고 비싼 분광기를 필요로 하기 때문에 전체 시스템이 비싸고 복잡해 질 수 있다는 점이다. 라만 신호 검출의 감도를 증폭 시키기 위한 반간섭성 라만 분광기 (CARS), 유도 라만 분광기(SRS) 공진라만 분광기(RR), 표면증폭 라만 분광기(SERS), 표면증폭 공진 라만 분광기(SERRS) 등등의 여러 방법 들이 시도 되어 왔다. 그러나 여전히 이러한 시스템들은 분광기(Spectrometer)가 필요하기 때문에 비싸며 복잡한 시스템 구성의 한계를 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 분광기가 필요 없는 실시간 라만 센서 및 라만 분석 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 실시예에 따른 라만 센서는 단일 파장의 제 1 레이저 광을 샘플에 조사하는 제 1 레이저, 제 1 레이저 광의 파장과의 차이가 ±3nm 내지 ±30nm인 파장을 갖는 제 2 레이저 광을 샘플에 조사하는 제 2 레이저, 제 1 레이저 및 제 2 레이저와 연결되며, 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 교차하여 샘플에 조사되도록 제 1 레이저 및 제 2 레이저를 제어하는 제어부, 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광의 경로에 설치되며, 제 1 레이저 광이 상기 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위의 광을 통과시키고, 나머지 광을 차단하는 밴드 패스 필터; 및 밴드 패스 필터를 통과한 광을 검출하는 광 검출기를 포함한다.

[0006] 라만 센서는 광 검출기로부터 검출된 광의 세기를 측정하는 락-인 증폭기를 더 포함할 수 있다.

[0007] 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광의 파장 차이는 ±5nm 내지 ±10nm일 수 있다.

[0008] 제 1 레이저 및 제 2 레이저에 연결된 레이저 온도 제어부를 더 포함하고, 레이저 온도 제어부는 제 1 레이저 및 제 2 레이저의 온도의 차이를 ±10 내지 ±50 ℃로 설정할 수 있다.

[0009] 제 1 레이저 광의 파장은 200nm 내지 5000nm의 범위에서 선택될 수 있다.

[0010] 제어부는 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 100 내지 10000 Hz의 속도로 교차하여 샘플에 조사되도록 제 1 레이저 및 제 2 레이저를 제어할 수 있다.

[0011] 밴드 패스 필터는 제 1 레이저 광이 상기 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위의 광을 통과시키고, 나머지 광을 차단할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 라만 분석 방법은 단일 파장의 제 1 레이저 광 및 제 1 레이저 광의 파장과의 차이가 ±3nm 내지 ±30nm인 파장을 갖는 제 2 레이저 광을 교차하여 샘플에 조사하는 단계, 제 1 레이저 광이 상기 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위의 광을 통과시키고, 나머지 광을 차단하는 단계, 및 통과된 광을 분석하는 단계를 포함한다.

[0013] 통과된 광을 분석하는 단계는 통과된 광 중 교차하여 나타나는 라만 신호의 유무를 통해 검출 목표 물질의 존재 유무를 판단하는 단계 및 상기 통과된 광 중 교차하여 나타나는 라만 신호의 세기를 통해 검출 목표 물질의 농도를 판단하는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광의 파장 차이는 ±5nm 내지 ±10nm가 될 수 있다.

[0015] 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광은 동일한 종류의 레이저 광원으로부터 조사되며, 제 1 레이저 광의 광원 및 제 2 레이저 광의 광원의 온도 차이가 ±10 내지 50 ℃로 유지될 수 있다.

[0016] 제 1 레이저 광의 파장은 200nm 내지 5000nm의 범위에서 선택될 수 있다.

[0017] 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 100 내지 10000 Hz의 속도로 교차하여 샘플에 조사될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 라만 센서 및 라만 분석 방법은 분광기가 필요하지 않고, 작고, 경제적이며, 실시간 신호를 감시할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 라만 센서 및 라만 분석 방법은 화학 물질의 구성 및 농도를 정확히 측정할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 라만 센서의 개략적인 도면이다.

도 2는 제 1 레이저 광을 이용한 에탄올 수용액 샘플로부터 산란되는 라만 광의 전체 스펙트럼을 표시한 그래프이다.

도 3은 제 2 레이저 광을 이용한 에탄올 수용액 샘플로부터 산란되는 라만 광의 전체 스펙트럼을 표시한 그래프이다.

도 4는 제 1 레이저 광과 제 2 레이저 광에 의한 에탄올 수용액 샘플로부터 산란되는 라만 광의 전체 스펙트럼

및 밴드 패스 필터를 통과하는 영역대를 표시한 그래프이다.

도 5는 에탄올 농도에 따른, 락-인 증폭기의 신호 세기를 측정하여 표시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.

[0022] 여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0023] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0024] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 라만 센서는 단일 파장의 제 1 레이저 광을 샘플에 조사하는 제 1 레이저(11), 제 1 레이저 광의 파장과의 차이가 ±3nm 내지 ±30nm인 파장을 갖는 제 2 레이저 광을 샘플에 조사하는 제 2 레이저(12), 제 1 레이저(11) 및 제 2 레이저(12)와 연결되며, 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 교차하여 샘플에 조사되도록 제 1 레이저(11) 및 제 2 레이저(12)를 제어하는 제어부(20), 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광의 경로에 설치되며, 제 1 레이저 광 또는 제 2 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위의 광을 통과시키고, 나머지 광을 차단하는 밴드 패스 필터(30), 및 밴드 패스 필터(30)를 통과한 광을 검출하는 광 검출기(41)를 포함한다.

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 라만 센서를 개략적으로 나타낸다. 도 1의 라만 센서는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다. 따라서 라만 센서를 다양하게 변형할 수 있다.

[0027] 제 1 레이저(11)는 단일 파장의 제 1 레이저 광을 샘플에 조사한다. 제 1 레이저(11)로부터 조사되는 단일 파장인 제 1 레이저 광의 파장은 분석 대상이 되는 샘플의 종류에 따라 달라질 수 있다. 구체적으로 제 1 레이저 광의 파장은 200nm 내지 5000nm의 범위에서 선택될 수 있다. 더욱 구체적으로 제 1 레이저 광의 파장은 600nm 내지 700nm의 범위에서 선택될 수 있다.

[0028] 도 1에 도시되어 있듯이, 제 1 레이저(11)로부터 조사된 제 1 레이저 광은 제 1 미러(71), 제 2 미러(72), 제 1 이색성 미러(Dichoic mirror, 61) 및 제 2 이색성 미러(62)를 통과해 제 1 비구면 렌즈(aspheric lens, 51)에 의해 집광되어, 샘플에 조사된다.

[0029] 제 2 레이저(12)는 제 1 레이저 광의 파장과의 차이가 ±3nm 내지 ±30nm인 파장을 갖는 제 2 레이저 광을 샘플에 조사한다. 구체적으로 제 2 레이저 광은 제 1 레이저 광의 파장과의 차이가 3nm 내지 30nm이거나, 또는 -3nm 내지 -30nm인 파장을 가질 수 있다. 제 1 레이저 광과 제 2 레이저 광 간의 파장 차이가 충분히 크지 않으면, 후술할 밴드 패스 필터(30)를 통과한 광에서 on/off 신호를 얻을 수 없는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 제 1 레이저 광과 제 2 레이저 광 간의 파장 차이가 너무 크면, 원하는 신호를 검출하기 힘든 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 전술한 범위로 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광의 파장 차이를 조절할 수 있다. 더욱 구체적으로 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광의 파장 차이는 ±5nm 내지 ±10nm가 될 수 있다.

[0030] 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광의 파장 차이를 ±3nm 내지 ±30nm로 유지하는 수단으로는 특별히 한정되지 아니한다. 구체적으로 제 1 레이저와 제 2 레이저를 639nm와 649nm의 파장이 다른 광원을 사용할 수 있다. 또는

동일한 종류의 광원을 사용하고, 제 1 레이저 및 제 2 레이저에 연결된 온도 제어부를 통해 제 1 레이저 및 제 2 레이저의 온도 차이를 ±10 내지 ±50 ℃로 유지하는 방법을 사용할 수 있다. 예컨데, 동일한 레이저 광원이라도 그 온도가 5℃ 인 경우, 파장이 639nm가 되나, 그 온도가 30℃인 경우, 파장이 649nm가 되어, 요구되는 파장 차이를 얻을 수 있다.

[0031] 도 1에 도시되어 있듯이, 제 2 레이저(12)로부터 조사된 제 2 레이저 광은 제 3 미러(73), 제 4 미러(74), 제 1 이색성 미러(61) 및 제 2 이색성 미러(62)를 통과해 제 1 비구면 렌즈(51)에 의해 집광되어, 샘플에 조사된다.

[0032] 제어부(20)는 제 1 레이저(11) 및 제 2 레이저(12)와 연결되어, 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 교차하여 샘플에 조사되도록 제 1 레이저(11) 및 제 2 레이저(12)를 제어한다. 여기서 교차하여 조사한다는 의미는 제 1 레이저(11)를 on하여 제 1 레이저 광을 조사 할 때, 제 2 레이저(12)를 off하여 제 2 레이저 광을 조사하지 않고, 제 1 레이저(11)를 off하여 제 1 레이저 광을 조사하지 않을 때, 제 2 레이저(12)를 on하여 제 2 레이저 광을 조사하는 것을 의미한다. 즉, 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광을 동시에 조사하지 않고, 번갈아 가며 1개의 레이저 광만을 조사하는 것을 의미한다.

[0033] 제어부(20)는 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 100 내지 10000 Hz의 속도로 교차하여 샘플에 조사하도록 제 1 레이저(11) 및 제 2 레이저(12)를 제어할 수 있다. 교차 속도가 너무 느린 경우, 외부의 낮은 주파수의 신호(예컨데, 형광등(60Hz))에 의한 노이즈가 발생할 수 있다. 교차 속도가 너무 빠른 경우, 레이저가 외부 변조 속도를 따라가지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 따라서 교차 속도를 전술한 범위로 조절할 수 있다. 구체적으로 제어부(20)는 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 500 내지 2000 Hz의 속도로 교차하여 샘플에 조사하도록 제 1 레이저(11) 및 제 2 레이저(12)를 제어할 수 있다.

[0034] 도 1에 도시되어 있듯이, 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광은 제 1 이색성 미러(61) 및 제 2 이색성 미러(62)를 통과해 제 1 비구면 렌즈(51)에 의해 집광되어, 샘플에 조사된다.

[0035] 제 1 이색성 미러(61)는 서로 다른 각도에서 조사되는 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광을 하나로 모아 샘플에 조사하도록 하는 역할을 한다. 일 예로 도 1에 도시되어 있듯이, 제 1 레이저 광을 90° 로 반사시키고, 제 2 레이저 광을 통과시켜, 제 1 레이저 광과 제 2 레이저 광의 광로를 한방향으로 모아 샘플에 조사되도록 할 수 있다.

[0036] 제 2 이색성 미러(62)에서는 제 1 이색성 미러(61)로부터 조사되는 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 광로와 샘플로부터 산란되는 광의 광로를 분리하여, 샘플로부터 산란되는 광이 후술하는 광 검출기(41)를 향하도록 조정할 수 있다. 일 예로 도 1에 도시되어 있듯이, 제 1 이색성 미러(61)로부터 조사되는 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광을 90° 로 반사시켜 샘플에 조사되도록 하고, 샘플로부터 산란되는 광을 통과시켜, 광 검출기(41)를 향하도록 할 수 있다.

[0037] 제 1 비구면 렌즈(51)는 제 1 레이저(11) 및 제 2 레이저(12)로부터 조사되는 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광을 집광하여 샘플에 조사하며, 샘플로부터 산란되는 광을 집광하여 광 검출기(41)로 조사되도록 한다.

[0038] 샘플에 조사된 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광은 샘플에 의해 산란되며, 라만 파장 이동을 보이게 된다. 산란 후 라만 신호의 파장이 변하는 정도는 물질 고유의 특성이기 때문에 다른 두 파장의 레이저 광을 샘플에 조사 했을 때, 각각 다른 파장의 라만 산란이 일어나게 된다. 예컨데, 샘플로서 에탄올 수용액을 사용한 경우, 약 38nm의 강한 라만 파장 이동을 보이며, 639nm의 파장을 갖는 레이저 광을 조사하면, 산란 후 677nm의 파장을 갖는 광을 발산하고, 649nm의 파장을 갖는 레이저 광을 조사하면, 산란 후 687nm의 파장을 갖는 광을 발산한다.

[0039] 샘플로부터 산란된 광은 제 1 비구면 렌즈(51)에 의해 집광되고, 제 2 이색성 미러(62)를 통해 밴드 패스 필터(30)에 조사된다.

[0040] 밴드 패스 필터(30)는 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광의 경로에 설치되며, 제 1 레이저 광 또는 제 2 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위의 광을 통과시키고, 나머지 광을 차단한다.

[0041] 밴드 패스 필터(30)를 통해 형광 신호 등 노이즈로부터 특정 주파수로 변조되는 라만 신호만을 추출하여 증폭시킴으로써, 특정 물질의 유무 및 그 농도를 분석할 수 있게 된다. 구체적으로 제 1 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장 및 그 부근의 파장을 통과시키고, 제 2 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광으로부터 형광 신호 등 노이즈 신호를 통과시키게 된다. 이 때, 목적하는 라만 신호는 특정 주파수로 변조되나, 형광 신호 등 노이즈는 특정 주파수로 변조되지 아니하고, 일정하게 유지된다. 결국, 특정 주파수로 변조

되는 신호를 라만 신호로 추출할 수 있게 된다. 반대로 제 2 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장 및 그 부근의 파장을 통과시키고, 제 1 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광으로부터 형광 신호 등 노이즈 신호를 얻어, 특정 주파수로 변조되는 라만 신호만을 얻는 것도 가능하다. 이러한 과정을 통해, 노이즈의 영향을 줄여, 신호 대 노이즈 비율이 상승된 신호를 얻을 수 있고, 분석의 정확도를 향상시킬 수 있다.

[0042] 밴드 패스 필터(30)가 통과시키는 광의 파장 범위는 측정하고자 하는 샘플의 종류에 따라 미리 정해질 수 있다. 즉, 측정하고자 하는 샘플의 종류에 따라 라만 산란에 의해 피크를 나타내는 파장은 이미 알려져 있으며, 이 피크를 나타내는 파장을 중심으로 하여, 일정 범위의 파장 범위만을 통과시키고, 나머지 광은 차단한다. 통과시키는 파장의 범위는 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위가 될 수 있다. 파장의 범위가 너무 좁은 경우, 피크가 포함되지 않을 수 있으며, 파장의 범위가 너무 넓은 경우, 샘플 내에 포함된 검출 대상 물질 외에 다른 물질의 라만 신호가 밴드 패스 필터(30)를 통과함으로써 샘플을 분석하기 힘든 문제점이 발생할 수 있다. 따라서, 밴드 패스 필터(30)가 통과시키는 파장의 범위를 전술한 범위로 조절할 수 있다.

[0043] 예컨데, 샘플이 에탄올 수용액인 경우, 649nm의 파장을 갖는 레이저 광을 조사할 때, 샘플에 의해 산란된 광은 687nm 파장 부근에서 피크가 발생하게 된다. 반면, 639nm의 파장을 갖는 레이저 광을 조사할 때, 샘플에 의해 산란된 광이 677nm 부근에서 피크를 발생하고, 687nm 부근에서는 형광 신호 등 노이즈만이 나타나게 된다. 649nm의 파장을 갖는 레이저 광과 639nm의 파장을 갖는 레이저 광을 1000Hz의 속도로 교차하여 통과시고, 밴드 패스 필터(30)는 675nm에서 차이가 10nm 이내인 파장 범위, 즉, 665nm 내지 685nm의 파장 범위의 광만을 통과시키고 나머지 광을 차단한다고 하면, 1000Hz의 속도로 목적하는 라만 신호가 통과되고, 나머지 형광 신호 등 노이즈는 특정 주파수로 변조되지 않고 통과되어, 목적하는 라만 신호를 추출할 수 있게 된다.

[0044] 도 2는 639nm의 파장을 갖는 레이저 광을 조사할 때, 에탄올 수용액 샘플로부터 산란되는 광의 전체 스펙트럼이다. 677nm 부근에서 피크가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 3은 649nm의 파장을 갖는 레이저 광을 조사할 때, 에탄올 수용액 샘플로부터 산란되는 광의 전체 스펙트럼이다. 687nm 부근에서 피크가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 도 4에서 나타나듯이, 서로 다른 파장을 갖는 두 레이저 광을 특정 주파수로 교차하여 통과시키고, 밴드 패스 필터(BPF)를 통해 665nm 내지 685nm 영역의 광만을 통과시킴으로써, 광 검출기(41)에서는 신호 대 노이즈 비율이 상승된 신호를 얻을 수 있다.

[0045] 이처럼, 밴드 패스 필터(30)는 샘플로부터 산란되는 광 중에서 피크를 나타내는 신호와 피크가 아닌 신호를 특정 주파수로 교차하여 통과시키며, 광 검출기(41)에서는 신호 대 노이즈 비율이 상승된 신호를 얻을 수 있다.

[0046] 밴드 패스 필터(30)를 통과한 광은 제 2 비구면 렌즈(52)를 통해 집광되어, 광 검출기(41)에 조사된다.

[0047] 광 검출기(41)에서는 제 1 레이저 광으로부터 샘플에 산란되어 밴드 패스 필터(30)를 통과한 광과 제 2 레이저 광으로부터 샘플에 산란되어 밴드 패스 필터(30)를 통과한 광을 비교하여, 특정 파장에서 라만 신호가 존재하는지 여부를 판단한다.

[0048] 예컨데, 제 1 레이저 광으로부터 샘플에 산란되어 밴드 패스 필터(30)를 통과한 광과 제 2 레이저 광으로부터 샘플에 산란되어 밴드 패스 필터(30)를 통과한 광에서 특정 주파수로 변조되는 라만 신호가 존재하지 않는다면 샘플 내에 검출 목표 물질이 존재하지 않는 것으로 분석한다. 제 1 레이저 광으로부터 샘플에 산란되어 밴드 패스 필터(30)를 통과한 광과 제 2 레이저 광으로부터 샘플에 산란되어 밴드 패스 필터(30)를 통과한 광에서 특정 주파수로 변조되는 라만 신호가 존재한다면, 광 검출기(41)에서는 특정 주파수로 변조되는 라만 신호를 검출하여, 샘플 내에 검출 목표 물질이 존재하는 것으로 분석한다. 특정 주파수로 변조되는 라만 신호를 추출하지 않고, 광 검출기(41)를 이용해 물질의 존재 여부를 분석할 경우, 라만 산란의 신호가 약하여 물질의 존재 여부를 정확하게 분석할 수 없다.

[0049] 광 검출기(41)에서 검출된 광 신호는 락-인 증폭기(42)에서 증폭될 수 있다. 락-인 증폭기(42)에서는 특정 주파수로 변조되는 라만 신호만을 증폭시켜, 샘플 내에 검출 목표 물질의 농도를 분석할 수 있다. 샘플 내에 존재하는 검출 목표 물질의 농도가 높아질수록 락-인 증폭기(42)에서 증폭되는 신호도 정비례하여 높아지므로, 샘플 내에 존재하는 검출 목표 물질의 농도를 분석할 수 있다. 특정 주파수로 변조되는 라만 신호를 증폭 시키지 않고, 락-인폭기(42)를 이용해 농도를 분석할 경우, 노이즈로 인하여 그 농도를 정확하게 분석할 수 없다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 라만 분석 방법은 단일 파장의 제 1 레이저 광 및 제 1 레이저 광의 파장과의 차이가 ±3nm 내지 ±30nm인 파장을 갖는 제 2 레이저 광을 교차하여 샘플에 조사하는 단계(S10), 제 1 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위의 광을

통과시키고, 나머지 광을 차단하는 단계(S20); 및 통과된 광을 분석하는 단계(S30)을 포함한다.

[0051] 먼저, 단계(S10)에서는 단일 파장의 제 1 레이저 광 및 제 1 레이저 광의 파장과의 차이가 ±3nm 내지 ±30nm인 파장을 갖는 제 2 레이저 광을 교차하여 샘플에 조사한다.

[0052] 단일 파장인 제 1 레이저 광의 파장은 특별히 제안되지 아니한다. 구체적으로 제 1 레이저 광의 파장은 200nm 내지 5000nm의 범위에서 선택될 수 있다. 더욱 구체적으로 제 1 레이저 광의 파장은 600nm 내지 700nm의 범위에서 선택될 수 있다.

[0053] 제 2 레이저 광은 제 1 레이저 광의 파장과의 차이가 3nm 내지 30nm이거나, 또는 -3nm 내지 -30nm인 파장을 가질 수 있다. 제 1 레이저 광과 제 2 레이저 광 간의 파장 차이가 충분히 크지 않으면, 후술할 밴드 패스 필터(30)를 통과한 광에서 on/off 신호를 얻을 수 없는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 제 1 레이저 광과 제 2 레이저 광 간의 파장 차이가 너무 크면, 파장의 범위가 너무 넓은 경우, 샘플 내에 존재하는 검출 대상 물질이 아닌 다른 물질의 라만 신호가 밴드 패스 필터(30)를 통과함으로써 샘플을 분석하기 힘든 문제점이 있다. 따라서, 전술한 범위로 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광의 파장 차이를 조절할 수 있다. 더욱 구체적으로 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광의 파장 차이는 ±5nm 내지 ±10nm가 될 수 있다.

[0054] 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광의 파장 차이를 ±3nm 내지 ±30nm로 유지하는 수단으로는 특별히 한정되지 아니한다. 구체적으로 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광은 다른 파장을 가진 광원으로부터 조사될 수 있다. 또는, 동일한 종류의 레이저 광원으로부터 조사되며, 제 1 레이저 광의 광원 및 제 2 레이저 광의 광원의 온도 차이를 ±10 내지 50 ℃로 유지하는 방법을 사용할 수 있다. 예컨데, 동일한 레이저 광원이라도 그 온도가 5℃ 인 경우, 파장이 639nm가 되나, 그 온도가 30℃인 경우, 파장이 649nm가 되어, 요구되는 파장 차이를 얻을 수 있다.

[0055] 단계(S10)에서 교차하여 조사한다는 의미는 제 1 레이저 광을 조사할 때, 제 2 레이저 광을 조사하지 않고, 제 2 레이저 광을 조사할 때, 제 1 레이저 광을 조사하지 않는 것을 의미한다. 즉, 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광을 동시에 조사하지 않고, 번갈아 가며 1개의 레이저 광만을 조사하는 것을 의미한다.

[0056] 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 100 내지 10000 Hz의 속도로 교차하여 샘플에 조사될 수 있다. 교차 속도가 너무 느린 경우, 노이즈를 없애기 어려운 문제가 발생할 수 있다. 교차 속도가 너무 빠른 경우, 교차 속도가 너무 빠른 경우, 레이저가 외부 변조 속도를 따라가지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 구체적으로, 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광이 500 내지 2000 Hz의 속도로 교차하여 샘플에 조사될 수 있다.

[0057] 샘플에 조사된 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광은 샘플에 의해 산란되며, 라만 파장 이동을 보이게 된다. 산란 후 라만 신호의 파장이 변하는 정도는 물질 고유의 특성이기 때문에 다른 두 파장의 레이저 광을 샘플에 조사 했을 때, 각각 다른 파장의 라만 산란이 일어나게 된다. 예컨데, 샘플로서 에탄올 수용액을 사용한 경우, 약 38nm의 강한 라만 파장 이동을 보이며, 639nm의 파장을 갖는 레이저 광을 조사하면, 산란 후 677nm의 파장을 갖는 광을 발산하고, 649nm의 파장을 갖는 레이저 광을 조사하면, 산란 후 687nm의 파장을 갖는 광을 발산한다.

[0058] 단계(S20)에서는 제 1 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위의 광을 통과시키고, 나머지 광을 차단한다.

[0059] 단계(S20)을 통해 제 1 레이저 광이 샘플에 조사되어 산란된 광 중 피크를 나타내는 파장 및 그 부근 범위의 파장을 통과 시키고, 그 밖의 나머지 광을 차단함으로써, 형광 신호 등 노이즈를 제거하고 특정 주파수로 변조되는 라만 신호만을 증폭시킴으로써, 특정 물질의 유무 및 그 농도를 분석할 수 있게 된다. 구체적으로 제 1 레이저와 제 2 레이저의 광이 특정 주파수로 샘플에 교차하며 조사되어 산란된 광 중 목적하는 라만 신호의 피크의 파장 및 그 부근의 파장만을 통과시고, 다른 레이저에 의한 라만 신호는 밴드 패스 필터(30)로 차단 함으로써 특정 주파수로 on/off하며 변조되는 라만 신호를 얻는다. 그 라만 신호만을 추출하여 락-인 증폭기로 증폭 시킴으로써 샘플 내의 검출 목표 물질에 대한 농도 정보를 얻을 수 있게 된다. 단계(S20)에서 통과시키는 광의 파장 범위는 측정하고자 하는 샘플의 종류에 따라 미리 정해질 수 있다. 즉, 측정하고자 하는 샘플의 종류에 따라 라만 산란에 의해 피크를 나타내는 파장은 이미 알려져 있으며, 이 피크를 나타내는 파장을 중심으로 하여, 일정 범위의 파장 범위만을 통과시키고, 나머지 광은 차단한다. 통과시키는 파장의 범위는 피크를 나타내는 파장과의 차이가 ±0.1nm 내지 ±10nm 이내인 파장 범위가 될 수 있으며, 파장의 범위가 너무 좁은 경우, 피크가 포함되지 않을 수 있으며, 파장의 범위가 너무 넓은 경우, 형광 신호 등 노이즈를 검출하기 어려운 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 단계(S20)에서 통과시키는 파장의 범위를 전술한 범위로 조절할 수 있다.

[0060] 예컨데, 샘플이 에탄올 수용액인 경우, 639nm의 파장을 갖는 레이저 광을 조사할 때, 샘플에 의해 산란된 광은

677nm 파장 부근에서 피크가 발생하게 된다. 반면, 649nm의 파장을 갖는 레이저 광을 조사할 때, 샘플에 의해 산란된 광이 687nm 부근에서 피크를 발생하고, 675nm 부근에서는 형광 신호 등 노이즈만이 나타나게 된다. 649nm의 파장을 갖는 레이저 광과 639nm의 파장을 갖는 레이저 광을 1000Hz의 속도로 교차하여 통과시고, 밴드 패스 필터(30)는 675nm에서 차이가 10nm 이내인 파장 범위, 즉, 665nm 내지 685nm의 파장 범위의 광만을 통과시키고 나머지 광을 차단한다고 하면, 1000Hz의 속도로 목적하는 라만 신호가 통과되고, 나머지 형광 신호 등 노이즈는 특정 주파수로 변조되지 않고 통과되어, 목적하는 라만 신호를 추출할 수 있게 된다.

[0061] 이처럼, 단계(S20)에서는 샘플로부터 산란되는 광 중에서 피크를 나타내는 신호와 피크가 아닌 신호를 특정 주파수로 교차하여 통과시키며, 후술할 단계(S30)에서 특정 주파수로 변조된 라만 신호를 추출할 수 있게 된다.

[0062] 단계(S30)에서는 통과된 광을 분석한다. 단계(S30)은 단계(S20)에서 통과된 광 중 특정 주파수로 변조된 라만 신호의 유무를 통해 검출 목표 물질의 존재 유무를 판단하는 단계 및 단계(S20)에서 통과된 광 중 특정 주파수로 변조된 라만 신호의 세기를 통해 물질의 농도를 판단하는 단계를 포함한다.

[0063] 구체적으로, 단계(S30)은 단계(S20)에서 통과된 광 중 특정 주파수로 변조된 라만 신호의 유무를 통해 검출 목표 물질의 존재 유무를 판단할 수 있다.

[0064] 예컨데, 제 1 레이저 광으로부터 샘플에 산란되어 단계(S20)를 통과한 광과 제 2 레이저 광으로부터 샘플에 산란되어 단계(S20)를 통과한 광에서 특정 주파수로 변조되는 라만 신호가 존재하지 않는다면 샘플 내에 검출 목표 물질이 존재하지 않는 것으로 분석한다. 제 1 레이저 광으로부터 샘플에 산란되어 단계(S20)를 통과한 광과 제 2 레이저 광으로부터 샘플에 산란되어 단계(S20)를 통과한 광에서 특정 주파수로 변조되는 라만 신호가 존재한다면, 단계(S30)에서는 이를 검출하여, 샘플 내에 검출 목표 물질이 존재하는 것으로 분석한다. 본 발명의 일 실시예와는 다르게 단계(S10) 및 단계(S20)를 통해 특정 주파수로 변조되는 라만 신호를 추출하지 않고, 단계(S30)에서 물질의 존재 여부를 분석할 경우, 노이즈로 인하여 물질의 존재 여부를 정확하게 분석할 수 없다.

[0065] 단계(S30)에서는 단계(S20)에서 통과된 광 중 특정 주파수로 변조되는 라만 신호의 세기를 통해 물질의 농도를 판단하는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 특정 주파수로 변조되는 라만 신호만을 증폭시켜, 샘플 내에 검출 목표 물질의 농도를 분석할 수 있다. 샘플 내에 존재하는 검출 목표 물질의 농도가 높아질수록 특정 주파수로 변조되는 라만 신호의 세기도 정비례하여 높아지므로, 샘플 내에 존재하는 검출 목표 물질의 농도를 분석할 수 있다. 본 발명의 일 실시예와는 다르게 단계(S10) 및 단계(S20)를 통해 특정 주파수로 변조되는 라만 신호를 추출하지 않고, 검출되는 특정 파장을 이용해 농도를 분석할 경우, 노이즈로 인하여 그 농도를 정확하게 분석할 수 없다.

[0066] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0067] **실시예**

[0068] 샘플로서 농도 1중량%, 2중량%, 5중량%, 10중량%, 50중량%, 94중량%의 에탄올 수용액을 각각 준비하였다. 제 1 레이저 광으로서, 639nm 파장을 갖는 레이저 광을 준비하고, 제 2 레이저 광으로서, 649nm 파장을 갖는 레이저 광을 준비하였다. 제 1 레이저 광 및 제 2 레이저 광은 LabVIEW 프로그램을 통해 교차 속도(진동수)가 1kHz가 되도록 설정하였다. 밴드 패스 필터는 665nm 내지 685nm 파장 범위의 광만을 통과시키는 밴드 패스 필터를 준비하였다.

[0069] 도 1의 형태로 레이저, 미러, 이색성 미러, 비구면 거울, 밴드 패스 필터, 광 검출기 및 락-인 증폭기를 설치하고, 농도 1중량%, 2중량%, 5중량%, 10중량%, 50중량%, 94중량%의 에탄올 수용액을 분석하여, 다양한 농도의 에탄올 수용액으로부터 1kHz로 변조되는 라만 신호을 얻어, 락-인 증폭기의 신호 세기를 측정하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0070] 도 5에 나타나듯이, 에탄올의 농도에 정비례하여, 락-인 증폭기의 신호 세기도 증가함을 확인할 수 있다. 실시예에서는 에탄올 수용액의 농도를 측정하였으나, 적절한 레이저 광 및 적절한 밴드 패스 필터를 선택하여 사용한다면 다양한 물질들의 생성, 농도변화를 모니터링 할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0071] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

[0072] 11 : 제 1 레이저 12 : 제 2 레이저

20 : 제어부 30 : 밴드 패스 필터

41 : 광 검출부 42 : 락-인 증폭기

51 : 제 1 비구면 렌즈 52 : 제 2 비구면 렌즈

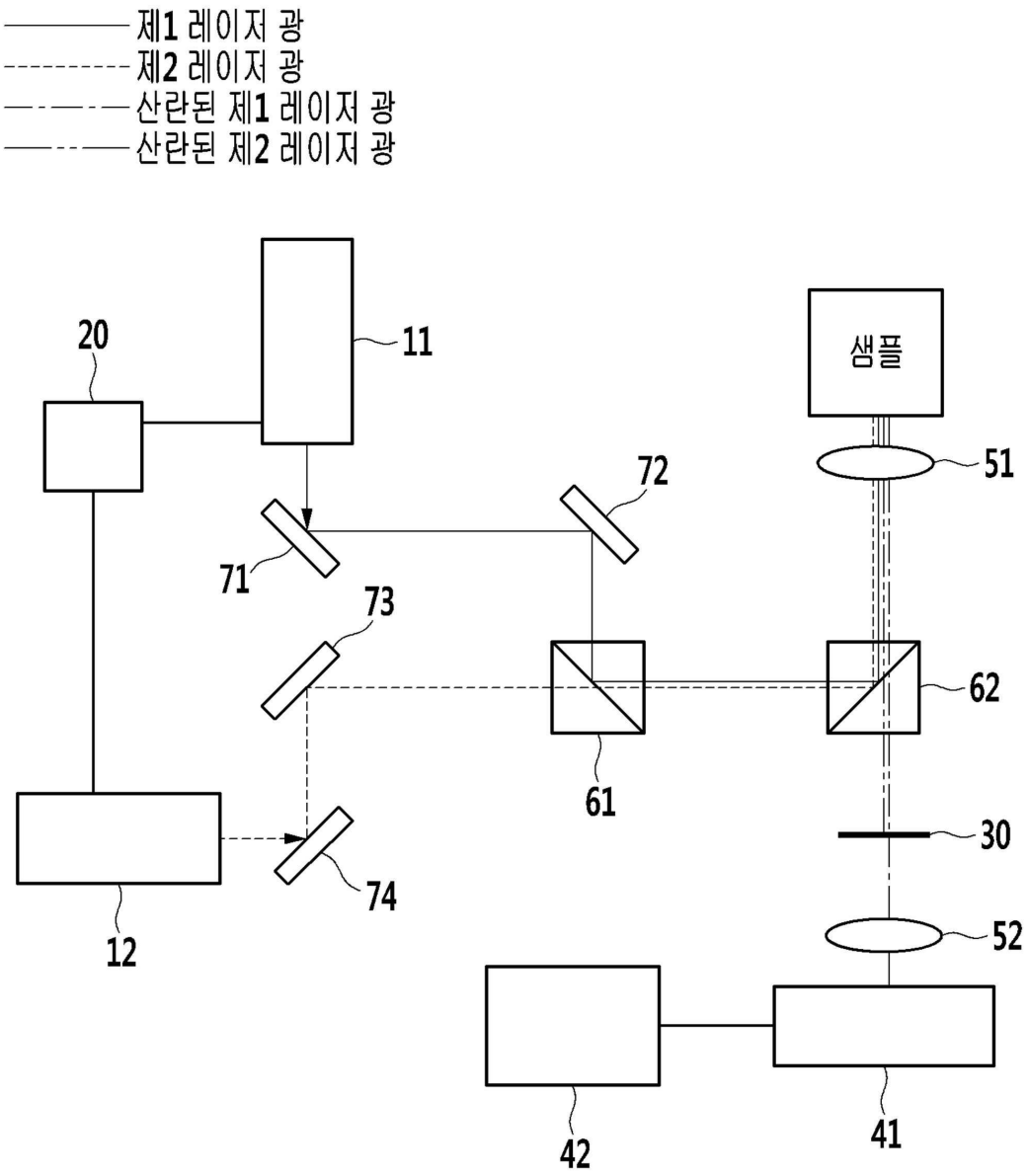
61 : 제 1 이색성 미러 62 : 제 2 이색성 미러

71 : 제 1 미러 72 : 제 2 미러

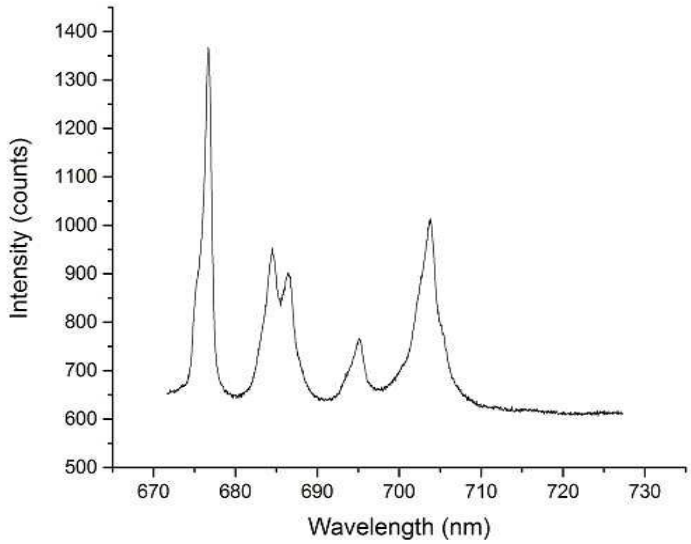
73 : 제 3 미러 74 : 제 4 미러

도면

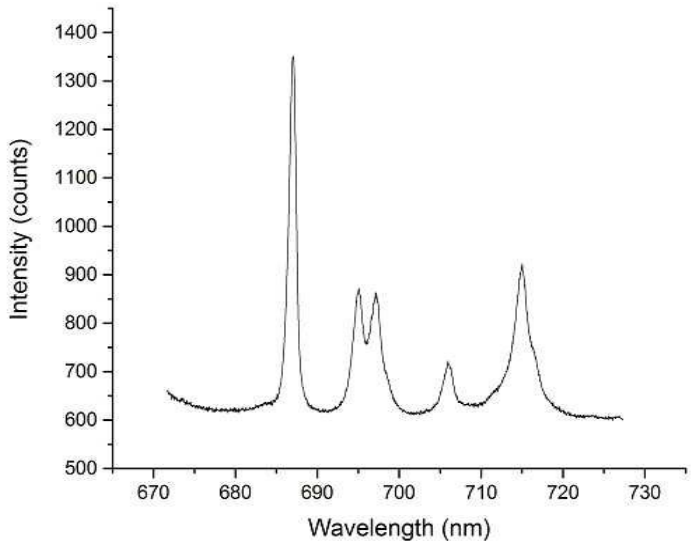
도면1



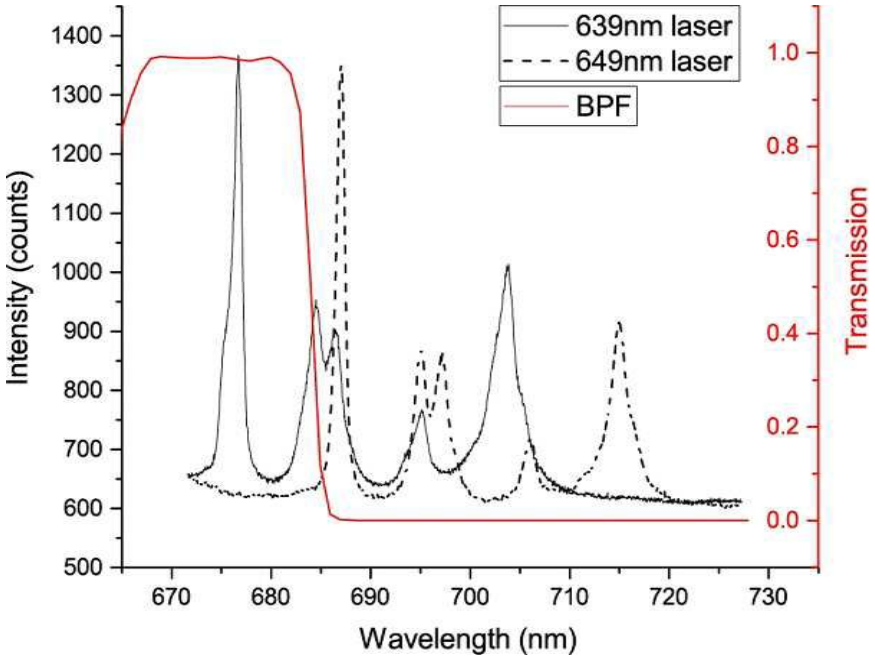
도면2


Intensity (counts)
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
670
680
690
700
710
720
730
Wavelength (nm)

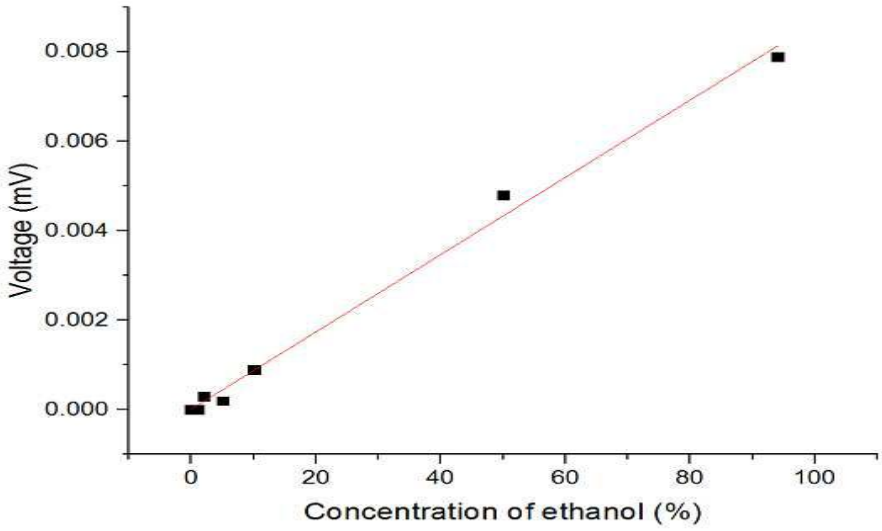
도면3


Intensity (counts)
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
670
680
690
700
710
720
730
Wavelength (nm)

도면4


639nm laser
649nm laser
BPF
Intensity (counts)
Transmission
Wavelength (nm)
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
670
680
690
700
710
720
730

도면5


Voltage (mV)
Concentration of ethanol (%)
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
0
20
40
60
80
100