(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
H01S 3/042

(45) 공고일자 2003년02월11일
(11) 등록번호 10-0371908
(24) 등록일자 2003년01월28일

(21) 출원번호 10-2000-0039873
(22) 출원일자 2000년07월12일

(65) 공개번호 특2000-0059062
(43) 공개일자 2000년10월05일

(73) 특허권자 김경신
부산 부산진구 양정2동 32-88
김정호
부산 사상구 덕포2동 49 신익아파트 101-806

(72) 발명자 김경신
부산 부산진구 양정2동 32-88
김정호
부산 사상구 덕포2동 49 신익아파트 101-806

(74) 대리인 김성환

심사관 : 박준영

(54) 액체 레이저 매질 및 그 제조방법

요약

본 발명은 액체 레이저 매질 및 그 제조방법에 관한 것으로써 더욱 상세하게는 고체레이저에 있어서 열적 문제의 해결과 매체에로의 진동여기 에너지의 이동을 억제하기 위하여 Yb^{3+} 이온 주위에 취급이 간단하고 반응성 및 독성이 적으며, 저진동 모드의 결합으로 배위자를 형성하여 활성매질 자체의 순환에 의해 매질의 냉각과 동시에 레이저 발진이 가능한 새로운 액체 레이저 매질을 개발을 함으로써 광학적 특성, 발광특성, 발광양자효율, 장수명 및 고양자효율 등이 매우 우수한 액체 레이저 매질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 액체 레이저 매질은 테르비움 아세테이트 모노하이드레이트 (tterbium acetate monohydrate) 10~20mmol과, 1,1,1,5,5,5-헥사플루오르 (hexafluoro)-2,4-펜타네이디온(pentanedione) 20~28 mmol과, 메탄올(Methanol) 1~3㎖가 혼합된 $Yb(SOL-H)_3$를 형성하고, 상기 $Yb(SOL-H)_3$를 유기용매에 용해하여 $Yb(SOL-D)_3$착물을 형성한 것에 특징이 있다.

또한 본 발명의 액체 레이저 매질은 테르비움 아세테이트 모노하이드래이트 (tterbium acetate monohydrate) 10~20mmol을 탈이온수에 용해하는 과정과, 상기 용해액에 1,1,1,5,5,5-헥사플루오르(hexafluoro)-2,4-펜타네이디온(pentanedione) 20~28mmol 및 메탄올(Methanol) 1~3ml의 첨가 혼합하는 과정과, 상기 혼합 용액을 10^{-4} Torr의 진공중에서 24시간 이상 반응 및 합성시키는 과정과, 상기 과정 후 이온수 및 메탄올을 증발시켜 침전상태의 분말을 채집하는 과정과, 상기 채집된 분말을 상온에서 아세톤과 메탄올로서 세척 및 불순물 제거하고 재결정화하여 $Yb(SOL-H)_3$ 착물을 수득하는 과정과, 상기 $Yb(SOL-H)_3$ 착물을 고진공중(10^{-5} Torr)에서 유기용매에 용해하여 케토-에놀(Keto-Anol) 평형반응을 시켜 중수소치환된 $Yb(SOL-D)_3$ 착물을 수득하는 과정으로 제조된 것에 특징이 있다.

대표도

도 4

색인어

레이저, 매질, 액체, 유기용매, 중수소치환, 액체레이저매질

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 레이저의 구조도.

도 2는 Nd^{3+} 및 Yb^{3+} 의 에너지 천이과정을 도시한 그래프.

도 3은 활성매질을 용매에 용해한 액체레이저의 기본구조도.

도 4는 본 발명에 따른 액체 레이저 매질인 $Yb(SOL-D)_3$ 착물의 합성과정의

계략도 및 분자구조도.

도 5는 본 발명의 액체 레이저 매질의 중간 생성물인 $Yb(SOL-H)_3$ 착물의

분자구조 검토를 위한 핵자기공명 분석 및 적외선 흡수스펙트럼 분석

결과의 그래프와 $Yb(SOL-H)_3$ 착물의 분자구조도.

도 6은 본 발명에 따른 액체 레이저 매질의 중간 생성물인 $Yb(SOL-H)_3$ 착물

이 최종 $Yb(SOL-D)_3$ 착물로 변화될 때의 중수소치환율을 나타낸 그래프.

도 7은 본 발명에 따른 액체 레이저 매질인 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 발광

특성을 측정하기 위한 고분해능발광분광 시스템 구성도.

도 8은 본 발명에 따른 액체 레이저 매질인 $Yb(SOL-D)_3$ 에 있어서의 유기

용매 종류에 의한 발광강도 측정결과를 도시한 그래프.

도 9는 레이저 매질로서 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 발광수명을 측정하기 위한

광학계의 구성도.

도 10은 도 9의 광학계를 이용하여 관측한 $Yb(SOL-D)_3$ 착물의 발광수명을

나타낸 그래프.

도 11은 $Yb(SOL-H)_3$ 및 $Yb(SOL-D)_3$ 착물의 유기용매 변화에 따른 발광감쇄를

나타낸 그래프.

도 12는 $Yb(SOL-D)_3$ 착물과 유기용매와의 분자배위 구조도.

도 13a는 $Yb(SOL-D)_3$ 착물과 유기용매 DMSO-d_6의 경우 ^{13}C NMR을 이용한

케미컬 시프트의 측정예시도.

도 13b는 $Yb(SOL-D)_3$ 착물과 유기용매 THF-d_8의 경우 ^{19}F NMR을 이용한

케미컬 시프트의 측정예시도.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 액체 레이저 매질 및 그 제조방법에 관한 것으로써 더욱 상세하게는 고체레이저에 있어서 열적 문제의 해결과 매체에로의 진동여기 에너지의 이동을 억제하기 위하여 Yb^{3+} 이온 주위에 취급이 간단하고 반응성 및 독성이 적으며, 저진동 모드의 결합으로 배위자를 형성하여 활성매질 자체의 순환에 의해 매질의 냉각과 동시에 레이저 발진이 가능한 새로운 액체 레이저 매질을 개발을 함으로써 광학적 특성, 발광특성, 발광양자효율, 장수명 및 고양자효율 등이 매우 우수한 액체 레이저 매질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

레이저는 20세기 최대의 발명이라는 이름에 걸맞게 광기술과 분광학분야에 혁신을 초래하였으며, 과학과 기술의 모든 분야에 커다란 파급효과를 주고 있음은 물론, 생명과학이나 의료에서부터 핵융합에 이르기까지 레이저를 이용한 많은 연구가 진행되고 있다.

레이저(Laser)란 방사의 유도방출로 빛을 증폭하는 것(Light Amplificationn by Stimulated Emission of Radiation)으로서 도 1에 도시된 바와 같이 여기광원과 레이저매질 및 광공진기로 크게 세부분으로 구성되며, 상기 레이저매질은 특정한 빛의 파장을 증폭하는 상태에 있는 물질이고, 광공진기는 통상적으로 반사율이 높은 두 장의 거울을 마주보게 하여 축방향으로 나가는 빛의 대부분을 반사하고 빛을 증폭시켜 발진상태에 이르게 하기 위하여 빛을 막아주는 역할을 한다.

즉, 전기적 용어로 간략히 설명하면 레이저매질은 증폭기능을 갖는 능동체이고, 광공진기는 출력의 일부를 입력측에 되돌리는 피드백(feedback)부분에 대응된다.

이와 같이 레이저는 사용하는 활성매질에 따라 고체레이저, 기체레이저, 액체레이저, 그리고 반도체레이저 등으로 나눌 수 있으며, 출력광에 파장에 따라 자외선, 가시광선, 적외선 레이저 등으로 구분되고, 또한 레이저를 발전시키기 위해서 외부에서 공급해 주는 여기광원의 종류에 따라 광펌핑, 전기펌핑과 화학펌핑 레이저로 구분할 수 있다.

이러한 레이저 중에서 고체 및 액체 레이저는 광의 단색성, 지향성 및 극초단 펄스 등의 우수한 성질을 가짐으로써 광통신, 금속 세라믹의 공작 및 토목 측량 등의 공학적 응용, 분광학 및 비선형 광학 등의 자연과학 연구, 외과 수술 · 진단의 의학적 응용 등 여러 산업 및 연구분야에 폭 넓게 사용되고 있다.

특히, Nd^{3+} 을 비롯한 희토류 이온을 발광 중심으로 하는 일련의 고체레이저는 발광에 필요한 반전분포 형성이 용이한 특징을 이용하여, 용접 · 절단 및 가공 등에 필요한 고출력 레이저로써 널리 사용되어지고 있는 한편, 준3준위계의 Yb^{3+} 고체레이저의 경우 최근의 반도체 레이저(LD)의 발전과 더불어 여기광원으로서 LD레이저를 이용 가능하게 되어 기존의 섬광등(Flashlamp) 여기에 비교하여 고체 레이저 매질에 대한 열적 부하를 경감시키는 특징을 이용한 고출력 레이저로서 연구되어지고 있으며, 이러한 Nd^{3+} 및 Yb^{3+} 의 에너지 천이과정을 간략화하여 도 2에 나타내었다.

그러나 이처럼 레이저가공, 용접 및 절단 등의 공학적 응용에 사용되어지고 있는 고출력 · 고반복율의 레이저는 대부분이 Nd^{3+} 및 Yb^{3+} 의 고체매질을 활성매질로 사용하고 있는 관계로 인해 고체매질의 여기 및 냉각 등의 열적 부하에 관련된 문제점이 커다란 실용적 문제점으로 남아 있다.

즉, 현재의 실용 및 응용화 되어지고 있는 고체레이저의 대부분은 섬광등 (Flashlamp)을 여기광원으로 사용하고 있는 관계로 인하여 섬광등의 빛에너지(여기광원)은 물론 열에너지도 고체레이저 매질에 주입됨으로서 매질자체의 손상 및 성능저하로 인하여 고효율, 고출력 레이저로서의 연속적 레이저 발진에 실용적 문제점을 지니고 있다, 특히 가공, 용접 및 절단과 같은 고출력 고반복율의 레이저가 요구되는 경우에 있어서는 이러한 열적문제의 해결을 위하여 고비용의 매질의 냉각을 위한 냉각순환장치를 설치하여야 한다는 경제적 비용 역시 실용의 커다란 문제점이다.

이에 반하여 활성매질을 용매에 용해한 액체레이저는 기체 및 고체레이저의 잇점을 동시에 지니고 있는 레이저로서 매질의 광학적 균질성을 그대로 유지한 채 임의형상의 매질을 얻을 수 있고 활성매질의 농도 변환이 용이할 뿐만 아니라, 액체 매질 자체의 순환에 의해 매질의 냉각 및 교환이 가능하다는 장점을 지니고 있다.

즉, 액체레이저의 기본구조는 도 3에 도시된 바와 같이 광공진기(a,b)와 액체 레이저 매질(Yb^{3+}) 및 매질의 순환냉각장치로 구성되어져 액체매질 자체를 순환시킴으로서 전술한 여기광원에 의한 레이저매질의 열적문제를 해결함과 동시에 레이저발진이 가능하다.

따라서 상기의 장점을 이용하여 개발되어진 일련의 액체레이저(Nd^{3+} :무기용매)는 개발 당시 고출력 · 고반복율 레이저 및 대형증폭기로서의 기대가 매우 높았지만, 사용되어진 용매가 반응성, 독성 및 부식성이 강한 무기용매를 사용함으로서 초기 단계에서 실용화되지 못하고, 그 연구 개발이 중지되어 현재에 이르고 있으며, 또한 유기용매 중의 Nd^{3+}, Yb^{3+} 이온의 여기상태 에너지는 용매의 진동으로 이동함으로서 간단히 소실되어지기 때문에 일반적으로 유기용매 중에서의 Nd^{3+} , Yb^{3+} 이온의 발광 및 레이저발진이 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 전술한 바와 같은 고체레이저에 있어서의 열적 문제의 해결과 매체에로의 진동여기 에너지의 이동을 억제하기 위하여 최근 반도체레이저의 개발과 더불어 한층 그 수요 및 실용화가 폭넓게 요구되어지는 Yb^{3+} 이온 주위에 보다 취급이 간단하고 반응성 및 독성이 적으며, 저진동 모드의 결합으로 배위자를 형성하여 활성매질 자체의 순환에 의해 매질의 냉각과 동시에 레이저 발진이 가능한 신물질인 Yb^{3+} 착물(이하 "$Yb(SOL-D)_3$"이라 칭함)을 분자설계 · 합성하고 그 용액으로 제조된 새로운 액체 레이저 매질을 개발을 함으로써 현재까지 보고되어진 Yb^{3+} 를 활성중심 이온으로 하는 레이저 매질보다 광학적 특성, 발광특성, 발광양자효율, 장수명 및 고양자효율 등이 매우 우수한 액체 레이저 매질을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

본 발명의 액체 레이저 매질은 테르비움 아세테이트 모노하이드레이트 (tterbium acetate monohydrate) 10~20mmol과, 1,1,1,5,5,5-헥사플루오르 (hexafluoro)-2,4-펜타네이디온(pentanedione) 20~28 mmol과, 메탄올(Methanol) 1~3㎖가 혼합된 $Yb(SOL-H)_3$를 형성하고, 상기 $Yb(SOL-H)_3$를 유기용매에 용해하여 $Yb(SOL-D)_3$ 착물을 형성한 것에 특징이 있다.

또한 본 발명의 액체 레이저 매질은 테르비움 아세테이트 모노하이드레이트 (tterbium acetate monohydrate) 10~20mmol을 탈이온수에 용해하는 과정과, 상기 용해액에 1,1,1,5,5,5-헥사플루오르(hexafluoro)-2,4-펜타네이디온(pentanedione) 20~28mmol 및 메탄올(Methanol) 1~3ml의 첨가 혼합하는 과정과, 상기 혼합 용액을 10^{-4} Torr의 진공중에서 24시간 이상 반응 및 합성시키는 과정과, 상기 과정 후 이온수 및 메탄올을 증발시켜 침전상태의 분말을 채집하는 과정과, 상기 채집된 분말을 상온에서 아세톤과 메탄올로서 세척 및 불순물 제거하고 재결정화하여 Yb(SOL-H)$_3$ 착물을 수득하는 과정과, 상기 Yb(SOL-H)$_3$ 착물을 고진공중(10^{-5} Torr)에서 유기용매에 용해하여 케토-에놀(Keto-Anol) 평형반응을 시켜 중수소치환된 Yb(SOL-D)$_3$ 착물을 수득하는 과정으로 제조된 것에 특징이 있다.

발명의 구성 및 작용

이하 첨부된 도면에 의해 본 발명의 액체 레이저 매질의 구성 및 작용과정을 상세히 설명하면 다음과 같다.

먼저 본 발명에 따른 액체 레이저 매질인 Yb^{3+} 착물(Yb(SOL-D)$_3$)의 분자설계 및 합성과정을 설명하면, 준3준위 천이과정을 지닌 Yb^{3+} 이온은 광흡수에 의해 기저준위($^2F_{7/2}$)에서 상준위인 발광준위($^2F_{5/2}$)로 천이되어진 후 레이저 발진에 이르게 된다.

그러나 유기용액 중에서의 Yb^{3+} 이온의 여기상태 에너지는 용매의 진동으로 천이 되어져버리기 때문에 일반적으로 Yb^{3+} 이온의 발광은 유기용액 중에서는 관측이 힘든 것으로 알려져 있으며, 이는 Yb^{3+} 레이저 발진의 진동수가 매체분자인 O-H결합($v=3410cm^{-1}$), C-H결합($v=2950cm^{-1}$)의 배진동에 가깝기 때문에 $^2F_{7/2}$ 에서 유기용매 진동 에너지의 완화에 의한 무방사 천이가 일어나 에너지가 소실 되어져 버리기 때문이다.

이러한 진동여기 에너지이동에 관한 Siebrand의 에너지 갭 이론에 의하면 에너지 소실의 확률은,

$W_{Radiationless\ Transition} = (2\pi\rho/h)J^2F$ 으로 표시된다.

(여기서 ρ는 전자밀도, h는 플랑크 상수, F는 Frank-Condon Factor이다.)

한편, O-H 및 C-H 결합의 Frank-Condon Factor(F)값은 0.18인 반면 C-D, C-F결합의 경우는 각각 0.0061, 0.0031로서 그 값이 매우 작다. 이는 Yb^{3+} 이온의 주위에 Frank-Condon Factor(F)값이 작은 저진동수의 결합(C-F, C-D결합)만으로 배위자를 형성한다면 Yb^{3+} 이온에서 용매에로의 진동여기 에너지 이동량의 감소가 가능하다는 것을 의미하며, 이는 나아가 보다 취급이 간단하고, 위험성이 적은 유기용매를 이용한 Yb^{3+} 액체레이저의 매질 개발 및 그 실용성이 높아진다는 것을 의미한다.

이러한 이론적 배경을 토대로 Yb^{3+} 이온 주위에 저진동수의 배위자를 갖는 신물질인 Yb^{3+} 착물 Yb(SOL-D)$_3$을 분자설계.합성하고 적외선 흡수스펙트럼 분석(IR), 핵자기공명 분석(^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR), 원소분석 및 시차열분석(DSC) 등을 측정하여 신물질인 Yb(SOL-D)$_3$ 착물의 분자구조를 검토하였다.

도 4는 본발명에 따른 액체레이저 매질인 Yb(SOL-D)$_3$ 착물의 합성과정의 계략도 및 분자구조도로서 신물질 Yb(SOL-D)$_3$ 착물의 합성과정을 설명하면, 테르비움 아세테이트 모노하이드레이트(tterbium acetate monohydrate) 10~20 mmol을 탈이온수에 용해한 후 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione(이하"SOL"이라 칭함)을 20~28 mmol과 메탄올(Methanol) 1~3ml의 혼합용액을 첨가한 후, 10^{-4} Torr 의 진공중에서 24시간 이상 반응 및 합성시킨다.

상기 과정의 합성 후 이온수 및 메탄올을 증발시켜 침전상태의 분말을 채집하고, 이를 상온에서 아세톤과 메탄올을 이용하여 분말의 세척 및 불순물 제거작업과 재결정화 함으로서 바늘 모양의 연황색 결정인 Yb(SOL-H)$_3$ · $2H_2O$[tris-hexa fluoroacetyl- acetonato) ytterbium(Ⅲ)dehydrates]를 얻었다.

이러한 신물질의 레이저 매질인 Yb(SOL-H)$_3$ 착물의 화학적 구조를 밝히기 위하여 핵자기공명 분석(^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR) 및 적외선 흡수스펙트럼 분석(IR)을 측정하고, 그 결과를 도 5의 (가) (라)에 Yb(SOL-H)$_3$ 착물의 화학적 분자구조를 (마)에 도시하였다.

즉, 핵자기공명 분석 측정결과는 도 5(가)에서 ^{1}H NMR(TMS)은 5.19ppm 이고, 도 5(나)에서 ^{13}C NMR(Methanol-d_4)는 55.46(C-H), 106.38, 109.20, 112.20, 114.51(C-F), 129.01(C-O)ppm 이며, 도 5(다)에서 ^{19}F NMR(TFS)는 -85.114 ppm 이고, 도 5(라)에서 적외선 흡수스펙트럼 분석[IR(KBr법)]의 결과 662(m), 743(w), 950(w), 1102(w), 1147(s), 1211(s), 1257(s). 1459(s), 1561(s), 1655(s), 2984(w), 3369(m) cm^{-1} 이었다. 또한 2수화물로서 계산한 $Yb(SOL-H)_3 \cdot 2H_2O$의 원소분석($C_{15}H_7O_8F_{18}Yb_1$)의 결과 계산치(C : 21.71%, H : 0.85%)와 측정치(C : 21.72%, H : 0.91%)는 잘 일치하였다.

이러한 분자구조의 측정결과로부터 $Yb(SOL-H)_3$ 착물은 도 5(마)에서와 같이 8배위의 안티-스케어 프리즘(Anti-Square Prism) 분자구조로 형성되어져 있고, 도 5(마)에서 ① ⑤는 $Yb(SOL-H)_3 \cdot 2H_2O$의 각각의 결합을 나타내고 있다.

이러한 방법으로 새로이 합성되어진 $Yb(SOL-H)_3$ 착물을 고진공중(10^{-5} Torr)에서 중메탄올(CD_3OD)을 이용한 케토-에놀(Keto-Anol) 평형반응을 시킴으로서 중수소치환 되어진 본 발명의 최종 액체 레이저매질의 $Yb(SOL-D)_3$ 착물을 얻게되었다.

이때 $Yb(SOL-H)_3$에서 $Yb(SOL-D)_3$으로 변환되는 중수소치환율에 대해서는 핵자기공명 분석(^{1}H NMR, ^{13}F NMR)을 이용하여 관측하였으며, ^{1}H NMR로부터 중수소치환율을 측정한 결과 케토-에놀 평형반응 두시간 후, C-H결합의 적분치는 1.31에서 0.24로 감소되어진 결과로부터 C-D 결합에로의 중수소치환율 약 82%임을 알 수 있었다.

또한 ^{19}F NMR을 이용하여 시간과 온도의 변화에 따르는 중수소치환율을 관측한 결과 ^{1}H NMR과 동일한 결과를 얻었으며, ^{19}F NMR의 측정 결과를 도 6에 도시하였다.

즉, 도 6에서와 같이 $Yb(SOL-H)_3$ 착물을 중메탄올 중에서 케토-에놀 평형반응시킨 직 후 0℃(a)에서는 C-H 결합만 관측되지만 반응 1.5시간 후 -40℃(c)에서는 C-H 결합과 C-D 결합이 중첩되어져 나타나고 있음을 알 수 있고, 더욱이 반응이 진행됨과 더불어 C-H 결합의 피크치가 줄어듬과 동시에 C-D 결합의 피크치가 현저히 나타남을 보이고 있다(e).

본 발명에서는 $Yb(SOL-H)_3$에서 $Yb(SOL-D)_3$로 변화되는 실제의 합성에서는 약10시간 정도의 Keto-Anol 반응을 행하였으므로 $Yb(SOL-H)_3$ 착물은 거의 $Yb(SOL-D)_3$ 착물로 변환되었다.

이상의 화학적 합성과정을 거쳐 제조되는 $Yb(SOL-D)_3$ 착물은 연황색의 분말의 고체형태로 존재하지만, 액체 레이저 매질로서의 실용 및 그 광학적 특성을 측정하기 위하여 취급이 간단하고, 독성이 적은 여러종류의 유기용매에 용해하고, 이 용해액을 임의로 "$Yb(SOL-D)_3$ 착물용액"이라 칭한다.

여기서 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 제조에 사용되어진 유기용매는 중수소치환율이 99.95% 이상인 고순도의 중수소화 아세톤(Acetone-d_6), 중수소화 메탄올(Methanol-d_4), 중수소화 테트로하이드로프란(Tetrahydrofuran:THF-d_8), 중수소화 디메틸설포사이트(Dimethylsulfoxide:DMSO-d_6) 및 쓰리메틸 포스페이트(Trimethyl Posphate :$PO(OCH_3)_3$) 를 각각 사용하였다.

그리고 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 제조에는 고진공장치에서 철저한 탈수, 탈기 처리를 행한 후, 각각의 유기용매에 $Yb(SOL-D)_3$ 착물을 용해시켜 제조하였으며 동일한 조건에서의 비교를 위하여 각각의 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 농도는 0.05M의 매질을 제조하였다.

이와 같이 $Yb(SOL-D)_3$ 착물이 유기용매에 용해된 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 광학적 특성과, 발광특성(흡수 및 발광스펙트럼, 발광수명), 발광양자효율, 장수명 및 고양자효율, 유기용매의 의존성을 측정하고, 그 결과를 검토하여 보면 다음과 같다.

먼저 도 7에 도시된 고분해능 발광 분광장치(SS-25시스템)를 이용하여 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 발광특성(흡수 및 발광스펙트럼)을 살펴보면, 크세논 램프(31)를 광원으로 이용하여 측정되어진 투과 스펙트럼으로 부터 최소자승법을 이용한 시뮬레이션을 행하여 흡수스펙트럼을 산출하였다.

이때 흡수스펙트럼을 산출 결과는 도 8에 도시된 바와 같이 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 경우 사용되어진 용매의 종류에 따라 흡수스펙트럼의 미소한 변화가 보이지만 대부분의 파장은 935nm~975nm에 흡수대($^4F_{5/2}$)를 나타내었고, 흡수피크 파장은 975nm였으며, 이러한 결과는 유기용매의 종류에 상관없이 Yb^{3+} 이온의 광학적 고유특성을 그대로 유지하고 있음은 물론, $Yb(SOL-D)_3$ 착물의 분자구조도 그대로 유지되어져 있음을 명확히 알 수 있는 결과이다.

한편 발광측정용 시험관(10×10×45mm)의 사면투영석영 셀(Cell)을 이용, 측면측광방식을 채택하여 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액에 있어서의 Yb^{3+} 이온의 발광을 관측하였다.

즉, 크세논램프를 광원으로 이용하여 935nm의 광으로 여기한 결과 파장 985nm대 ($^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$)의 강한 발광이 관측되었고, Yb^{3+} 이온의 발광은 다른 유기용매 중에서도 관측(peak파장:985nm)이 가능하였으나, 발광강도의 순서는 중수소화 메탄올(Methanol-d_4), 중수소화 테트로 하이드로프란(THF-d_8), 쓰리메틸 포스페이트 ($PO(OCH_3)$), 중수소화 디메틸설포사이트(DMSO-d_6)의 순서로 나타났으며, 상기의 측정결과인 $Yb(SOL-D)_3$ 착물에 있어서의 유기용매의 종류에 의한 발광강도 측정결과를 비교하여 도 8에 그래프로 도시하였다.

다음은 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 발광특성(발광수명)대하여 살펴보면, 도 9는 레이저 매질로서 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 발광수명을 측정하기 위한 광학계의 구조도로서, Nd:YAG 레이저의 제 2 고조파(532nm)로 여기시킨 티탄:사파이어 (Ti:Sapphire) 레이저의 930nm광을 여기광원으로 사용하였으며, 여기광로에 간섭필터(930±5nm) HA30 및 IR78 필터를 설치하고, 파장 930±5nm의 광이 레이저 매질(44)에 조사되어질수 있도록 하였다.

또한 Yb^{3+} 이온의 발광감쇄(Luminescence Decay)의 관측에는 레이저 매질과 검출기(광증배관)(Ge) 사이에 두 장의 IR85 필터를 배치하였는데, 이것은 Yb^{3+} 이온의 발광 이외의 여기광의 반사 및 산란 성분이 검출기에 혼입되어지는 것을 막기 위함이다.

상기의 광학계를 이용하여 관측한 DMSO-d_6을 용매로서 사용한 $Yb(SOL-D)_3$ 착물의 발광감쇄를 도 10에 도시하였으며, 이 발광감쇄의 기울기로부터 발광수명(Luminescence Lifetime)을 계산한 결과, 용매가 Methanol-d_4인 경우 10μs, THF-d_8에서는 12μs였으며, 사용한 유기용매중에서 가장 긴 발광수명은 나타낸 것은 DMSO-d_6로서 이때의 발광수명은 66μs였다.

이러한 결과는 이미 보고되어 있는 분자구조를 갖는 $Nd(HFA-D)_3$ 착물(DMSO-d_6;6.3μs)에 비교하여 약 10배의 긴 발광수명이며, 현재까지 개발되어져 있는 용액중의 Yb^{3+} 이온의 발광수명 보다 10 200배 이상의 긴 발광수명을 가지고 있는 것으로 액체 레이저 매질로서의 충분한 실용가치를 지닌 물질인 것이다.

더욱이 $PO(OCH_3)_3$을 용매로 사용한 경우 중수소치환 되어져 있지 않음에도 불구하고 27μs의 발광수명을 나타냄으로서 레이저 매질로서의 $Yb(SOL-D)_3$ 착물에 있어서의 인산계의 용매의 가능성에 대해서도 높이 기대되어 현재 연구개발 진행 중이다.

이상과 같이 측정한 $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 발광특성에 관하여 이미 보고되어져 있는 Yb^{3+} 이온의 발광특성과 비교하여 그 결과를 정리하여 아래의 표 1에 나타내었으며, 하기의 표 1로부터 DMSO-d_6을 용매로서 사용한 $Yb(SOL-D)_3$ 착물이 액체 레이저 매질로서 가장 우수한 광학적 특성을 나타내고 있음을 알 수 있는 것이다.

(표 1) $Yb(SOL-D)_3$ 착물용액의 발광특성

[표 1]

레이저 매질	유기용매	중심파장 (nm)	반치폭 (nm)	발광수명 (μs)	여기파장 (nm)	발광강도 비교치 (%) (a)
Yb(SOL-D)$_3$ Complex	DMSO-d_6	985	63	66	935(930)	100.0
	PO(OCH$_3$)$_3$	980	65	27	935(930)	56.3
	THF-d_8	985	65	12	935(930)	28.9
	Methanol-d_4	985	65	10	935(930)	24.9
Yb:AS Complex (b) Yb:AC Complex (b) Yb:AN Complex (b)	DMSO	980	80	0.35	530	
	DMSO	980	70	0.30	505	
	DMSO	980	70	0.25	520	
Yb(CF$_3$SO$_3$)$_3$ Complex(b)	D_2O	-		3.95	970	
	Me_2SO	-		5.26	970	
	DMSO	-		9.45	970	

다음은 Yb(SOL-D)$_3$ 착물용액의 발광양자효율의 측정 및 결과에 대해 설명하면, 일반적으로 레이저 매질로서의 광학적 특성을 나타내는 중요한 지표로 사용되어지는 발광 양자효율은 적분구를 이용한 절대측정법과 표준시료를 이용한 상대측정법이 이용되고 있다.

본 발명의 Yb(SOL-D)$_3$ 착물용액의 경우, 흡수 파장과 발광 피크 파장이 겨우 10 50nm 밖에 떨어져 있지 않기 때문에 흡수스펙트럼과 발광스펙트럼의 중복 문제로 적분구를 이용한 절대측정법으로서는 정확한 발광양자효율을 구하기 어려우므로 Yb:YAG를 표준시료로 이용하여 Yb(SOL-D)$_3$ 착물용액의 발광양자효율을 산출하는 상대측정법을 이용하였다.

$$\Phi_{Yb} = \Phi_S \cdot \left(\frac{FA_{Yb}}{FA_S}\right) \cdot \left(\frac{A_S}{A_{Yb}}\right) \cdot \left(\frac{I_{Ex,S}}{I_{Ex,Yb}}\right) \cdot \left(\frac{n_{Yb}^2}{n_S^2}\right) \quad \text{(식 1)}$$

여기서 FA는 보정되어진 발광 스펙트럼의 파장에 대한 적분값이고, A는 여기파장에서의 시료의 흡수도이며, I_{Ex}는 여기파장에서의 여기광의 강도이고, n은 용매의 굴절율이며, 첨자 Yb와 S는 각각 Yb:YAG와 Yb(SOL-D)$_3$ 착물용액을 나타낸다.

단, 표준 시료로서 사용되어진 Yb:YAG와 Yb(SOL-D)$_3$ 착물용액에 있어서 시료의 Yb^{3+} 이온 농도가 서로 다르기 때문에 흡수도를 0.2 0.5 범위내에서 일정하게 두고 산출하였으며, 도 8에 도시된 고분해능발광분광장치(SS-25 시스템)는 여기스펙트럼을 자동적으로 보정할 수 있는 장치이기 때문에 여기파장의 변화에 의한 영향은 무시할 수 있다.

상기 식 1로부터 각각의 유기용매에 있어서의 Yb(SOL-D)$_3$ 착물의 발광양자효율을 구한 결과 Methanol-d_4은 2.3%, THF-d_8은 2.7%, PO(OCH$_3$)$_3$은 4.1%이었다. 사용한 유기용매중에서 가장 높은 양자효율값을 나타낸 것은 DMSO-d_6로서 발광양자효율은 12.6%였다. 이러한 결과로부터 DMSO-d_6을 용매로 사용한 Yb(SOL-D)$_3$ 착물은 장래에 액체 레이저 매질로서 가장 적합한 것으로 나타났다.

다음은 Yb(SOL-D)$_3$ 착물용액의 장수명 및 고양자효율에 관한 검토하여 보면 다음과 같다.

먼저 전술한 결과와 같이 Yb(SOL-D)$_3$ 착물이 긴 발광수명, 높은 양자효율의 광학적 특성을 지니고 있는 원인으로서는 Yb^{3+} 이온을 중심으로 하는 배위자를 불소 및 중수소 등과 같은 저진동수의 결합[C-F(ν=1200 cm^{-1}), C-D(ν=2100 cm^{-1})]을 이용한 분자설계와, 그리고 중수소화, 고순도 유기용매의 이용 및 철저한 탈수, 탈기로 인한 두종류의 요인으로 압축할 수 있으며, 이상의 두가지 원인에 관하여 검토하였다.

즉, $Yb(SOL-H)_3$와 $Yb(SOL-D)_3$착물 및 용매의 변화에 관한 발광수명을 반복적으로 측정한 결과, 도 11(가)에 나타난 바와 같이 $Yb(SOL-D)_3$:DMSO-d6 (66㎲)의 경우는 도 11(나)의 $Yb(SOL-H)_3$:DMSO-d6(42㎲)보다 약 1.5배, 도 11(다)의 $Yb(SOL-D)_3$:DMSO의 발광수명(22㎲)보다 3배의 긴 수명을 갖고 있음을 명확히 알 수 있었다.

더욱이 전술한 상대측정법에 의해 각각의 발광양자효율을 계산한 결과 $Yb(SOL-D)_3$:DMSO-d6의 12.6%의 대하여 $Yb(SOL-H)_3$:DMSO-d6는 10.4%, $Yb(SOL-D)_3$: DMSO는 5.8%였으며, 이러한 결과들을 발광중심파장, 발광수명 등의 발광특성을 정리하여 아래의 표 2에 나타내었다.

(표 2) Yb^{3+} 착물의 발광특성

[표 2]

레이저 매질	유기용매	중심파장 (nm)	반치폭 (nm)	발광수명 (㎲)	여기파장 (nm)	발광양자 효율(%)
$Yb(SOL-D)_3$	DMSO-d_6	985	63	66	935	12.6
$Yb(SOL-D)_3$	DMSO-d_6	985	65	42	935	10.4
$Yb(SOL-D)_3$	DMSO	985	65	22	935	5.8

이러한 결과는 앞에서 기술한 에너지 갭 이론에 정성적으로 잘 일치하고 있음을 알 수 있고, Frank Condon Factor(F)의 값이 작은 C-D(F:0.0061), C-F(F:0.0031) 결합을 배위자로 이용, 분자설계함으로서 용매분자의 진동준위에로의 무방사 천이 에너지 이동을 억제하는 효과가 있음을 알 수 있다.

특히, DMSO-d_6를 용매로 이용하는 경우 DMSO의 경우보다 약 3배의 긴 발광수명, 높은 양자효율을 보이는 결과로부터 액체 레이저 매질로서의 $Yb(SOL-D)_3$착물용액의 실용화에 있어서는 유기용매의 중수소화 치환이 보다 효과적인 것임을 알 수 있다.

다음은 $Yb(SOL-D)_3$착물유기용매의 의존성을 검토하고, 그 결과를 설명하면 다음과 같다.

유기용매에 있어서 레이저 매질로서의 $Yb(SOL-D)_3$착물의 광학적 특성은 유기용매의 종류에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다. 본 발명의 액체 레이저매질인 $Yb(SOL-D)_3$착물의 분자구조는 8배위의 안티-스케어 프리즘의 구조로 형성되어져 있음을 앞에서 밝힌바 있으며, $Yb(SOL-D)_3$착물에 있어서 유기용매 의존성의 검토에는 유기용매 분자의 배위능력에 대하여 검토를 행하였다.

즉, 사용한 유기용매는 전부 금속 이온에 배위가 가능하므로 용매분자는 $Yb(SOL-D)_3$착물에 배위하고 있는 2분자의 배위수와 치환되고, 이것이 $Yb(SOL-D)_3$착물의 광학적 특성에 중요한 영향을 미치게 되는 것이다.

도 12은 $Yb(SOL-D)_3$착물과 유기용매와의 분자배위구조도로서, 배위자는 금속이온에 배위하는 경우 금속이온의 정전하에 의해서 전자가 흡인되어지기 때문에 NMR의 케미컬 시프트(Chemical Shift)는 저자장으로 움직이게 되며, 여기에 용매분자가 금속이온에 배위되어지면 이 금속 이온으로부터 배위자으로의 백 도네이션 (Back Donation)이 일어나고, 이것에 의해 배위자의 케미컬 시프트에 그 영향이 나타나게 된다.

따라서 용매 분자의 전자공여성이 강하면 강할수록 $Yb(SOL-D)_3$착물의 배위자와 SOL만의 배위자 케미컬 시프트 차이는 작아지게 되며, 이러한 케미컬 시프트의 값을 구함으로서 용매분자의 전자공여성 및 배위 능력을 산출해 낼 수 있다.

이러한 용매분자의 전자공여성을 산출해내기 위해서 ^{19}F NMR , ^{13}C NMR을 이용하여 케미컬 시프트를 측정하였으며, 그 결과를 표 3 및 표 4에 나타내었다.

(표 3) ^{19}F NMR을 이용한 케미컬 시프트의 측정 결과표.

[표 3]

유기용매	Chemical Shift δ in ^{19}F NMR/ppm(a)		
	SOL의 $C^{19}F_3$	$Yb(SOL)_3$의 $C^{19}F_3$	$C^{19}F_3$ δE(b)
Acetone-d_6	-74.980	-84.111	10.131
THF-d_8	-75.487	-85.114	9.627
$PO(OCH_3)_3$	-75.692	-78.939	3.247
DMSO-d_6	-73.763	-73.909	0.146

(표 4) ^{13}C NMR을 이용한 케미컬 시프트의 측정 결과표.

[표 4]

유기용매	Chemical Shift δ in ^{13}C-NMR/ppm(a)					
	SOL의 ^{13}CO	$Yb(SOL)_3$의 ^{13}CO	^{13}CO δE(b)	SOL의 $^{13}CF_3$	$Yb(SOL)_3$의 $^{13}CF_3$	$^{13}CF_3$ δE(b)
Acetone-d_6	174.375	113.012	61.363	119.229	108.828	10.401
THF-d_8	170.773	111.164	59.609	117.040	108.414	8.626
$PO(OCH_3)_3$	171.586	150.123	21.463	119.534	115.108	4.426
DMSO-d_6	170.772	166.488	4.284	119.517	118.370	1.147

도 13a는 ^{13}C NMR(DMSO-d_6의 경우), 그리고 도 13b는 ^{19}F NMR(THF-d_8의 경우)을 이용하여 측정한 케미컬 시프트의 측정 예를 각각 나타낸 것이다.

여기서 δE는 NMR 측정으로부터 얻어지는 케미컬 시프트의 차이이며, δE가 작으면 작을수록 용매분자의 전자 공여성이 강한 것으로, 상기 표 3 및 표 4로부터 용매분자의 전자공여성은 중수소화 아세톤(Acetone-d_6) 〈 중수소화 테트로 하이드로프란(Tetrahydrofuran:THF-d_8) 〈 쓰리메틸 포스페이트(Trimethyl Posphate: $PO(OCH_3)_3$) 〈 디메틸설포사이트(Dimethylsulfoxide:DMSO-d_6) 의 순서이며, 발광특성 (발광강도, 발광수명, 양자효율)의 측정결과 순서와 일치하고 있음을 알 수 있다.

특히, DMSO-d_6의 경우 δE(^{13}CO)는 4.284 ppm, δE($^{13}CF_3$)는 1.147 ppm, δE($^{19}CF_3$)은 0.146ppm으로 가장 작은 값을 보임으로서 다른 용매와 비교하여 분자의 전자공여성이 매우 강함을 알 수 있으며, 이러한 결과로부터 DMSO-d_6를 용매로 사용한 $Yb(SOL-D)_3$ 착물은 액체 레이저 매질로서 가장 우수한 광학적 특성을 가지고 있음을 알 수 있는 것이다.

발명의 효과

이상에서와 같이 본 발명의 액체 레이저 매질은 고체레이저에 있어서의 열적 문제의 해결과 매체에로의 진동여기 에너지의 이동을 억제하기 위하여 최근 반도체레이저의 개발과 더불어 한층 그 수요 및 실용화가 폭넓게 요구되어지는 Yb^{3+} 이온 주위에 보다 취급이 간단하고 반응성 및 독성이 적으며, 저진동 모드의 결합으로 배위자를 형성하여 활성매질 자체의 순환에 의해 매질의 냉각과 동시에 레이저 발진이 가능한 신물질인 Yb^{3+} 착물(Yb(SOL-D))을 분자설계 · 합성하고 그 용액으로 제조된 새로운 액체 레이저 매질을 개발을 함으로써 현재까지 보고되어진 Yb^{3+} 를 활성중심 이온으로 하는 레이저 매질보다 광학적 특성, 발광특성, 발광양자효율, 장수명 및 고양자효율 등이 매우 우수한 효과가 있는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

테르비움 아세테이트 모노하이드레이트(tterbium acetate monohydrate) 10~20mmol과, 1,1,1,5,5,5-헥사플루오르(hexafluoro)-2,4-펜타네이디온(pentanedio -ne) 20~28 mmol과, 메탄올(Methanol) 1~3㎖가 혼합된 Yb(SOL-H)$_3$를 형성하고,

상기 $Yb(SOL-H)_3$를 유기용매에 용해하여 $Yb(SOL-D)_3$착물을 형성한 것을 특징으로 하는 액체 레이저 매질.

청구항 2.

제 2항에 있어서 상기 유기용매는

중수소치환율이 99.95% 이상인 고순도의 중수소화 아세톤(Acetone-$d_{6)}$, 중수소화 메탄올(Methanol-$d_{4)}$, 중수소화 테트로하이드로프란(Tetrahydrofuran:THF-d_8), 중수소화 디메틸설포사이트(Dimethylsulfoxide:DMSO-d_6), 쓰리메틸 포스페이트 (Trimethyl Posphate :$PO(OCH_3)_3$) 중 어느 하나를 택일적으로 사용한 것을 특징으로 하는 액체 레이저 매질

청구항 3.

테르비움 아세테이트 모노하이드레이트(tterbium acetate monohydrate) 10~20mmol을 탈이온수에 용해하는 과정과,

상기 용해액에 1,1,1,5,5,5-헥사플루오르(hexafluoro)-2,4- 펜타네이디온 (pentanedione) 20~28 mmol 및 메탄올(Methanol) 1~3ml의 첨가 혼합하는 과정과,

상기 혼합 용액을 10^{-4} Torr 의 진공중에서 24시간 이상 반응 및 합성시키는 과정과,

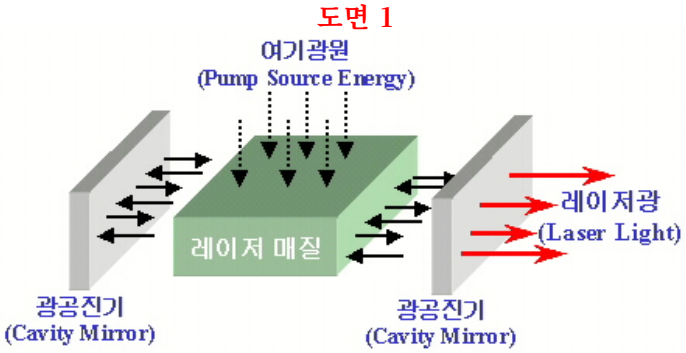
상기 과정 후 이온수 및 메탄올을 증발시켜 침전상태의 분말을 채집하는 과정과,

상기 채집된 분말을 상온에서 아세톤과 메탄올로서 세척 및 불순물 제거하고 재결정화하여 $Yb(SOL-H)_3$착물을 수득하는 과정과,

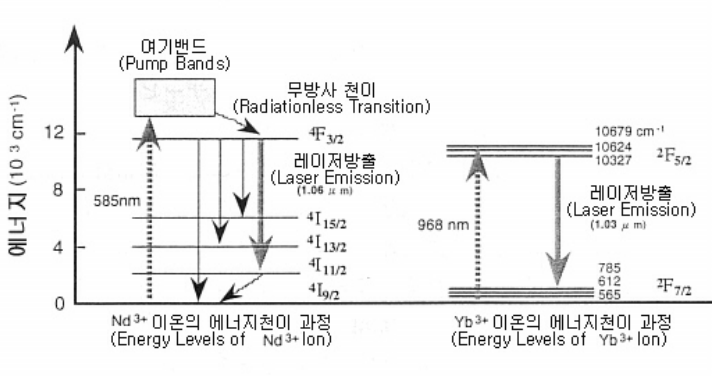
상기 $Yb(SOL-H)_3$착물을 고진공중(10^{-5} Torr)에서 유기용매에 용해하여 케토-에놀(Keto-Anol) 평형반응을 시켜 중수소치환된 $Yb(SOL-D)_3$착물을 수득하는 과정으로 제조된 것을 특징으로 하는 액체 레이저 매질의 제조방법.

도면

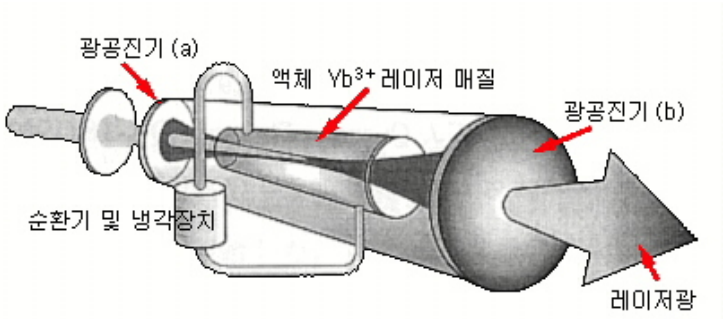
도면 1



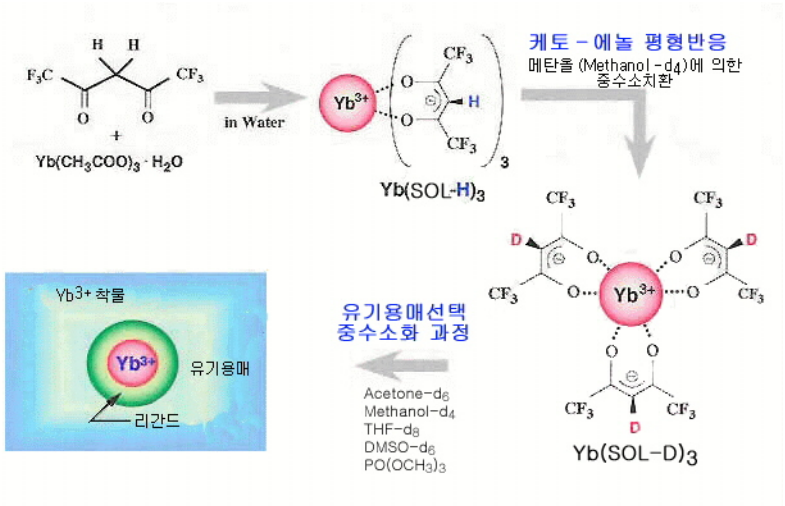
도면 2


여기밴드
(Pump Bands)
무방사 천이
(Radiationless Transition)
레이저방출
(Laser Emission)
585nm
에너지 (10 3 cm-1)
12
8
4
0
4F3/2
4I15/2
4I13/2
4I11/2
4I9/2
Nd3+ 이온의 에너지천이 과정
(Energy Levels of Nd3+ Ion)
10679 cm-1
10624
10327
2F5/2
968 nm
레이저방출
(Laser Emission)
785
612
565
2F7/2
Yb3+ 이온의 에너지천이 과정
(Energy Levels of Yb3+ Ion)

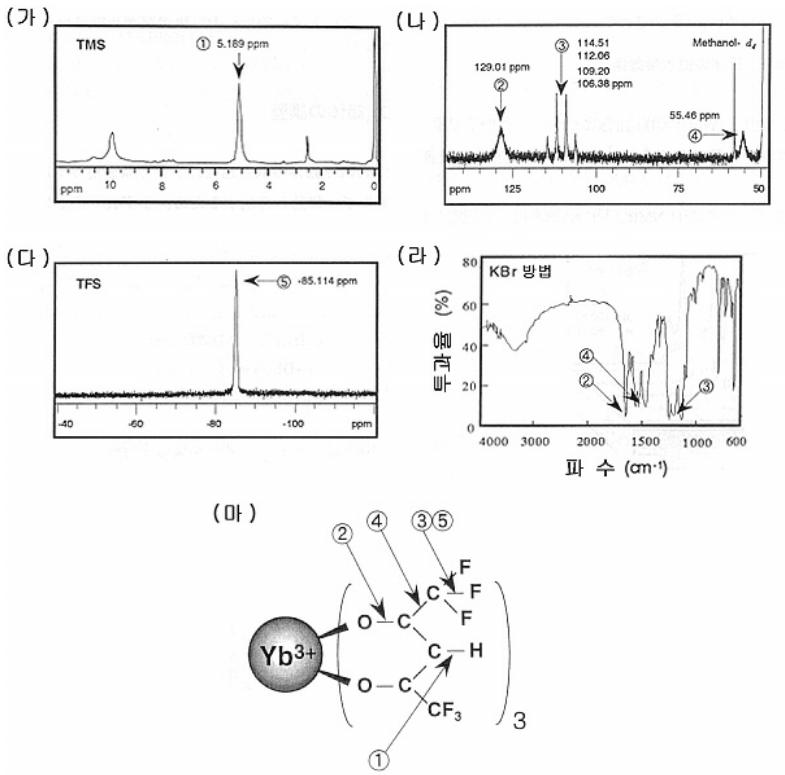
도면 3


광공진기 (a)
액체 Yb3+ 레이저 매질
광공진기 (b)
순환기 및 냉각장치
레이저광

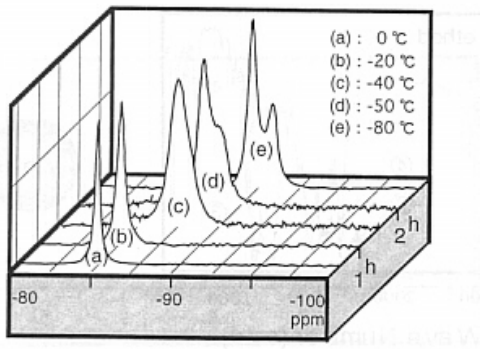
도면 4


in Water
Yb(CH3COO)3 · H2O
Yb(SOL-H)3
케토-에놀 평형반응
메탄올 (Methanol-d4)에 의한
중수소치환
Yb3+ 착물
Yb3+
유기용매
리간드
유기용매선택
중수소화 과정
Acetone-d6
Methanol-d4
THF-d8
DMSO-d6
PO(OCH3)3
Yb(SOL-D)3

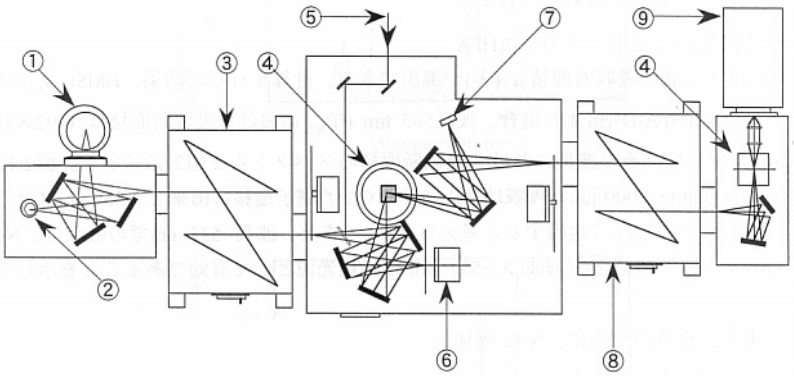
도면 5


(가)
TMS
① 5.189 ppm
ppm 10 8 6 4 2 0
(나)
③ 114.51
112.06
109.20
106.38 ppm
129.01 ppm
②
Methanol- d_4
55.46 ppm
④
ppm 125 100 75 50
(다)
TFS
⑤ -85.114 ppm
-40 -60 -80 -100 ppm
(라)
KBr 방법
투과율 (%)
80 60 40 20 0
④
②
③
4000 3000 2000 1500 1000 600
파 수 (cm-1)
(마)
② ④ ③⑤
F
C
F
O
C
F
Yb3+
C
H
O
C
CF3
3
①

도면 6

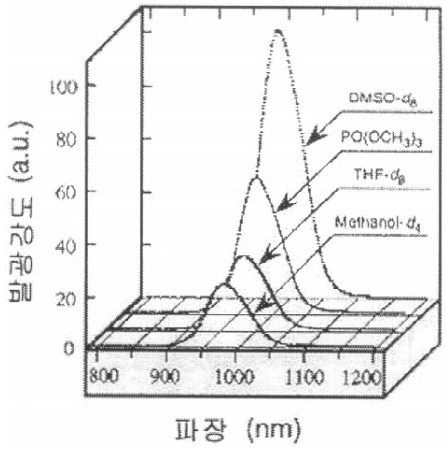

(a) : 0 ℃
(b) : -20 ℃
(c) : -40 ℃
(d) : -50 ℃
(e) : -80 ℃
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
1 h
2 h
-80
-90
-100
ppm

도면 7

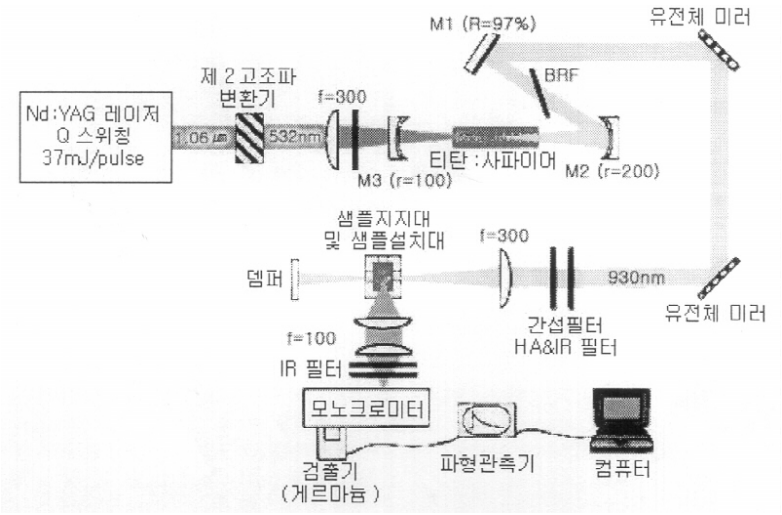


① 크세논램프 ② 크세논플레쉬램프 ③ 여기광원 스펙트로미터기 ④ 샘플설치대
⑤ 레이저측정기 ⑥ 열 검출기 ⑦ 할로겐 램프 ⑧ 발광스펙트로미터기
⑨ 검출기 (광증배관, 게르마늄 및 아세나이드 반도체타입)

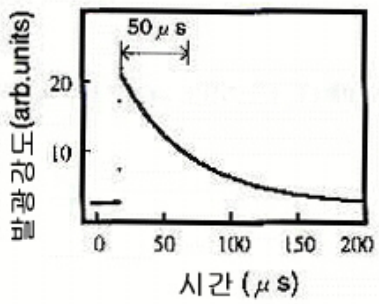
도면 8



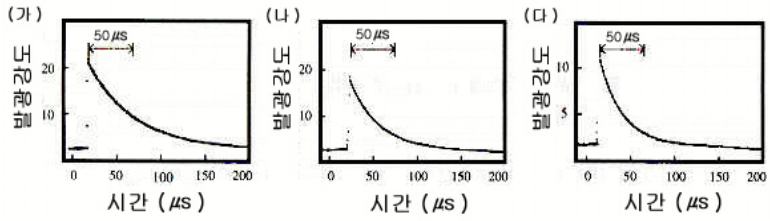
도면 9



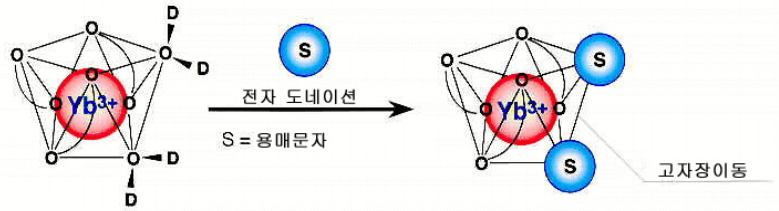
도면 10



도면 11

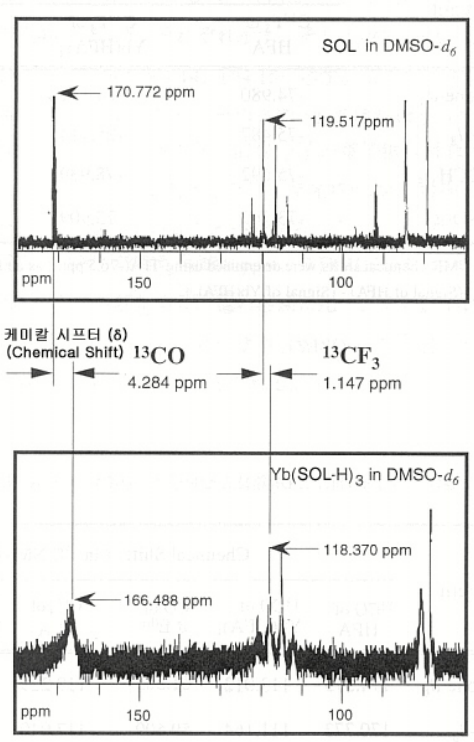


도면 12

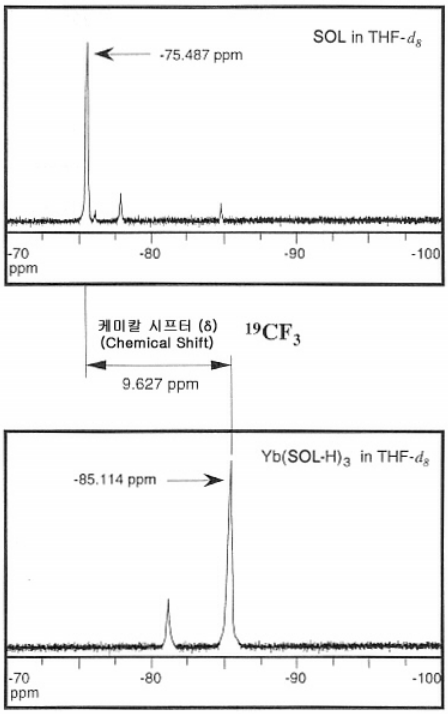


- NMR 이동과 용매분자의 배위능력의 개략도 -

도면 13a



도면 13b


SOL in THF-d_8
-75.487 ppm
-70
ppm
-80
-90
-100
케미칼 시프터 (δ)
(Chemical Shift)
$^{19}CF_3$
9.627 ppm
Yb(SOL-H)$_3$ in THF-d_8
-85.114 ppm
-70
ppm
-80
-90
-100