

Pyrromethene 597 고체 색소 레이저의 제작 및 출력 특성

이희철*[†] · 김용평

경희대학교 전자·정보학부/레이저공학연구소
Ⓣ 449-701 경기도 용인시 기흥읍 서천리 1

*(주) 맥스 엔지니어링
Ⓣ 411-722 경기도 고양시 일산구 백석동 일산 테크노타운 421호

(2004년 8월 4일 받음, 2005년 4월 11일 수정본 받음)

PMMA에 pyrromethene 597(PM597) 색소를 주입하여 고체 색소를 제작한 후 그 레이저 출력특성을 분석하였다. 펌핑 광원으로 Q-스위치 Nd : YAG 레이저의 제 2 고조파를 사용하여 발진 중심파장 585 nm에서 최대 광 변환효율 76%를 얻었다. 광안정성을 증가시키기 위해 단일항 에너지 상태의 산소 제거제인 DABCO(1,4-diazabicyclo [2,2,2]octane)를 주입하여 반복율 4 Hz, 출력에너지 250 mJ, 100,000번 이상의 펄스 출력을 얻었다.

주제어 : dye, solid state dye, dye laser, Pyrromethene 597.

I. 머리말

고체 색소 레이저의 최초의 발진 시도는 1967년 B.H. Soffer와 B. B. McFarland에 의해서 이루어졌다. 이들은 PMMA (poly-methylmethacrylate)에 Rhodamine 6G 색소를 주입하여 고체색소를 제작하였다. 1968년 O. G. Peterson과 B. B. Snavely는 봉 형태로 고체 색소를 제작한 후 섬광등으로 펌핑하여 레이저를 발진시켰는데, 액체의 경우에 비하여 삼중항 에너지 상태의 소광(quenching) 현상이 감소함을 발견하였다.^[1] 그 후 여러 고분자 임자물질(host material)을 이용하여 에너지 변환효율 및 광손상 문턱값(damage threshold)에 관한 연구들이 활발히 진행되어 왔다. 1980년대까지는 주로 xanthene 계열의 색소(rhodamine 6G, rhodamine B)들을 이용한 연구가 진행되어 오다, 1992년 Hermes를 선두로 하여 높은 양자효율과 광 안정성을 갖는 pyrromethene 계열의 색소를 이용한 연구가, 최근 까지 활발히 진행되고 있다. 이는 색소 레이저가 분광학, 광화학(photochemistry), 광물리(photo-physics), 대기분석, 의료분야 등 많은 응용분야를 갖고 있기 때문이다. 더욱이 고체 색소 레이저는 Nd :YAG 레이저의 제 2 및 3 고조파를 펌핑원으로 하여 간단하고 효율적이며 적은 유지비로 넓은 파장가변 영역을 제공한다.^{[2][3]}

585 nm에 중심파장을 갖는 pyrromethene 597(PM597) 색소는 피부 임상학적으로 하늘색의 문신을 제거 하는데 유용한 레이저 매질이나 국내외적으로 이에 대한 연구가 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 높은 광안정성(photostabi-

lity)과 광 변환효율을 갖는 소형의 고출력 고체 색소 레이저의 제작을 추구하여 출력에너지 250 mJ, 동작 반복율 4 Hz, 수명 100,000번 이상의 펄스 형태로 동작하는 고체 색소를 제작하여 그 특성을 분석하였다.

II. 고체색소의 제작 및 레이저 출력특성

2.1. 고체 색소의 제작

본 연구에서는 PMMA를 임자 물질로 하고 PM597을 색소로 하여 고체 색소를 제작하였다. 높은 광 변환효율을 갖는 rhodamine 계열의 색소를 사용하지 않고 pyrromethene 계열의 색소를 사용하는 이유는 rhodamine 6G의 경우 에틸알코올에 용해 시켜야 하는데, 이는 고체화 과정에서 균일도를 저하시키고,^[3] PM 597이 rhodamine 11B보다 20배나 높은 광안정성(photostability)을 갖고 있기 때문이다.^[4]

Boyer가 합성한 pyrromethene 계열의 레이저 색소들은 녹, 황, 적색 영역에서 강한 흡수와 형광영역을 갖고 있다.^[5] 이 색소들은 높은 양자효율을 갖고 있으며 단일항 에너지 상태가 바닥상태로 전이하지 않고 삼중항 에너지 상태로 천이하는 계간교차(intersystem crossing) 현상이 적다. 또한 삼중항 에너지 상태의 흡수계수가 낮기 때문에 광 저하현상(photodegradation) 및 광안정성 특성이 좋다. 실제로 삼중항 에너지 상태의 흡수계수의 경우 rhodamine 계열의 색소들 보다 약 15배 정도 작다.^[5] MMA에 중합반응을 일으키기 위하여 자유 라디칼 개시제(initiator)로는 AIBN(2,2'-azobis(isobutyronitrile))를 사용하였고, PM597은 에틸알코올에 녹인 후 개시제를 첨가한 MMA와 혼합하였다. 용액들은 여과하지 않은

[†] E-mail: hclee@maxltd.com

것과 여과한 것의 광손상값을 비교하였으며, 광안정성을 증가시키기 위한 첨가제 역시 사용한 것과 사용하지 않은 것 및 색소혼합에 대한 광안정성 변화를 조사하였다.

pyrrromethene 계열의 색소의 경우 광안정성의 변화는 농도에 거의 의존하지 않는다.^[3] 따라서 585 nm의 발진 중심파장을 얻기 위해 1×10^{-4} mole의 농도를 사용하였다. MMA와 색소가 혼합된 용액은 항온수조를 이용하여 고체화 하였다. 고체화는 다음과 같은 과정을 통해 이루어졌다. ① 43℃에서 중합반응을 발생시켜 4시간 유지한다. ② 45℃로 온도를 상승시켜 3시간 유지한다. ③ 43℃로 온도를 다시 낮추어 고체화를 유도하고 8시간 유지한다. ④ 70℃에서 2시간 동안 고온으로 열처리 한다. 경화된 색소는 지름 25 mm에 길이 15 mm, 20 mm 및 25 mm의 봉 형태로 가공하였으며 양면은 $\lambda/4$ 광학연마를 하였다.

2.2. 실험장치 및 실험결과

본 실험에 사용된 공진기의 구성은 그림 1과 같다. 펄핑 광원으로는 Q-스위치 Nd : YAG 레이저(맥스 엔지니어링, Spectra-VRMK)의 제 2고조파 532 nm를 이용하였다. 펄핑 빔의 공간형태는 top-hat 형상이며 펄스폭은 7~8 ns이다. 펄핑 빔의 직경은 적당한 펄핑 밀도를 갖게 하기 위하여 볼록, 오목 렌즈를 사용하여 8 mm로 줄여 사용하였다. 전반사 거울은 532 nm에서 91% 투과율과 580 nm~660 nm 파장영역에서 높은 반사율을 가지며, 특히 585 nm와 650 nm에서는 99%의 반사율을 갖는다. 출력거울은 코팅하지 않은 용융석영의 Fresnel 반사와 30%, 40%, 50%의 투과율로 코팅한 거울을 이용하였다. 필터는 532 nm를 99% 이상 반사하고, 585 nm~660 nm에서는 부반사 특성을 가지고 있고, 특히 585 nm에서는 96%의 투과율, 650 nm에서는 99%의 투과특성을 갖는다.

고체색소와 공진기 거울들 사이에는 두께 0.5 mm의 테프론 링을 삽입하였다. 총 실험장치의 길이는 25 mm의 색소를 사용하는 경우 약 10 cm이다.

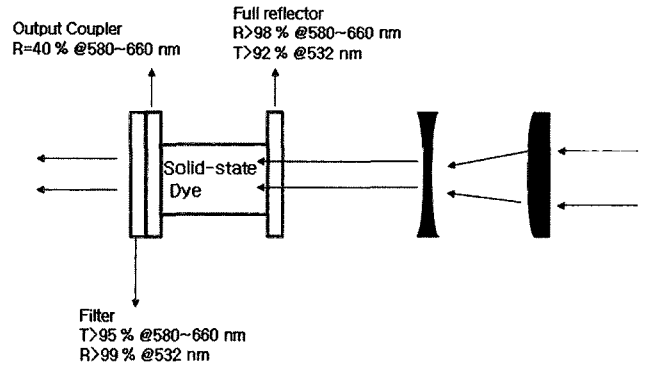


그림 1. 실험 장치도

색소를 주입하지 않은 상태에서 두 개의 PMMA를 제작하여 각각에 0.8 J/cm²의 fluence를 갖는 532 nm를 600번 조사한 결과 모두 다 내부에서의 파괴를 쉽게 발견할 수 있었다. PMMA를 제작할 때 개시제와 함께 에틸알코올을 추가하면 손상값이 증가하며 이를 MPMMA(modified PMMA)라 부른다.^[6] 일반적으로 추가되는 에틸알코올의 양은 MMA의 10%가 제일 적합한 것으로 알려져 있다.^[6] 따라서 레이저에 의한 손상값을 높이기 위하여 MPMMA를 제작하였다. 표 1은 PM 597이 주입된 두 개의 MPMMA 표본으로 측정된 손상값을 나타내며, 표 2는 PM597을 MMA 용액과 혼합한 후 0.2 μm 필터로 여과한 후 경화시킨 한 개의 MPMMA의 손상값이다. 표 1과 2에서 알 수 있듯이 여과한 고체 색소의 경우 제작할 때 유입되는 각종 불순물들이 제거되므로 손상값이 높아짐을 알 수 있다.^[6] 따라서 본 실험에 사용된 고체색소의 경우 여과한 후 제작하였다.

그림 2와 3은 각각 PM597 고체색소의 출력 스펙트럼과 펄스폭 측정결과를 보여 준다. 색소농도가 1×10^{-4} mole일 때 레이저 발진의 중심파장, 스펙트럼 반치폭 및 펄스폭은 각각 585 nm, 10 nm 및 약 7 ns이었다.

표 1. 여과하지 않은 PM597이 주입된 고체색소의 측정 손상값

diameter (mm)	Fluence (J/cm ²)	GW/cm ²	single shot	multi-shot
2	9.5493	1.19366	sample 1 & sample 2 : surface+bulk damage	-
3	4.24413	0.53052	No damage	# 0.71 Hz, >10 shots sample 1 : surface damage sample 2 : surface + bulk damage
4	2.38732	0.29842	No damage	# 2.28 Hz, >600 shots sample 1 & sample 2 : surface damage
6	1.06103	0.13263	No damage	# 2.28 Hz, >1200 shots No damage. # 4.07 Hz, >600 shots sample 1 & sample 2 : weak thermal deformation of surface

표 2. 0.2 mm 여과기로 여과한 PM597이 주입된 고체색소의 측정 손상값

diameter (mm)	Fluence (J/cm ²)	GW/cm ²	single shot	multi-shot
2	15.3	2.55	surface damage	-
2	12.1	2	No damage	0.71 Hz, > 5 shots weak surface damage
5	1.94	0.323	No damage	4.07 Hz, > 600 shots No damage

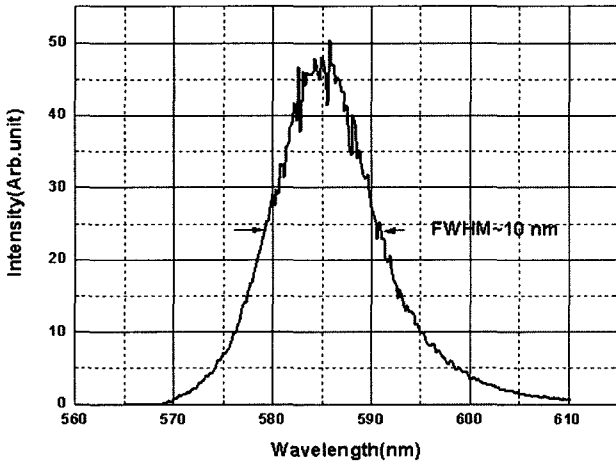


그림 2. PM597 고체색소 레이저의 스펙트럼.

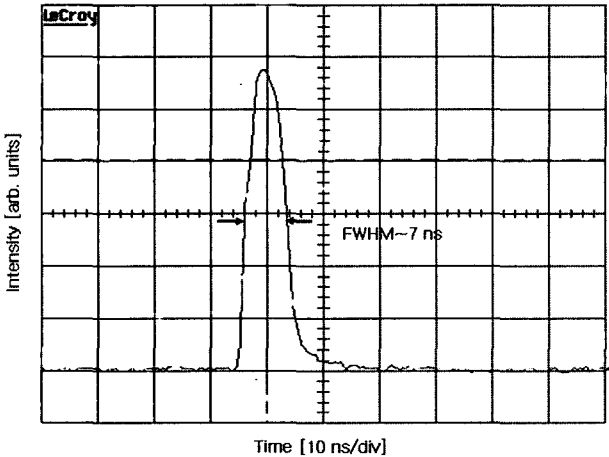


그림 3. PM597 고체색소 레이저의 시간 파형.

그림 4에는 길이 15 mm인 PM597 고체 색소의 출력 거울의 반사율에 따른 출력 특성을 나타낸 것이다. Fresnel 반사는 코팅을 하지 않은 용융석영을 이용하였다. 그림에서도 알 수 있듯이 40%의 반사율에서 제일 좋은 효율을 얻을 수 있었다. 반사율을 40%로 하는 경우, 600 mJ(에너지 밀도 1.2 J/cm²)로 펌핑할 때 420 mJ의 출력을 얻을 수 있었다. 높은

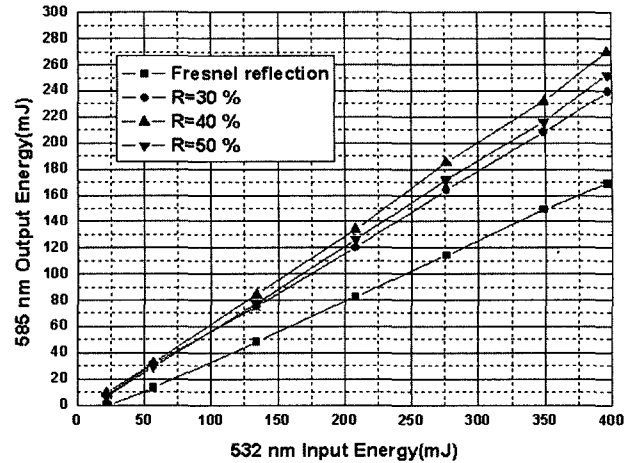


그림 4. 길이 15 mm인 PM597 고체색소 레이저의 출력 거울 반사율에 따른 출력특성.

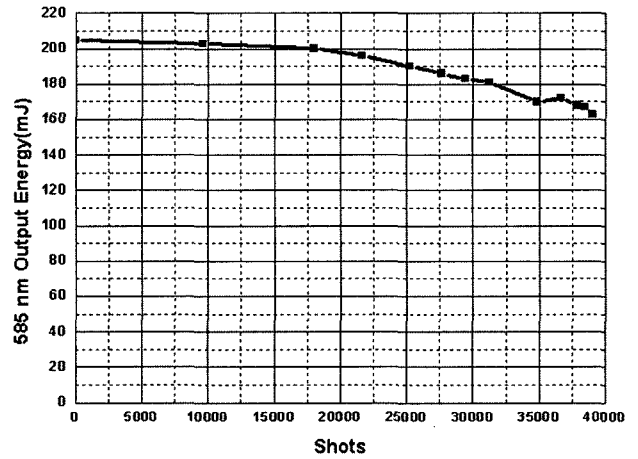


그림 5. 길이 15 mm인 PM597 고체색소 레이저가 2 Hz로 동작할 때의 출력 펄스 수 측정.

되먹임은 색소의 광표백을 촉진하게 되므로 긴 수명을 위해서는 효율이 다소 낮더라도 되먹임을 줄이는 것이 좋을 것으로 판단된다.

그림 5는 길이 15 mm인 PM 597 고체색소의 시간에 따른 출력의 변화를 보여준다.

펌핑 강도는 0.275 J/cm² 이며 반복율은 2 Hz이다. 광 변환 효율은 76%인데, 전반사 거울과 빔 분리거울에서의 손실을 고려하면 순수한 광 변환효율은 86%임을 알 수 있다. 고체 색소의 효율은 길이에 상관없이, 모두 초기 출력의 80% 이하로 출력이 저하되면 효율이 급격히 감소하는 경향을 보여 본 연구에서는 초기 출력의 80%로 저하되는 값을 고체 색소의 수명으로 정하였다. 길이 15 mm인 경우 PM597 고체색소의 수명은 39,000번이었다. 20,000번까지는 에너지의 변화가 5% 이내로 매우 안정적임을 알 수 있다.

그림 6은 반복율 4 Hz에서 길이가 20 mm인 고체색소의 출력특성이다. PMMA는 열전도 계수가 낮으며 유리전이 온

도는 120℃이지만 약 90℃의 온도에서부터 열 변형이 발생한다. 펄핑 광원이 높은 반복율로 입사됨에 따라 열이 고체 색소에 누적되기 시작하여 고체 색소의 표면에 변화가 생기기 시작한다. 그림 5에서 출력저하의 요인은 색소의 표백이 아니라 PMMA의 열 변형에 기인한다. 열 변형으로 인하여 고체색소의 표면에 변형이 발생하여 빔을 왜곡시킨다. 따라서 펄핑되는 표면의 열 변형을 방지할 수 있다면 높은 반복율에서도 긴 수명을 얻을 수 있을 것이다.

그림 7은 길이 25 mm인 고체색소의 펄핑 에너지 변화에 따른 출력의 변화를 측정된 결과이다. 펄핑 에너지를 증가시켰을 때 선형적인 출력증가를 얻을 수 있었다. 길이 15 mm 나 20 mm인 경우 보다 변환효율이 약간 감소하였는데, 그 주된 요인은 길이가 25 mm 경우 에틸알코올의 배합을 2배로 증가시켜 제작한 점에 기인하는 것으로 판단된다. 이처럼 고체색소를 제작할 때 임자물질의 종류 및 배합비율에 따

라 효율, 광저하 및, 광안정성의 특성이 변한다.^[6]

AIBN은 특정 온도가 되면 이중 공유결합 상태가 깨지면서 자유 라디칼을 형성한다. 이 자유 라디칼은 MMA와 결합하게 되고 개시반응, 성장반응, 연쇄이동, 정지반응의 네 가지 단계를 거쳐 PMMA가 된다. 자유 라디칼이 색소분자와 결합하게 되는 경우 색소분자는 해리되게 된다. 그러므로 PMMA 내의 색소는 불안정한 상태로 있게 된다. 또한 PMMA 내에 색소분자들이 모여서 집합을 이루게 되는 경우가 발생하는데, 이는 광안정성과 수명을 저하시키는 주된 이유로 작용하게 된다. 또한 강하게 펄핑하게 되는 경우 임자물질로 사용하는 대부분의 고분자에서는 2광자 흡수가 발생하게 된다. 따라서 532 nm로 펄핑하면 자외선이 발생하게 되는데 임자물질로 사용되는 고분자들은 자외선영역에서 흡수가 크다.^[8] 따라서 이는 고분자의 파괴로 이어지게 되어 출력의 저하 및 수명의 단축을 가져오게 된다.

그림 8은 길이 25 mm인 PM597 고체색소를 사용하여 250 mJ의 출력 에너지를 기준으로 반복율 2 Hz에서 측정된 동작 횟수에 따른 출력에너지의 변화이다. 펄핑 에너지는 425 mJ이었다. 그림에서 알 수 있듯이 30,000번 까지 상당히 안정적인 출력특성을 보여 준다. 또한 30,000번의 출력을 얻는 동안 PMMA의 표면에는 열 변형 및 손상이 발생하지 않았다. 15 mm 길이의 색소에 비하여 길이가 증가한 만큼 수명이 증가하지 않은 이유로는 더 강한 펄핑 에너지를 사용하여 색소의 광손상이 더 빨리 진행되었기 때문이다. 이는 연속으로 측정된 결과로, 만약 사용시간이 연속이지 않을 경우에는 열로 인한 색소의 파괴 및 임자물질의 손상이 적으므로 보다 긴 수명을 갖게 될 것으로 예상된다.

그림 9는 고체 색소의 광표백을 저하시키기 위하여 첨가제 및 coumarin 540A(C540A) 색소를 혼합하여 제작한 고체 색소의 출력 특성을 나타낸다. 일반적으로 색소의 파괴는 대부분이 여기상태의 단일항 산소가 존재하기 때문에 발생하게 된다. 따라서 광안정성을 증가시키기 위해서는 이 유해한 단

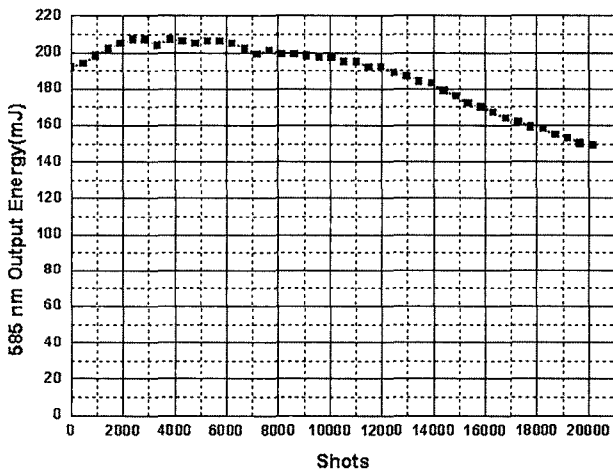


그림 6. 길이 20 mm인 PM597 고체색소 레이저가 4 Hz로 동작할 때의 출력 펄스 수 측정.

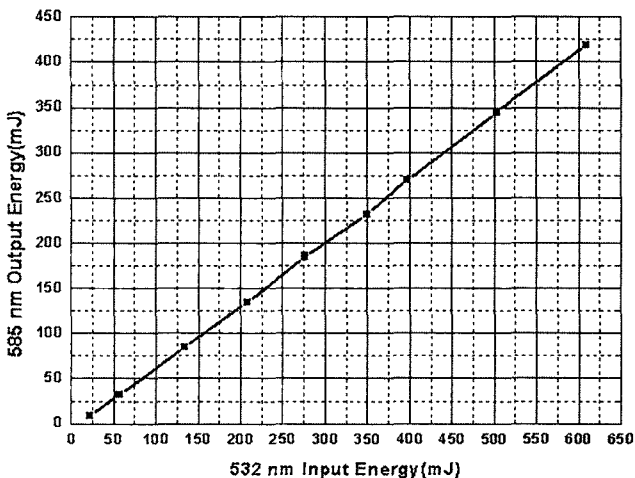


그림 7. 길이 25 mm인 PM597 고체색소 레이저의 펄핑 에너지 변화에 따른 출력특성.

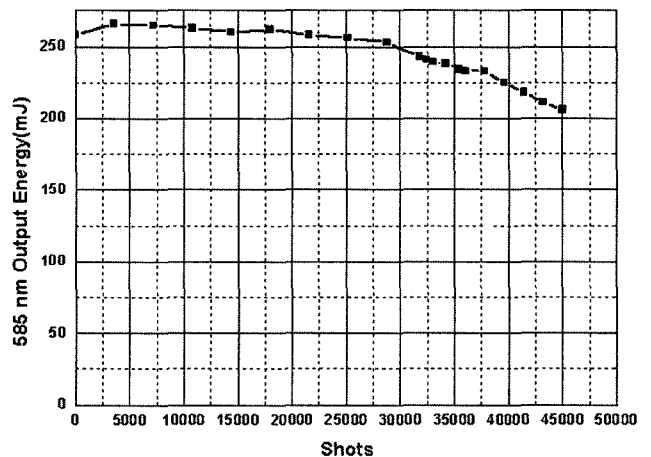


그림 8. 길이 25 mm인 PM597 고체색소 레이저가 2 Hz로 동작할 때의 출력 펄스 수 측정.

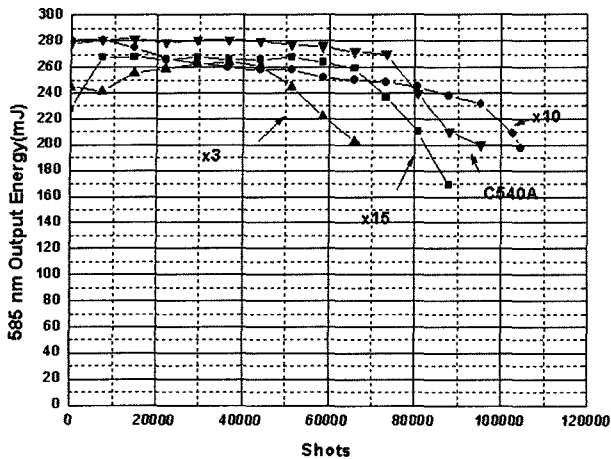


그림 9. 길이 25 mm인 PM597 고체색소 레이저가 4 Hz로 동작할 때의 첨가제와 색소혼합에 따른 광 안정성 변화(x3, x10, x15는 각각 DABCO의 농도가 PM597 보다 3배, 10배, 15배 높음을 의미 한다).

일함 산소를 제거해 주는 첨가제를 넣거나, 여기된 단일항 산소가 색소분자와 반응 또는 바닥상태의 단일항 산소가 여기된 색소분자와 반응하지 않도록 하는 방법을 택해야 한다. 본 연구에서는 단일항 산소가 색소분자와 반응하지 않도록 하는 방법으로 PM597이 PM567과 분자구조가 비슷함에 착안하여 C540A 색소를 PM567 색소와 혼합하는 방법을 이용하였다.^[9] 단일항 산소 제거제로는 DABCO(1,4-diazabicyclo [2,2,2]octane) 을 사용하였다. 첨가제의 경우 종류 및 농도에 따라 수명 및 효율의 변화를 가져온다. 본 연구에서 사용한 DABCO의 경우, 농도를 PM597 농도의 2, 3, 10, 15, 32, 45 배로 제작하여 측정한 결과, 15배 까지는 효율의 변화가 거의 없었으나 수명의 변화를 가져왔고, 15배 이상에서는 큰 효율의 저하를 가져 왔다. C540A 색소의 경우에는 PM 567의 경우 1 : 1로 배합할 때 가장 높은 효율과 장수명이 기대되어 역시 1 : 1의 비율을 택하여 제작한 결과이다. 그림 9에서 보듯이 색소 혼합방법의 경우에도 상당한 수명의 증가, 즉 광안정성을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

III. 맺음말

본 연구는 pyromethene 597 색소와 MMA를 이용하여 1 x 10⁻⁴ mole의 농도를 갖는 고체 색소를 제작, 그 발진 특성을 분석하였다. Q-스위치 Nd : YAG의 제 2 고조파를 펌핑 광원으로 사용하여 얻은 레이저의 중심파장과 선폭은 각각 585 nm 및 10 nm 이었다. 제 2고조파의 최대 출력인 609 mJ로 펌핑할 때 419 mJ의 출력을 얻었다. 최대 광 변환효율은 길이 15 mm인 고체색소에서 출력 거울과 빔 분리거울의 손실을 고려하였을 경우에 86%의 변환효율을 얻었다. 출력 에너지가 250 mJ인 경우, 길이 25 mm인 고체색소의 수명은

2 Hz로 동작할 때 약 45,000번의 펄스 출력을 얻었다. 30,000번까지는 상당히 안정적인 출력특성을 보였다. 광안정성 증가를 위한 단일항 산소 제거제 DABCO를 주입하였을 경우 4 Hz의 동작조건에서 100,000번 이상의 출력을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 제작한 고체색소는 효율 및 수명에 있어서의 료용 레이저로 상용화 하는데 전혀 손색이 없으며, 그 출력 및 펄스폭은 임상적으로 하늘색의 문신을 제거하는데 효과적이다. 따라서 기존의 복잡하고 비대한 색소 레이저를 대체할 수 있으리라 기대된다. 기존의 Nd : YAG 레이저에 장착하여 제 2고조파인 532 nm로 펌핑하는 경우 단일 레이저 시스템에서 추가로 585 nm 파장의 출력을 검비할 수 있는 장점도 갖고 있다. 또한 긴 수명과 높은 효율을 가지고 있어 파장가변 레이저로 구축하는 경우 다양한 응용분야에서 이용할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] 고도경, "고체색소 레이저 개발 동향 및 응용". *전기전자재료학회지*, vol. 14, no. 6, pp. 24-32, 2001.
- [2] M.Ahmad, T.A. King, Do-Kyeong. Ko, B. H. Cha, and J. Lee, "Performance and photostability of xantene and pyromethene laser dyes in sol-gel phases", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 1473-1476, 2002.
- [3] Shrin M. Giffin, Iain T. McKinnic, William J. Wadsworth, "Highly efficient and photostable perylene orange doped polymer and co-polymer lasers", *Lasers and Electro-Optics, CLEO 2000*, pp. 19, 2000.
- [4] Robert S Anderson, "Photostability of dye-doped modified polymers at extremely high intensities-Medlite laser systems", *SPIE*, vol 3265, pp. 13-20, 1998.
- [5] Jorge Bañuelos Prieto, Fernando López Arbeloa, Virginia Martínez Martínez, Teresa Arbeloa López and Iñigo López Arbeloa, "Structural and spectroscopic characteristic of Pyromethene 567 laser dye, A theoretical approach," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, pp. 4247-4253, 2004.
- [6] K. M. Dyumaev, A. A. Manenkov, A. P. Maslyukov, G. A. Matyushin, V S. Nechitailo, and A. M. Prokhorov, "Dyes in modified polymers-problems of photo-stability and conversion efficiency at high intensities," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 9, no. 1, pp. 143-151, 1992.
- [7] Mohammad Ahmada, Terence A. Kinga, Do-Kyeong Ko, Byung Heon Cha, Jongmin Lee, "Photostability of lasers based on pyromethene 567 in liquid and solid-state host media", *Opt. Commun.*, vol. 203, pp. 327-324, 2002
- [8] V. I. Bezrodny, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, and L. V. Karabanova, "A dye laser with a polyurethane matrix", *Opt. Quantum Electron.*, vol. 46, no 7, pp. 858-863, 2001.
- [9] Mohammad Ahmada, Terence A. Kinga, Do-Kyeong Ko, Byung Heon Cha, Jongmin Lee, "Highly photostable

lasersolution and solid-state media based on mixed pyrrromethene and coumarin,” *Opt. & Laser Tech.*, vol. 34,

pp. 445-448, 2002.

Fabrication and lasing performance of Pyrrromethene 597 dye in solid-state host media

Hee-Chul Lee*[†] and Yong-Pyung Kim

*College of Electronics and Information / Institute for Laser Engineering
Kyunghee University, Yongin 449-701, Korea(south)*

[†]*E-mail: hclee@maxltd.com*

**#421 Ilsan Technotown 1141-1, Baeksok-Dong, Ilsan-Gu, Goyang-Si, Gyeonggi-Do, 411-722 Korea(south)*

(Received January 10, 2005, Revised manuscript February 21, 2005)

We fabricated pyrrromethene 597(PM597) solid-state dyes which were dissolved in PMMA(poly-methylmethacrylate) and characterized the lasing characteristics. The laser was end-pumped by a frequency doubled Q-switched Nd : YAG laser. We obtained the slope efficiency of 76 % at lasing wavelength of 585 nm. We demonstrated the laser lifetime to be more than 100,000 shots with output energy of 250 mJ and repetition rate of 4 Hz by adding singlet oxygen quencher DABCO(1,4-diazabicyclo [2,2,2]octane) to the solid-state dye.

OCIS Code : 140.2050, 140.7300, 160.3380.