≪연구논문≫ The Journal of Optical Society of Korea (Korean Edition) Volume 7, Number 4, December 1996

은염 홀로그래픽 회절격자의 제작에서 표백과 노광량의 촉매작용에 관한 새로운 해석

윤병호 · 김 남
충북대학교 정보통신공학과

(1996년 5월 10일 받음)

본 논문에서는 은염 재료를 이용한 홀로그래픽 위상형 회절격자 제작에서 각 단계별 화학처리에 대하여 고찰하고 표백방법중 반전표백이 화학적으로 일어날 수 없는 반응이라는 결과를 얻었으며 표백에 대한 새로운 해석을 하였다. 표백방법과 표백액의 종류에 따라 진행되는 화학반응, 반응생성물, 그 특성과 굴절율 변조형태에 대하여 실험 고찰하였다. 노광량이 현상 반응의 촉매로 작용하여 현상시간에 미치는 영향에 대하여 실험하고 최적의 현상 반응시간을 구하여 노광량 50~350 [μJ/cm^2] 범위에서 70% 이상의 높은 회절효율을 갖는 회절격자를 제작하였다. 현상액의 농도, 노광량과 현상시간 등 화학적 처리 조건의 상관관계의 실험을 통해 고정된 노광량과 일정하게 정해진 화학적 처리시간만으로는 회절효율을 향상시킬 수 없다는 실험적 결론을 얻었다.

I. 서 론

광파는 진행중 장애물을 만나면 파의 에너지가 산란(scattering)되며, 이 때 장애물이 파의 전파에 영향을 주는 주기적인 어떤 변인(parameter)을 갖는다면 에너지는 이산 방향 또는 여러 회절 차수(diffraction order)로 산란하게 된다. 이를 이용하여 파의 진행방향을 바꾸는 소자를 회절 격자(diffraction grating)라고 하며, 전파방향과 산란의 정도는 파의 파장과 회절격자의 주기에 좌우된다.[1] 회절격자는 물리적 구성에 따라 유전체, 도체의 표면에 주기적 변화를 갖는 표면양각형(surface relief type)과 유전율, 굴절율, 전도도 또는 흡수율의 변화로 주기적 변조를 일으키는 평면형(planar type) 등으로 다양하다. 이들 중 홀로그래픽 회절격자는 평면파를 간섭시켜 만들어진 간섭무늬를 사진 건판에 기록한 후, 현상, 표백 등의 화학적 처리를 통하여 제작할 수 있다. 따라서 광학소자들이 홀로그래픽 사진술에 의해 화학적 처리과정을 통하여 간단히 제작되고 있으며 특히 홀로그래픽 회절격자는 소형 경량이고 접촉복사를 통하여 대량생산으로 저렴하게 제작할 수 있다.[2]

홀로그래픽 회절격자의 분류방법으로는 기록되는 간섭무늬 차원에서 기록매질의 두께에 대한 간섭무늬 간격의 비로 박막형 회절격자와 부피형 회절격자로 분류한다. 기록방식으로 광정보의 파면을 진폭변조, 또는 위상변조 여하에 따라 진폭형 회절격자와 위상형 회절격자라 하고, 재생방식에 따라 투과형과 반사형의 회절격자로 분류한다.[3] 홀로그래픽 회절격자는 어느 정도 수차가 제거되고 선형성을 갖지만 실제적인 응용에서 가장 중요한 문제가 되는 것은 회절효율로써 이를 높이기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.[4] 일반적으로 널리 사용되는 감광물질로는 은염(silver halide), 중크롬산 젤라틴(dichromated gelatin), 포토 리지스트(photoresist), 포토크롬(photochrome), 열감응 플라스틱(photothermoplastic) 등이 있는데 이중 은염 감광물질은 다른 감광물질과 비교하여 고해상도와 큰 감광대역폭, 높은 S/N비, 고감도성, 취급의 용이성과 저렴, 균일한 제품으로 상용화되어 있기 때문에 홀로그래픽 기록물질로 가장 편리하게 사용되고 있는 중요한 기록 매체이다.[5] 위상형 홀로그래픽 회절격자는 표면 양각된 회절격자와 굴절율 변조형 회절격자로 나눌 수 있다. 일반적으로 은염 재료에 기록된 진폭형 홀로그램은 상대적으로 낮은 회절효율을 갖기 때문에 이를 높이기 위하여 표백 처리하여 굴절율 변조에 의한 위상형 회절격자를 제작할 수 있는데 표백액의 종류와 화학적 처리방법에 따라 굴절율 변조의 크기에 큰 차이가 생기게 된다.[5]

현재 상용되는 은염에서 얻을 수 있는 회절효율은 중크롬산 젤라틴이나 포토 리지스트 감광물질에서 얻을 수 있는 결과에는 미치지 못하였으나 최근 알려진 바로는

물질에 의해 제한되는 것이 아니라 화학적 처리과정에 의하여 더욱 많이 좌우되는 것으로 알려지고 있다.[6]

따라서 현상액, 정착액, 표백제의 성분과 조성비 그리고 처리방법과 건조방법 등 여러 가지 파라미터의 최적화를 위한 많은 연구가 이루어지고 있으나 화학처리에서 발생되는 작용 및 굴절율 변조현상에 관한 명확한 규명이 없기 때문에 많은 시행착오를 반복하고 있다.[4,5,7] 그러므로 본 연구에서는 은염 감광재료로 Agfa 8E75 HD를 사용하여 홀로그래픽 위상형 회절격자를 제작할 때의 화학적 처리 기구(mechanism)에 대하여 고찰하였다. 표백제의 종류에 따라 얻어지는 반응생성물과 그 특성에 따른 굴절율 변조형태를 해석하고, 또한 노광량이 현상 반응의 촉매로 작용하여 현상시간에 미치는 영향에 대하여 실험하였다.

II. 은염 재료의 기록 및 처리에 대한 이론적 배경

현상액은 물 또는 알카리용액에 잘 녹고 공기 중에서는 산화되지 않는 안정된 성질을 가지며, 감광된 물질과 반응할 때 비노광영역보다 노광영역의 할로겐화은을 빠른 속도로 환원시켜 금속 Ag으로 만들어야 한다. 또한 무색, 무독성의 수용성 산화물로서, Ag^{+}이온에 전자를 제공하여 금속 Ag으로 환원시키고 자신은 산화되어서 환원물질과 산화물질이 용액 중에서 열역학적 평형 상태를 이루어 그 현상 작용력이 정지된다.

따라서 정반응을 일으키기 위하여 평형이동시킬 필요가 있으므로 산화물질을 착화합물(complex compound)로 만들어 제거하는 것이 중요하다. 또 생성된 산화물질은 감광유제(emulsion) 젤라틴을 담금질(tanning)로 경화시켜 표면 양각화하는 작용도 하는 것으로 알려져 있다. 이 담금질현상은 현상된 금속 Ag 주변의 젤라틴 분자 사이의 연계결합(cross-linking)을 이루어 젤라틴을 더욱 단단하게 한다. 즉 감광유제에 현상액이 스며들면서 부풀림(swelling)이 시작되고 감광재료인 할로겐화은(silver halide)이 환원된 자리에 현상액의 산화물질이 연계 결합된 젤라틴 분자구조를 만들고 이 때 담금질 작용은 감광유제의 부풀림 정도를 그대로 응고(freezing)시켜 버린다.

이러한 담금질 효과에 영향을 주는 파라미터에는 감광유제의 두께, 공간주파수, 밀도변화의 진폭, 현상액의 담금질 활동도(tanning activity)와 건조과정 등이다.[8] 이상의 조건을 만족하는 현상액은 그 종류가 다양하다. 예로써 Fe^{+2}, Ti^{+}, V^{-2} 등의 금속이온을 가진 무기화합물, $Na_2S_2O_4$, H_2NOH, $H_2N\text{-}NH_2$ 등의 비금속 무기화합물과, hydroquinone, catechol, pyrogallol, ascorbic acid 등의 유기화합물을 열거할 수 있다.[9] 현상액을 분류하는 방법의 하나로 현상시 비노광영역의 은염을 노광영역으로 이동시켜 노광영역의 은염과 함께 Ag이 되는 확산 이동(diffusion transfer)효과를 가진 물리적 현상액(physical developer)과, 이러한 확산 이동효과가 없는 화학적 현상액(chemical developer)으로 구분한다. 현상액에 대한 연구로서 1987년 P. Hariharan등은 현상액이 표백한 은염 홀로그램의 효율에 미치는 영향에 대해서 연구하였는데, D-19와 같은 물리적 현상액은 상용표백에 유리하고 Metol과 L-Ascorbic acid가 주성분인 MAA(Metol and Ascorbic Acid)와 L-Ascorbic acid가 주성분인 AAC (Ascorbic Acid and Carbonate)와 같은 화학적 현상액은 무정착 은염 재생성표백에 유리하다는 실험 결과를 보고하고 있다.[10] 표백된 홀로그래픽 회절격자의 회절효율은 표백으로 금속 Ag이 산화되어 생성된 불용성의 투명한 은 화합물(insoluble transparent silver compound)의 편광(polarization)과 굴절율 차에 관계되는 것으로 보고되었다.[8] 건조 방법에 대해서는 자연 건조하는 정상건조 방법과 알콜 처리하여 급속 건조하는 알콜건조 방법이 일반적으로 사용되는데 1986년 P. Hariharan은 은염 감광물질을 이용한 표백된 위상형 홀로그램을 알콜건조로 높은 회절효율을 얻었다는 실험적 사실을 보고하고 있으나 정확한 해석은 없었다. 다만 중크롬산에 의한 연계결합이 강한 위상변조를 가져왔으리라는 추측을 했을 따름이다.[12] 본 논문에서도 회절효율을 고양하기 위하여 알콜 건조방법을 택하여 실험하였다.

III. 표백방법에 관한 고찰과 새로운 해석

표백방법으로 상용표백(conventional bleach)과 정착과정을 생략한 반전표백(reversal bleach) 그리고 무정착 은염재생성표백(free-fixation rehalogenation bleach) 3가지로 분류하며 이는 P. Hariharan의 논문에 보고하고 있으며 많은 논문에서 이를 무비판적으로 인용하여 사용하고 있다.[3,10,11] 그러나 화학적 반응에 대한 잘못된 해석으로 틀린 부분이 있다. 따라서 본 논문에서는 현재 일반적으로 인용되고 있는 그림 1과 새로운 해석에 의하여 수정된 그림 2를 비교하며 고찰한다.

상용표백은 현상후 정착과정을 통하여 현상되지 않은 할로겐화은을 씻어 버리고 표백 과정에서 은을 다시 은염으로 만들어 굴절율 변조를 기록하는 방법이다. 그러나 현상된 금속 Ag을 은염으로 전환하기 위해 현상과 정착처리 후에 표백하는 상용표백은 두 가지 불리한 점이

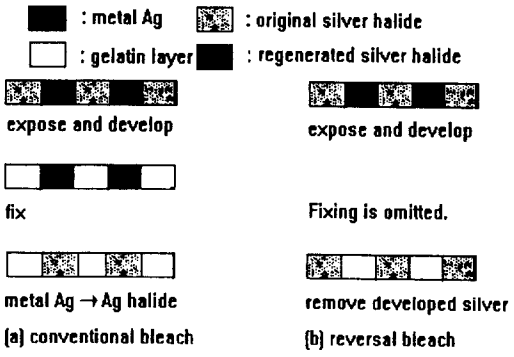

그림 1. 상용표백과 반전표백(잘못된 해석).

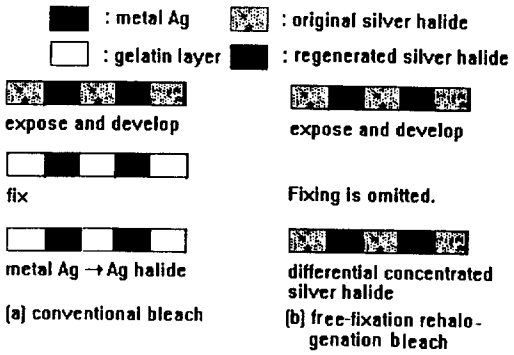

그림 2. 상용표백과 무정착 은염재생성표백 (새로운 해석).

있다. 첫째는 처리하는 동안 입자크기가 증가함으로 인한 산란의 정도가 심화되는 것이고 둘째는 정착과정에서 비노광영역의 할로겐화은이 제거되므로 감광유제의 두께가 감소한다는 것이다. 그림 1에는 이 표백에 의한 은염재생성에 대한 입자의 크기 증가에 대하여 잘못 표시되어 있다. 노광영역에서 현상과 표백에 의하여 생성된 은염은 감광재료를 구성하고 있던 은염과 구분되며 입자크기가 증가되어 그림 2와 같이 수정되어야 한다.

이러한 이유로 정착단계를 생략하고 현상후 홀로그램을 표백하는 방법이 채택되고 있으며 두 가지로 구분하고 있다. 그중 하나가 반전표백으로 그 이론적 배경은 다음과 같다. 현상된 금속 Ag을 Ag^+이온으로 변환시켜 용액에 녹이고 비노광영역의 할로겐화은 입자만으로 홀로그램을 만들어 상용표백의 경우와 정반대의 위치에 은염이 생성되었다는 의미에서 반전표백 방법으로 명명하고 있으며 비노광영역의 할로겐화은 입자는 처리용액에 의하여 크게 영향을 받지 않으므로 산란 값이 작은 것으로 보고하고 있다.[3,10] 그러나 실제 화학반응에서 노광영역에서 현상에 의해 생성된 금속 Ag을 산화제로

표 1. 화학적 처리과정.

과 정	시 간
1. 노출과정	원하는 노출량 조절
2. 현상처리(D-19와 AAC)	4분
3. 수세	1분
4. 정착처리	4분
(Kodak rapid fixer solution A)	
5. 수세	1분
6. 표백처리	맑아질 때까지 (2~6분)
7. 수세	10분
8. 건조	
IPA 50% sol.	2분
IPA 100% sol.	2분

*무정착 은염재생성표백의 경우는 4와 5의 과정을 생략한다.
*IPA: Isopropyl alcohol

이온화하여 Ag^+이온으로 만드는 산화반응은 진행시킬 수 있겠지만 비노광영역에 이미 존재하는 Ag^+이온을 남겨 놓고 노광영역의 Ag^+이온만을 제거할 수 있는 화학반응, 다시 말해서 같은 Ag^+이온을 영역에 따라 선별하여 제거할 수 있는 화학반응은 성립할 수 없다. 또한 표백으로 생성된 할로겐화 은염은 수용성이 아닌 불용성염으로 노광영역에서 제거되는 것이 아니고 부풀은 젤라틴내에 그대로 존재하게 된다. 이와 같은 이론적 고찰을 통하여 그림 1의 (b)에 나타낸 반전표백은 화학적으로 성립할 수 없다는 결론을 얻을 수 있다.

또 한 방법으로 현상된 금속 Ag을 정착과정을 생략하고 표백하여 은염으로 변환시킨 노광영역과 비노광영역에 남아 있는 은염의 조성과 농도 차에 의한 굴절율 변조로 위상형 회절격자를 만드는 것으로 이는 이론적으로 타당하며, 은염의 전반적인 제거가 상용표백보다 적으므로 감광유제층의 두께 변화가 최소화하는 장점을 지닌 것으로 알려져 있으며,[10] 이를 무정착 은염재생성표백이라 한다. 따라서 반전표백이란 화학적으로 성립되지 않는 반응이며, 정착을 생략하고 화학적으로 반응이 성립하는 유일한 표백방법은 무정착 은염재생성표백 뿐이며 반전표백이란 무정착 은염재생성표백의 잘못된 표현이라고 할 수 있다.

결론적으로 표백방법의 분류는 그림 2와 같이 상용표백과 무정착 은염재생성표백으로 구분할 수 있다. 이와 같은 실험적 사실들을 토대로 하여 본 논문에서는 상용표백과 무정착 은염재생성표백 방법으로 투과형 회절격자를 제작하였으며 은염재료의 기록 및 처리에 대한

이론적 배경에서 언급한 바와 같이 상용표백에서 물리적 현상액인 상용의 Kodak D-19와 무정착 은염재생성표백에서 화학적 현상액 AAC(Ascorbic Acid and Carbonate)를 사용하였으며, 표백액에 대한 이론적 고찰과 실험을 통하여 화학처리 단계에서의 각각의 반응과 반응 생성물, 그 특성 및 굴절율 변조에 대하여 고찰하고 최적의 처리조건을 구하고 노광량의 촉매작용과 현상시간에 미치는 영향을 연구 고찰하였다. 표 1은 처리과정이고, 표 2는 사용한 현상액과 정착액 그리고 표백액의 조성이다. 은염 감광물질인 감광유제의 두께가 5 μm인 Agfa Holotest 8E75에 파장 632.8 nm인 He-Ne 레이저 빔을 세기 1 : 1인 두 평행광으로 각도 45°로 입사시켜 노광한 다음 화학 처리하였다.

IV. 각 단계별 화학반응과 특성

홀로그램 제작장치를 통하여 노광된 은염재료의 화학적 처리에 대하여 처리 단계별로 고찰한다. 상용표백과 무정착 은염재생성표백은 정착반응의 사용 여하에 따른 분류로 사용한 표백제에 따라 노광영역과 비노광영역에서의 최종적으로 산출되는 은염의 종류와 생성 위치만 다를 뿐으로 각 처리 단계에서 발생하는 화학반응은 같다. 그러므로 본 논문에서는 전 과정이 생략되지 않은 상용표백으로 고찰하기로 한다.

4.1 현상 처리단계

노광된 건판이나 필름을 현상하면 노광영역은 현상반응에 의하여 금속 Ag이 석출되고 비노광영역은 현상반응속도가 극히 낮아 미반응의 본래의 은염 재료인 할로겐화은염으로 남게 된다. 현상의 화학 반응은 식 (1)과 같다. 이 반응은 노광량에 비례하여 반응속도가 빠르게 진행하여 촉매로 작용하므로 표 1의 화학적 처리과정에서 일률적인 4분간의 현상시간으로 처리하는 것은 무의미하며 노광량에 따라 최적 반응시간을 구할 수 있도록 조정되어야 한다.[9]

현상 화학 반응식 (1)

$$CH_3NH\text{-}C_6H_4\text{-}OH + 2AgBr + Na_2SO_3 \rightarrow CH_3NH\text{-}C_6H_3(SO_3Na)\text{-}OH + 2Ag + HBr + NaBr$$

4.2 정착 처리 단계

현상된 건판은 정착 반응으로 비노광영역의 미반응물질인 할로겐화은이 제거되고 젤라틴 층만 남게 되는데, 무정착 은염재생성표백의 경우에는 이 반응이 생략된다. 정착단계의 화학 반응은 식 (2)와 같다.[13]

정착 화학 반응식 (2)

$$Na_2S_2O_3 + 2AgBr \rightarrow Ag_2S_2O_3 + 2NaBr \quad (1단계\ 반응)$$

$$Ag_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Ag_2S_2O_3\cdot Na_2S_2O_3 \quad (2단계\ 반응)$$

$$Ag_2S_2O_3\cdot Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Ag_2S_2O_3\cdot 2Na_2S_2O_3 \quad (3단계\ 반응)$$

정착의 화학반응은 3단계로 나누어 진행되는데 정착시간이 불충분한 경우에는 최종단계인 3단계의 반응은 일어나지 않고 1단계 또는 2단계 반응으로 종료된다. 반응생성물의 특성으로 1단계 반응의 생성물 $Ag_2S_2O_3$는 물에 불용이며 불안정하고, 2단계 반응의 생성물 $Ag_2S_2O_3\cdot Na_2S_2O_3$는 물에 다소 용해되는 무색의 화합물이며, 3단계 반응의 최종생성물 $Ag_2S_2O_3\cdot 2Na_2S_2O_3$는 물에 잘 녹아서 공기 및 빛에 안전하다. 따라서 정착은 충분한 반응시간이 필요하며, 3단계의 반응까지 진행되어 $Ag_2S_2O_3\cdot 2Na_2S_2O_3$이 생성되어 완전히 물에 녹고 비노광영역에는 순수한 젤라틴 층만 남아야 한다.

만일 불충분한 정착시간으로 처리된다면 1단계의 반응생성물 $Ag_2S_2O_3$이나 또는 2단계의 반응생성물 $Ag_2S_2O_3\cdot Na_2S_2O_3$가 생성되며 반응이 완결되어 수세에서 비노광영역에는 물에 불용인 반응생성물인 은염이 남게 되어 굴절율 변조의 효과를 감소시키는 원인이 되어 회절효율 저하를 초래하며, 홀로그램이 제작된 이후에도 빛에 의하여 변색되며 더욱 회절효율을 감소시키게 된다. 따라서 표 1의 화학적 처리과정의 4분간의 고정된 정착처리는 무의미하다. 20℃의 액온에서 4분 이상의 충분한 정착시간이 필요하며 또한 장시간 사용함에 따라 정착액의 환원력이 저하되기 때문에 사용정도에 따라 처리시간은 더 길게 조정되어야 한다.

4.3 표백 처리단계

현상과 정착반응이 완료된 홀로그래픽 회절격자는 현상반응에서의 반응생성물인 노광영역의 금속 Ag과 비노광영역의 미반응 할로겐화 은염이 제거되고 남은 젤라틴 영역으로 구성되어 있는데 이를 진폭형이라 하며 노광영역의 불투명한 금속 Ag 때문에 이론상으로 50% 이하의 회절효율을 나타낸다.

따라서 상대적으로 매우 낮은 회절효율을 높이기 위하여 표백 처리하여 위상형으로 전환시킨다. 일반적으로 많이 사용하는 표백액과 최종반응 생성물인 은염의 종류는 화학반응식 (3)～(8)과 같다.[14,15]

각종 표백제에 의한 화학반응식과 최종생성물인 은염

$$Ag + FeCl_3 \rightarrow AgCl\downarrow + FeCl_2 \quad (3)$$

$$Ag + FeBr_3 \rightarrow AgBr\downarrow + FeCl_2 \quad (4)$$

$$2Ag + KI_3 \rightarrow 2AgI\downarrow + KI \quad (5)$$

$$4Ag + 4K_3Fe(CN)_6 \rightarrow Ag_4Fe(CN)_6\downarrow + 3K_4Fe(CN)_6 \quad (6)$$

$$Ag + HgCl_2 \rightarrow AgHgCl_2\downarrow \quad (7)$$

$$6Ag + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Ag_2SO_4\downarrow + K_2SO_4 \quad (8)$$

이들 중 식 (8)의 황산 산성의 중크롬산칼륨 표백액을 사용한 표백반응에서 생성된 반응생성물 Ag_2SO_4는 굴절율(n)이 1.785인 불용성의 투명한 은염으로 그 이온 반응식은 식 (9)와 같다. 이 염은 식 (10)과 같이 다시 KBr과 반응하여 할로겐화은염이 되므로 식 (8)을 이용하여 노광영역의 황산은과 비노광영역의 할로겐화 은염의 조성차로 또는 식 (10)을 이용하여 할로겐화 은염만의 농도차에 의한 굴절율차로 위상형 회절격자를 제작하며 최근에는 표백액으로 이를 많이 사용한다.[5]

$$6Ag + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Ag^+ + 7H_2O \quad (9)$$

$$Ag_2SO_4 + 2KBr \rightarrow 2AgBr + K_2SO_4 \quad (10)$$

따라서 본 논문에서도 황산 산성의 중크롬산 칼륨 용액을 표백액으로 사용하였으며 조성 중 KBr의 첨가여하에 의하여 반응생성물이 황산은과 할로겐화은염에 따른 굴절율 변조 형태와 회절효율에 영향에 대하여 실험하기 위하여 표 2의 (3)과 같은 표백액을 사용하였다.

표 2. 사용시약의 조성

(1) 현상액(developer)

시약명	조 성	
D-19 현상액	Metol	2 g
	Sodium sulfate	90 g
	Hydroquinone	8 g
	Sodium carbonate	50 g
	Potassium bromide	5 g
	Water up to	1000 ml
AAC 현상액	L-ascorbic acid	18 g
	Sodim carbonate	90 g
	Water up to	1000 ml

(2) 정착액

시약명	조 성	
Fixer	Distilled water	500 ml
	Sodium thiosulfate	240 g
	Sodium sulfate	10 g
	Sodium bisulfate	25 g
	Water up to	1000 ml

(3) 표백액(bleacher)

시약명	조 성	
표백액 1	Potassium dichromate	0.8 g
	Potassium bromide	4 g
	Sulfuric acid	1 ml
	Water up to	1000 ml
표백액 2	Potassium dichromate	0.8 g
	Sulfuric acid	1 ml
	Water up to	1000 ml

V. 회절격자의 회절효율 측정

홀로그램의 회절효율을 측정하는데 사용한 장치는 그림 3과 같다. 이 장치에서 홀로그램을 회전시키면서 1차 회절광량과 0차 투과광량을 측정한다. 레이저 파워가 큰 경우는 광검출기의 손상을 방지하고 측정범위를 초과하지 않도록 빔감쇄기(beam attenuator)를 설치한다. 회절효율 η_0는 입사광량에 대한 Bragg각도에서 1차 회절광량의 비로 식 (11)과 같이 정의한다.

$$\eta_0 = I_1/I_0 \quad (11)$$

I_0 : 입사광량

I_1 : Bragg각에서 1차 회절광량

회절효율을 측정할 때에 입사파가 은염건판의 양면에서 반사가 일어나므로 엄밀한 의미의 입사광량은 반사된 광량을 뺀 $I_0 - I_R$이다. 이를 고려한 회절효율을 고유 회절효율(intrinsic diffraction efficiency)라 하며 식 (12)와 같이 정의한다. 본 논문에서 회절효율은 반사광량을 고

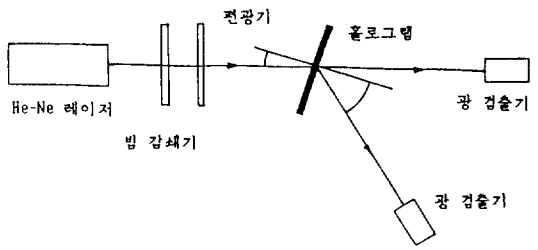

그림 3. 회절효율을 측정하기 위한 장치.

려하여 고유 회절효율로 측정 계산하였으며, 최적조건에서 일반적인 회절효율은 71% 이상이었으며, 고유회절효율은 80% 이상이었다.

$$\eta_1=\frac{I_1}{I_0-I_1} \tag{12}$$

I_R : 은염건판의 경계면에서의 반사광량

VI. 실험 및 결과 고찰

6.1 표백 실험

6.1.1 상용표백 실험

상용표백에서 표백액 1은 조성 중 KBr을 포함하고 있기 때문에 식(8)의 Ag_2SO_4는 KBr과 반응하여 화학반응식 (10)에 의하여 할로겐화은을 재생성한다. 따라서 정착과정에서 비노광영역의 젤라틴과 노광영역의 재생성된 AgBr의 굴절율 차에 의한 변조가 이루어진다.

한편 표백액 2는 조성 중 KBr이 없기 때문에 식 (8)의 단계에서 반응이 완결되어 반응생성물은 Ag_2SO_4가 되어, 젤라틴과 Ag_2SO_4의 굴절율차에 의한 변조가 형성된다. 실험결과는 그림 4와 같다.

굴절율의 비교에서 $Ag_2SO_4(n=1.785)<AgBr(n=2.253)$ 이므로 최종생성물이 황산은인 경우가 할로겐화 은염보다 굴절율이 작다. 따라서 KBr이 포함되지 않은 표백액 2에 의해 만들어진 조성이 다른 Ag_2SO_4와 AgBr로 형성된 회절격자의 경우가 회절효율이 낮다. 표백액 1에 의한 재생성된 AgBr과 비노광영역의 AgBr의 농도차이로 만들어진 굴절율 변조된 위상형 회절격자는 80%의 높은 회절효율을 보여주고 있다. 그러므로 상용표백에서는 물리적 현상액과 조성중에 KBr을 포함한 황산산성의 중크롬산칼륨 표백액을 사용할 때 가장 높은 회절효율을 얻을 수 있다.

6.1.2 무정착 은염재생성 표백 실험

현상후 정착과정을 생략한 은염재생성표백에서는 표백액 1을 사용한 경우는, 현상에서 비노광영역의 AgBr과 노광영역의 재생성된 AgBr의 농도차에 기인한 굴절율차로 변조되며 표백액 2를 사용한 경우는 비노광영역의 AgBr과 노광영역에 생성된 은염 Ag_2SO_4에 의한 조성이 다른 두물질의 굴절율차에 의한 변조가 형성된다.

은염 재생성표백 실험에서는 표백액 2에 의하여 생성된 황산은과 비노광영역의 할로겐화은의 굴절율차에 의해 형성된 회절격자의 효율이 그림 5에 나타낸 것과 같이 표백액 1에 의한 것보다 높다. 이는 정확하지는 않지만 무정착 은염재생성표백에서 화학적 현상액을 사용하므로 노광과 비노광영역의 할로겐화 은염의 천이가 없는 상태에서 은염의 재생성은 입자의 크기 변동은 있으나 농도의 차가 크게 발생하지 않기 때문에 큰 굴절율차를 만들 수 없기 때문에 조성이 다른 두물질의 굴절율차가 오히려 보다 높은 효율을 발생시킨 것으로 고려된다.

6.2 노광량과 현상시간과의 관계

고효율의 홀로그램을 제작하기 위하여 현상, 정착 및 표백의 적합한 처리과정과 화학제의 조성비, 그리고 제작하는 주위 환경으로 습도 온도 등의 파라미터도 중요하지만 가장 중요한 파라미터는 최적 노광조건을 구하는 것이라는 많은 논문을 통한 실험결과가 발표되어

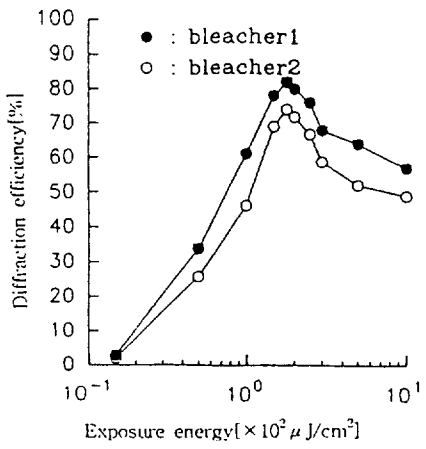

그림 4. 상용표백과 표백액에 따른 노광량 대 회절효율.

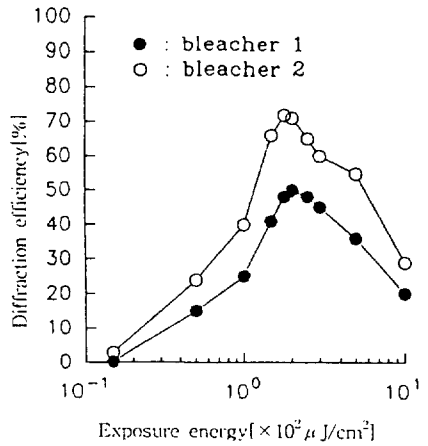

그림 5. 무정착 은염재생성표백에서 표백액에 따른 노광량 대 회절효율.

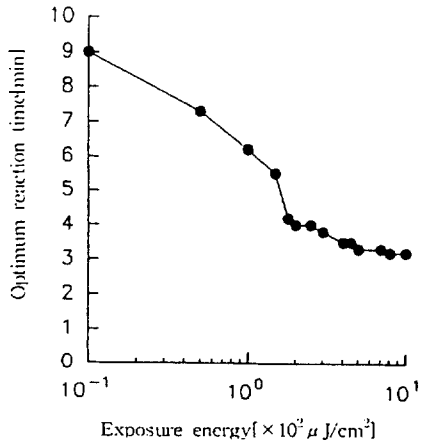

그림 6. 최적 회절효율을 얻기 위한 노광량 대 조정된 현상시간.

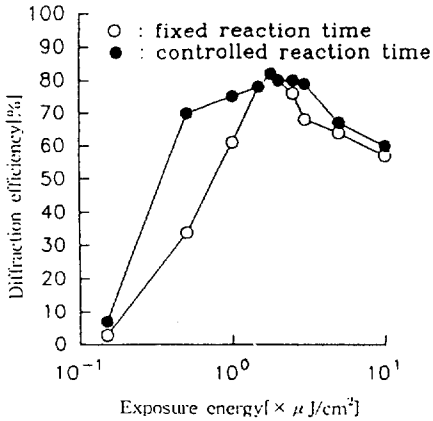

그림 7. 현상시간 조정 조건에 따른 노광량 대 회절효율.

있다.[4,5,10]

그러나 처리방법으로 노광 200 [μJ/cm^2]에서 현상시간 4분으로 고정하여 사용하고 있는데 은염재료에 대한 특성곡선 범위 내에서 선형변화를 하기 때문에 노광량에 따라 현상시간을 조절할 수 있을 것으로 가정할 수 있다. 노광량에 대한 현상반응의 촉매로의 작용여부를 측정하기 위하여 실험하였으며 결과는 그림 6, 그림 7과 같다. 그림 6의 실험결과에 나타난 것처럼 노광량이 일정범위 내에서 현상 반응의 촉매로 작용하기 때문에 반응시간이 노광량에 비례하는 것을 알 수 있다.

홀로그램 제작에서 일반적으로 180~200 [μJ/cm^2]의 노광량일 때 현상시간을 4분 정도로 조정하면 회절효율이 양호한 회절격자를 얻을 수 있으나 상대적으로 이 범위보다 노광량이 적거나 큰 경우라도 현상시간을 7.5-3분 범위에서 최적이 되도록 조정한다면 70% 이상의 회절효율을 얻을 수 있다는 실험결과를 얻었다. 이는 노광량이 현상화학작용의 촉매로 작용하여 화학반응 속도를 촉진하기 때문이다. 그러나 노광량이 400~700 [μJ/cm^2]의 범위에서는 일정한 회절효율 값을 유지하게 되고 노광량이 800 [μJ/cm^2]이상이 되면 촉매로의 역할이 크게 감소하여 반응속도에 별로 영향을 미치치 못하게 되며 오히려 효율을 감소시키는 요인이 되었다. 그러므로 노광량을 180~200 [μJ/cm^2]의 범위로 고정하여 현상시간을 4.0분으로 고정하여 처리한다는 것은 평균값으로 적정한 회절효율을 얻을 수 있을 뿐으로 고효율 회절격자를 제작하기 위한 최적조건이라고 할 수는 없으며, 50~350 [μJ/cm^2]의 노광량에서 그림 7과 같이 적정한 현상시간을 구하여 화학 처리한다면 높은 회절효율을 갖는 홀로그램 제작할 수 있다는 것을 알 수 있다.

VII. 결 론

은염 홀로그래픽 회절격자를 제작하는 화학적 처리과정에 대하여 이론적으로 고찰하였으며 표백방법에 대한 고찰을 통하여 반전표백이 화학적으로 성립할 수 없는 반응이라는 결과를 얻었으며 새로운 표백방법과 감광재료에서 일어나는 기구(mechanism)에 대하여 논하였다. 실험을 통하여 표백방법과 표백액의 조성에 따른 화학반응과 반응 생성물 그리고 그 특성 및 굴절율 변조과정을 해석하였으며 각각의 노광량에 대하여 최적의 회절효율을 얻을 수 있도록 현상시간을 조절한 실험을 통하여 노광량이 현상반응에서 촉매로 작용한다는 결과를 얻어 노광량 50-350 [μJ/cm^2] 범위에서 70% 이상의 높은 회절효율을 갖는 회절격자를 제작하였다.

따라서 제한된 노광량과 일정하게 정해진 화학적 처리시간으로 회절효율을 높일 수 없으며, 표 1의 화학적 처리시간은 일반 사진에서 노광처럼 널리 사용되는 일반적인 경우이며 광학적으로 요구되는 높은 회절효율의 회절격자를 제작하기 위하여 노광량과 화학적처리 시간은 실험결과와 같이 재조정되어야 한다는 결론을 얻었다.

참 고 문 헌

[1] M. Hutley, Diffraction gratings(Academic Press, London, 1982) pp. 1-3.
[2] T. Gaylord and M. Moharam, Proc. of IEEE, 73, 894(1985).

[3] P. Hariharan, Optical holography(Cambridge University Press, 1984) pp. 41-62, 96-99.
[4] N. Kim, Opt. Comm. **105**, 1(1994).
[5] B. H. Yoon and N. Kim, KITE, **29-A**, 66(1992).
[6] D. Cooke and A. Ward, Appl. Opt., **23**, 934(1984).
[7] J. Crespo, A. Fimia, and J. Quintana, Appl. Opt. **25**, 1642(1986).
[8] R. Van Renesse, Photo. Sci. and Eng. **24**, 114 (1980).
[9] T. James and A. Kocher, The theory of the photographic process(Macmillan Co., New York, 1966) pp.
[10] P. Hariharan and C. Chidley, Appl. Opt. **26**, 3895 (1987).
[11] N. Phillips, A. Ward, R. Cullen and D. Porter, Photo. Sci. and Eng. **24**, 120(1980).
[12] P. Hariharan, Opt. Comm. **56**, 318(1986).
[13] 안홍국, 사진화학(범경출판, 1985) pp. 69-71.
[14] J. Upatnieks and C. Leonard, JOSA **60**, 297(1970).
[15] R. Renesse and F. Bouts, Optik. **38**, pp. (1973).

A New Analysis on the Bleaching Mechanism and the Catalysis of Exposure in Holographic Diffraction Grating Fabricated with Silver Salt

Byeong Ho Yun and Nam Kim
Department of Computer & Communications, Chungbuk National University, Chongju 360-763, Korea

(Received: May 10, 1996)

In this paper, the chemical process of each step in fabricating the holographic phase diffraction grating with silver salt sensitive materials has been studied in detail. A new analysis of the bleaching methods have been made through the study. The result shows that among the types of bleaching methods, the reversal bleach can not be reacted chemically. And the experiments about the chemical reactions, the characteristics of the reaction products and the refractive modulation types by the bleaching methods have been done to prove the theory. It is investigated that the exposure acts as the catalyst of developing reaction and affects the developing reaction time conspicuously. At the optimum developing reaction time, which could be taken from the experiments, the holographic diffraction gratings with high diffraction efficiency over 70% could be obtained in the range of the exposure quantity 50~350 [μJ/cm^2]. From the experiments about the correlation of the chemical processing conditions of the composition of developers, the exposure, and the developing reaction time, it has proved that the enhancement of the diffraction efficiency is impossible in the limited exposure energy and conventional constant chemical reaction time.