

## Acrylamide Photopolymer 의 제작 및 홀로그래프 기록 특성\*

경천수 · 성기영 · 박종훈 · 최옥식

영남대학교 물리학과

이윤우 · 이인원

한국표준과학연구원 양자연구부

서호형 · 이일항

전자통신연구원 기초기술연구부

(1997년 11월 10일 받음)

Acrylamide의 광중합(photopolymerization) 반응에 의해 형성되는 acrylamide photopolymer를 제작하고 홀로그래프 형성과정을 설명하였다. MB(methylene blue) 색소에 의한 빛의 흡수 및 표백과정과 TEA(triethanolamine)에 의해 라디칼중합을 하는 acrylamide 중합과정에 대해 자세히 논하였다. Beer-Lambert의 광화학 표백 모델(photochemical bleaching model)을 이용하여, photopolymer의 흡수계수와 표백률상수(bleaching rate constant)를 구하였다. 그리고 acrylamide photopolymer의 홀로그래프 특성에 기여하는 홀로머(monomer)의 양과 회절효율과의 관계 및 노출량에 따른 회절효율을 측정하였다. 고분자 결정(polymer crystal)의 grain에 의한 산란효과와 정착(fixing) 방법에 대해서도 논하였다.

### I. 서 론

홀로그래피는 3차원 영상 디스플레이 뿐만 아니라, 광데이터 처리, 광학소자의 제작 및 광 메모리, 그리고 레이저 빔 스퀘어링 등 많은 분야에서 응용이 되고 있다. 특히 소형화, 저가격화, 간편화를 지향하는 추세에 따라 기존의 재래식 광학 소자들이 홀로그래픽 광학 소자들로 대체되고 있어서 이에 적합한 홀로그래프 기록매질의 연구와 개발은 매우 중요하다.<sup>[1]</sup> 이상적인 홀로그래프 기록 매질이 가져야 할 특성들은 감광 영역이 넓어야 하고(400-700 nm), 높은 감도와 고분해능을 가지며 회절 효율이 높아야 한다. 또한 기록매질의 현상과정은 간단하고 처리시간이 짧을수록 좋을 뿐만 아니라 감광매질의 재사용이 가능하며, 보존기간이 길어야 한다. 최종 현상 처리후에 열이나 빛, 또는 용매에 의해 감광되지 않아야 하며, 다양한 두께와 크기로 사용 가능해야 하며, 값이 싸야 한다.<sup>[2]</sup> 홀로그래프 기록 매질로는 photographic plates, thermoplastics, photore-sists, dichromated gelatin(DCG), photopolymer 등이 있는데, Agfa 8E75HD, Kodak 649F 등의 상업용 photographic plate는 회절효율이 낮고, 습식 현상 과정 때문에 지저분해 진다는 결점이 있으나 값이 싸고 가장 보편적으로 사용된다. DCG의 경우 처리 과정이 복잡하다는 단점이 있지만, 회절 효율과 분해능이 높아서 HOE 제작에 유리한 홀로그래프 기록 매질로서 많이 연구되고 있다.<sup>[3,4]</sup> 또, 최근에는 홀로그래프 기록 매질이 가져

야 할 이러한 장점들을 가지면서, 현상과 정착 과정이 간편한 매질인 포토폴리머(photopolymer)에 대한 연구와 응용이 활발하게 진행되고 있다.

세계 최초의 감광성 수지는 1952년에 미국의 Kodak사에서 만든 PVC(polyvinylcyanamate)로, 빛에 감광되면 고분자나 고분자들 사이에서 반응하여 결합하고 녹지 않게 된다. 이러한 감광성 수지가 처음에는 사진 제판이나 판 인쇄에 있어서 감광성인 내산성 피막, 즉 포토레지스트로 개발되었다.

1969년 Close는 10-20  $\mu\text{m}$  두께의 acrylates 홀로머(monomer) 용액과 methylene blue(MB) 색소를 이용하여 고분자 필름을 제작하였으며, 694 nm의 ruby 레이저로 1-30  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  노출하여 굴절률 변조에 의한 45%의 회절 효율과 1000 lines/mm의 분해능을 얻었다. 그러나 고분자 입자들에 의한 산란 노이즈는 SNR을 감소시키고, 감도가 낮고 보존기간이 짧은 단점이 있었다.<sup>[5]</sup> Sugawara는 acetylacetone(ACA) 또는 triethanolamine (TEA)과 같은 광환원제를 사용하였으며, TEA가 ACA보다 높은 회절 효율을 나타내었다.<sup>[6]</sup> 그리고 Jenny등은 보호 고분자(protective polymer)를 첨가하여 안정된 감광층을 만들었다. 보호 고분자(protective polymer)는 polyvinylacetate, methylcellulose, polyvinyl alcohol과 gelatin 이었다. 몇몇 혼합물에서 부피효과를 얻었지만 회절효율은 0.5%에 그쳤다.<sup>[7]</sup>

지금은 DuPont사 등에서 주로 상업용으로 제작하고 있으며,<sup>[8,9]</sup> 광학적 특성<sup>[10,11]</sup>이나 홀로그래프 형성과정<sup>[12]</sup> 디스플레이, 광학적 패턴인식,<sup>[13]</sup> 홀로그래픽 광학소자 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 acrylamide를 홀로머로 하는 photopolymer를 제작하였으며, 빛을 촉매로 한 광중합 반응(photopolymerization)

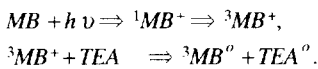
\*이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

에 의한 홀로그래프의 형성 과정들을 설명하였다. MB색소에 의한 빛의 흡수 및 표백과정과 TEA에 의해 라디칼중합을 하는 acrylamide 중합과정에 대해 자세히 논하였다. 노출량에 따른 파장별 흡광도를 측정하였으며, Beer-Lambert의 광화학 표백 모델을 이용하여 제작된 acrylamide photopolymer의 흡수계수와 표백률 상수를 구하였다. 표백률 상수의 크기와 광표백시간과의 관계를 알아 보았고, acrylamide photopolymer의 홀로그래프 특성에 크게 기여하는 홀몸체의 양과 회절효율과의 관계 및 노출량에 따른 회절효율을 측정하였다. 고분자 결정에 대한 grain의 산란효과와 정착 방법에 대해서도 설명하였다.

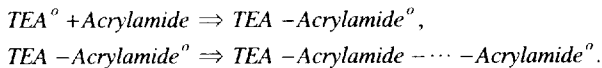
## II. Acrylamide Photopolymer의 홀로그래프 형성 이론

감광성 수지는 일반적으로 홀몸체, 색소, 환원제 등의 합성에 의해 제작된다. 여기서 홀몸체는 비닐 화합물이나 폴리 에틸렌 등의 중합성 홀몸체이고, 색소는 에오신(eosin)이나 MB, Methyl Red 등이 사용되고, 환원제로는 TEA나 ACA 등이 사용되는데, 본 실험에 사용된 홀몸체는 acrylamide로 물이나 알코올, 아세톤 등에서 녹은 용점 85°C의 결정이다. 색소로는 MB를 사용하였고, 환원제는 TEA를 사용하였다. 포토폴리머의 홀로그래프 형성 과정은 다음과 같이 표현될 수 있다.<sup>[14]</sup>

○ 광표백과정 (photobleaching process):



○ 광중합과정(photopolymerization process):



광표백 과정은 물에 녹은 양이온 상태의 MB가 photon을 흡수하면, 여기된 1가의 상태로 되었다가 곧바로 준안정 상태 (metastable)인 3가의 상태(triplet state)로 되며 이어서 TEA로부터 전자를 받아서 leuco MB(무색의 MB)를 형성하는 과정으로 이루어진다. 하지만 이 leuco MB에 빛의 노출을 중단시키면, 산소와 반응하여 전자를 내놓고 원래의 청색의 MB로 되돌아 오게 된다.<sup>[15]</sup> TEA는 물에 녹아 음이온의 상태로 존재하는데, 여기된 3가 상태의 MB에게 전자를 주고, 중성인 라디칼(radical)을 형성하게 된다. 그리고 acrylamide와 라디칼 중합을 해서 고분자(poly-acrylamide)를 형성시킨다. 이 중합과 홀몸체의 diffusion이 결과적으로 굴절률의 공간적 변조를 발생시킨다.

Photopolymer의 라디칼 반응은 두 라디칼 끼리의 결합(combination or coupling)이나 한 수소 라디칼이 다른 라디칼 중심으로 이동하여 2개의 고분자를 만들면서 정지하게 된다. 광중합 과정은 빛에 의한 가교반응(crosslinking)에 의해 겔화(gelation)가 일어나는 과정으로 반응시간이 길어짐에 따라 가교반응한 중합체(gel)들이 점차 증가하여 중합이 될 수 있는 홀몸체들의 수가 줄어든다. 그 결과 광중합 반응은 서서히 멈추게 되는데, 이러한 효과를 겔 효과(gel effect)라고 한다.

## III. 실험 및 결과

### 3.1. photopolymer의 제작

본 실험에서 제작된 photopolymer는 PVA(Polyvinyl Alcohol) 10%와 acrylamide(CH<sub>2</sub>:CHCONH<sub>2</sub>=71.08) 6%, TEA (Triethanolamine, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>N=149.19) 4%, MB(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl-xH<sub>2</sub>O) 1.4×10<sup>-3</sup> mole/liter 로 구성된다. PVA를 증류수와 섞어 75°C까지 온도를 높이면서 완전히 녹인 다음, 온도를 서서히 낮춘다. 여기에 acrylamide 6%와 TEA 4%, MB 1.4×10<sup>-3</sup> mole/liter를 넣고 오랫동안 서서히 젓는다. Acrylamide는 접착제나 종이, 섬유의 처리제로 사용되는 결정으로, 물, 알코올, 아세톤 등에 녹지만, 깨끗한 필름을 제작하기 위해서는 미세하게 갈아야 한다. 그렇지 않은 경우 완전히 녹지 않아서 제작된 후 홀로그래프 기록시 노이즈로 작용한다. 제작과정에서의 광화학 반응을 방지하기 위해 모든 제작과정은 암실상태에서 수행하였다. PVA와 acrylamide의 양을 조절해서 원하는 두께의 감광층(photosensitive layer)을 제작할 수 있다. Photopolymer는 중력법(gravity settlement method)<sup>[14]</sup>으로 코팅하였으며, 두께는 약 70 μm 였다. 포토폴리머는 온도와 습도에 민감하지 않으나,<sup>[2]</sup> 본 연구에서는 온도와 습도를 각각 20°C, 60%로 고정시켜 실험하였다.

### 3.2. 광표백(photobleaching) 특성

광학밀도는 필름내 감광물질의 밀도를 의미하며, 투과율의 대수를 취한 것으로 정의된다. 제작된 photopolymer의 파장별 광학밀도를 조사하기 위해 Hewlett-Packard 8452A Diode-Array Spectrophotometer를 사용하였다. 그림 1은 HP Spectrophotometer로 측정한 acrylamide photopolymer의 파장별 광학밀도이다. 노출하기 전의 photopolymer의 광학밀도는 633 nm에서 1.03이었다.

He-Ne 레이저 (633 nm파장) 광으로 포토폴리머 박막을 조사하면 광학밀도가 감소한다. 노출량에 따라 감소하는 광학

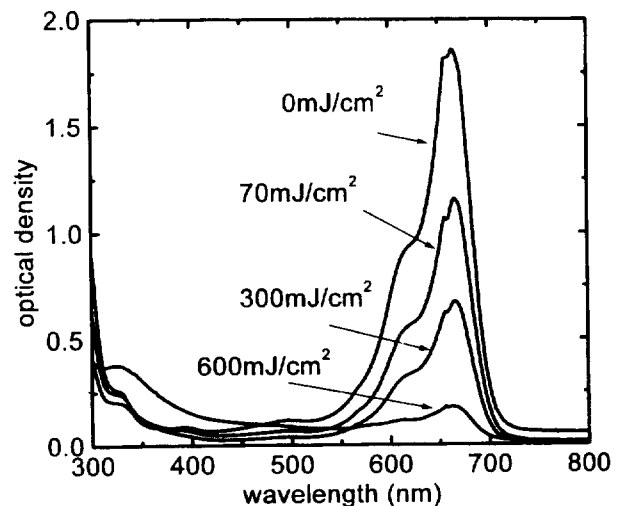


그림 1. Photopolymer 박막의 노출량에 따른 광학밀도(optical density) 변화. (633 nm의 He-Ne 레이저 사용).

밀도 스펙트럼 변화는 그림 1과 같다. 70 mJ/cm<sup>2</sup>을 노출했을 때는 0.62, 300 mJ/cm<sup>2</sup> 노출했을 때는 0.37, 600 mJ/cm<sup>2</sup> 노출했을 때는 광학밀도가 0.12로 줄어 들었다. 이것은 흡수한 레이저 광파의 에너지가 증가할수록 광표백에 의해 leuco MB로 변화한 양이 많아짐을 의미한다.

색소에 의한 광화학 표백 모델은 Beer-Lambert 방정식이라고 알려져 있는, 다음과 같은 두 개의 결합된 미분방정식에 의해 표현된다.<sup>17-19)</sup>

$$\frac{\partial D(x, y, z, t)}{\partial t} = -kD(x, y, z, t)I(x, y, z, t) \quad (1)$$

$$\frac{\partial I(x, y, z, t)}{\partial z} = -\epsilon D(x, y, z, t)I(x, y, z, t) \quad (2)$$

여기서  $D(x, y, z, t)$ 는 광화학 반응이 시작된 후 시간  $t$ , 필름의 깊이  $z$ 에서 색소 분자들의 농도이고,  $I(x, y, z, t)$ 는 시간  $t$ , 필름의 위치  $(x, y, z)$ 에서의 빛의 세기이며,  $k$ 는 표백률 상수이다.  $\epsilon$ 은 색소의 몰 흡광계수(molar extinction coefficient)로, 표백률 상수  $k$ 값을  $\epsilon$ 으로 나눈 값이 양자거동율(quantum yield)이 된다. 양자거동율은 photochromic system의 광반응에서 가역적인 정도를 백분율로 표시한 것으로, electron donor인 TEA의 농도가 커지면 그 값도 커진다.<sup>18)</sup> 식 (2)는 보다 정확하게, 매질의 깊이에 따른 빛의 세기 변화  $\frac{\partial I(x, y, z, t)}{\partial z}$ 는  $-I(x, y, z, t)\{\epsilon D(x, y, z, t) +$

$\epsilon M(x, y, z, t) + \epsilon' P(x, y, z, t)\}$ 로 표현할 수 있으며,  $M(x, y, z, t)$ 는 광화학 반응이 시작된 후 시간  $t$ , 필름의 깊이  $z$ 에서 흡몰체들의 농도이고,  $P(x, y, z, t)$ 는 광화학 반응이 시작된 후 시간  $t$ , 필름의 깊이  $z$ 에서 고분자들의 농도이며,  $\epsilon, \epsilon'$ 는 각각 흡몰체와 고분자의 흡수계수이다. 광 표백이 일어나는 짧은 시간동안에 광표백반응에 비하여 광중합반응은 무시할수 있을 정도로 작다고 가정할 수 있으므로  $-I(x, y, z, t)\{\epsilon M(x, y, z, t) + \epsilon' P(x, y, z, t)\}$  항은 무시할 수 있다. 색소 첨가된 고분자 필름의 한면에만 빛이 조사되므로 위의 식들은  $t$ 와  $z$ 에만 의존적이다. 식 (1)과 식 (2)를 풀면 투과율  $T$ 는 식 (3)과 같이 주어진다.<sup>19)</sup>

$$T = \frac{e^{-\alpha d}}{e^{-kI} (1 - e^{-\alpha d}) + e^{-\alpha d}} \quad (3)$$

여기서  $\alpha$ 는 흡수 계수,  $d$ 는 박막의 두께,  $I_0$ 는 입사광의 세기를 나타낸다. 그림 2는 광표백 투과율 곡선을 나타낸다. 그림에서 점선은 실험값이고, 실선은 이론곡선이다. Spectrophotometer 측정에 의한 광학밀도는 1.03 이므로, 흡수계수  $\alpha=147 \text{ cm}^{-1}$  이고, 실험치와의 curve fitting에 의해 표백률 상수  $k=2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 을 얻었다. 표백률 상수  $k$  값은 양자거동율과 몰 흡광계수  $\epsilon$ 에 비례하는 값으로 투과율이 포화될 때까지의 광표백 시간이 줄어들수록 그 크기가 커지게 된다.

그림 3은 광표백시간에 대한 투과도이론 곡선으로서 몇몇 다른  $k$  값에 따라 그 기울기가 달라지는 것을 볼 수 있다.  $k$  값이 각각 (a)는  $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$  이고, (b)는  $2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ , (c)는  $3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ , (d)는  $4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$  이다. 흡광계수는 흡수계수와 산란계수의 합으로 보통은 산란계수를 0으로 둔다. 그림 3에서는 물질이 같은 흡수계수를 가질 때,

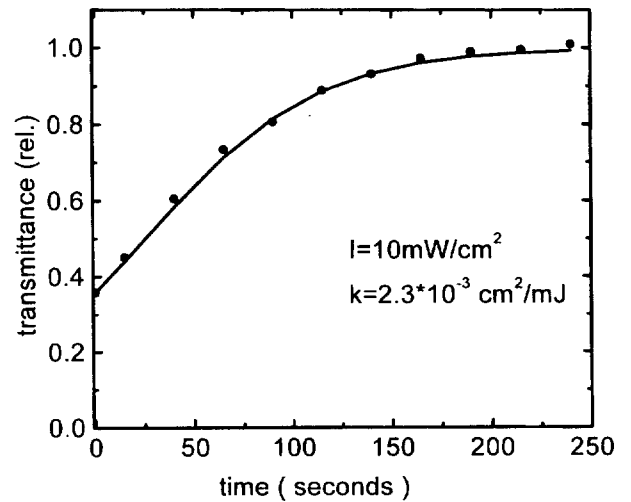


그림 2. 광표백(photobleaching) 투과율 곡선. (실선은 이론 곡선, 점선은 실험 데이터).

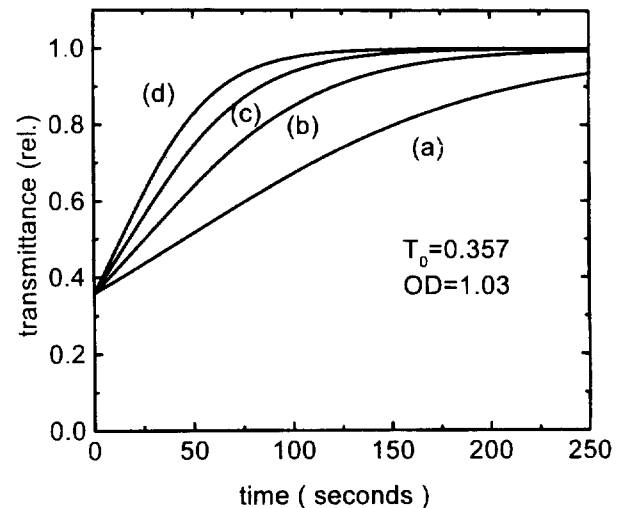


그림 3. 광표백시간에 대한 투과율 이론 곡선. (a) 표백률 상수  $k=1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ , (b)  $k=2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ , (c)  $k=3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ , (d)  $k=4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ .

투과율이 포화 되기까지 걸리는 시간이 적을수록 양자거동율이 커지는 것을 알 수 있다. 또 양자거동율은 electron donor의 농도가 커지면 그 값이 커지므로, TEA의 농도가 커지면 표백률 상수  $k$ 값이 커진다.

그림 4는 그림 2의 투과율 곡선에 대한 H-D 곡선으로  $\log$ (노출량)의 함수로서 광학밀도를 측정할 수 있다. 선형적인 구간의 감마( $\Gamma$ )값은 약 -0.3 정도이다.

### 3.3. 광중합(photopolymerization) 과정과 실시간 홀로그래프 기록

그림 5는 제작된 photopolymer의 실시간 홀로그래프의 회절 효율을 측정하기 위한 실험 장치도이다. 기록 광원은 파장이 633 nm인 He-Ne 레이저이고, 측정하는(reading) 광원은 파장이 488nm인 Ar-ion 레이저이다. 이것은 제작된 포토폴리머의

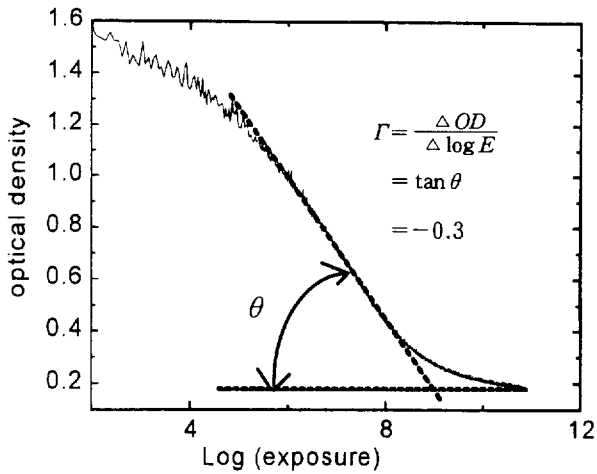


그림 4. Photopolymer 박막의 Hurter-Driffield 곡선.

spectrophotometer에 의한 흡수 스펙트럼 측정(그림 1)에서 633 nm 파장 영역에서 흡수가 크기 때문에 633 nm 파장의 He-Ne 레이저를 기록광원으로 사용하였다. 또, 488 nm 파장영역의 흡수가 적고, 투과율을 측정하면 짧은 시간에 거의 모두 투과하기 때문에, 488 nm 파장영역의 Ar-ion 레이저를 측정하는 광원으로 사용하였다. 488 nm 파장에서 acrylamide photopolymer는 광표백반응과 광중합 반응이 없었으며 투명한 창(clear window)이었다.

그림 5의 장치도에서 입사하는 He-Ne 레이저의 두 빔에 의해 투과형 회절격자가 만들어지고, 브래그 조건(Bragg condition)을 만족하는 각도로 Ar-ion 레이저 빔을 입사시켜 회절 광파를 측정하고 A/D convertor를 거쳐 PC로 회절광파의 세기를 저장하였다. 필름에 입사하는 He-Ne 레이저 광의 두빔

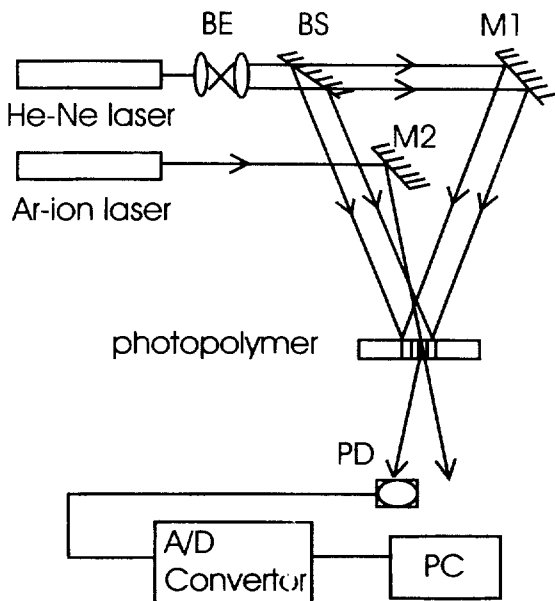


그림 5. 제작된 photopolymer의 회절효율을 측정하기 위한 실험 장치. (BE: beam expander, BS: beam splitter, M1, M2: mirrors, PD: photodetector).

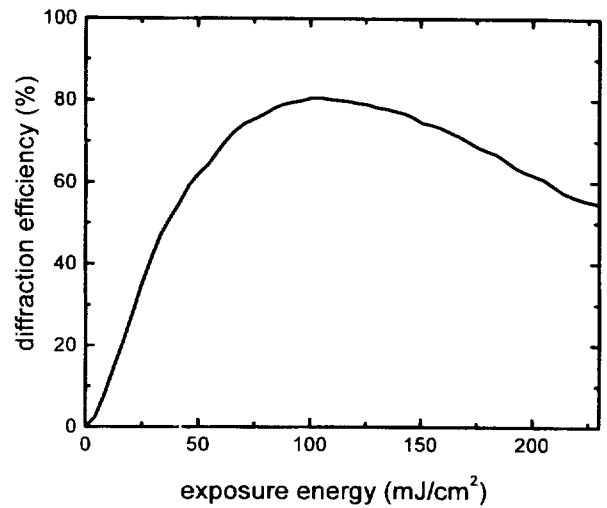


그림 6. 노출량에 따른 회절효율곡선.

의 입사 각도( $2\theta$ )는  $40^\circ$ 로 하였다. 그림 6은 노출량에 따른 회절효율을 나타내며 80%의 최대 회절효율을 얻었으며 이때의 노출량은 약  $100 \text{ mJ/cm}^2$  이었다. Kogelnik의 회절효율 이론에 따라 Bragg 조건을 만족하는 회절효율은  $\eta = \sin^2\left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta}\right)$  이며 굴절률 변조  $\Delta n = \frac{\lambda \cos \theta}{\pi d} \sqrt{\eta}$  으로부터 굴절률 변조값 0.17을 얻었다.

Acrylamide photopolymer에 입사하는 평면파의 각도( $\theta$ )를  $20^\circ$ 로 하였으므로 제작된 투과형 회절격자의 공간 진동수 (spatial frequency)는 약 1000 lines/mm이고, 격자 주기  $M$ 는  $1 \mu\text{m}$  였다. 그림 7은 제작된 회절격자의 현미경 사진이다.

두 빔의 간섭무늬에서 밝은 부분에서의 중합속도가 어두운 부분의 중합속도보다 빠르므로, 밝은 부분에서의 중합량이 더 커지고, 어두운 부분으로 부터 홀몸체를 끌어 당기게 되어, 매질 내에서의 밀도 변화와 함께 표면에서의 높이가 상대적으로 높아진다. 이러한 과정을 거쳐 굴절률의 주기적 분포를 가진 투과형 회절격자가 형성된다. 따라서 굴절률 변화에 가



그림 7. 제작된 회절격자의 현미경 사진. 공간 진동수는 약 1000 lines/mm.

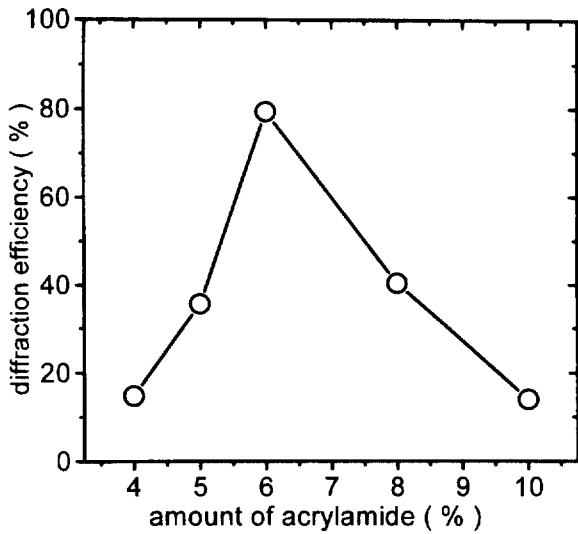


그림 8. 홀몸체(acrylamide)의 양(%)과 회절 효율과의 관계.

장 큰 영향을 주는 것은 홀몸체(acrylamide)의 양으로서 그림 8은 홀몸체(acrylamide)의 양(%)과 회절 효율과의 관계를 보여주고 있다. Acrylamide의 양이 6%일 때 약 80%의 최대 회절효율을 얻었으며 6%를 전후로 하여 효율이 급격하게 감소됨을 알 수 있다.

**3.4. 포토폴리머 필름의 고분자 결정화(polymer crystal)**

Acrylamide의 양은 SNR에도 영향을 미치는데, acrylamide의 양이 많을수록 산란 노이즈가 커짐을 확인할 수 있었다. 필름을 낮은 습도(20-30%)에서 빠른 속도로 건조할 때에는 그림 9와 같은 형태의 결정이 관측된다. 고분자의 용융물이나 용액이 냉각되면 결정화가 일어나는데, 온도의 저하 또는 용매의 증발에 의해 용액내의 고분자 사슬이 결정상으로 석출되며, 이때 고분자 사슬은 비교적 이동성이 좋아서 결정 결합을 외부로 최대한 축출하며 단결정을 이룬다. 또한 용융물 내의 고분자 사슬도 어느정도의 이동성이 있으나 용액의 경우 보다는 적고 대개는 다소 불완전한 다결정 상태인 구정(spherulite)을 생성한다.<sup>[20,21]</sup>

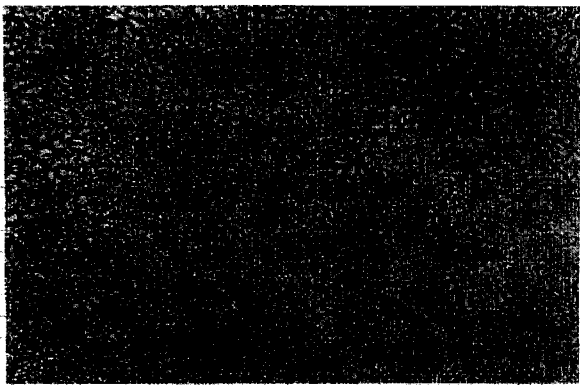


그림 9. 결정화 현상에 의해 형성된 구정(spherulite).

구정은 벌크상태의 고분자 용융물로 부터 생성되는 구형의 결정체로서, 단결정과 달리 수많은 단위 결정들이 독특한 방법으로 모여있는 다결정체이다. 구정의 생성은 고분자 용융물이 냉각될 때 단결정이 처음 생성되고, 다발모양(sheaflike)의 구조로 변하게 되는데, 이들은 axialite 또는 hedrite 등으로 불린다. 이러한 다층상 결정 구조체가 성장이 진행됨에 따라 중앙으로 부터 멀어지며 부채모양으로 펼쳐진다. 이것이 반복되어 구정의 특징인 구형의 모습이 갖추어 지고 구정간의 충돌로 인해 다각형 상으로 변한 구정 영역(spherulite domain)의 연속상은 grain을 형성한다.

결정화 초기단계에서는 구정이 개별적으로 성장하지만 일정크기 이상이 되면 인접한 구정들 간에 충돌이 일어나고, 그 후 각 구정들은 더 이상 외형적으로 성장할 수 없으며, 구정내에서의 2차 결정화만이 계속되어 구정내부의 구조가 더욱 치밀해진다. 구정간 충돌에 의해 얻어진 고체 고분자의 최종 조직이 그림 9이다. 이러한 구정의 광산란 특성은 소각 광산란(small-angle light scattering)법에 의해 연구되는데, 편광방법에 따라 VV형 산란 패턴, HV형 산란 패턴으로 나누어지며, 이를 통해 결정의 구조적 특성을 알 수 있다.<sup>[22]</sup> 구정(spherulite)의 평균직경이 커질수록 작은 각도에서 최대 산란 강도를 나타낸다.

Acrylamide photopolymer 박막의 두께와 grain들의 굴절률 변화에 의한 산란노이즈는 종종 그림 10와 같은 광유도 산란링(photoinduced scattering ring)을 발생시킨다. Silver halide, atomic sodium vapor와 photorefractive crystal 등과 같은 다양한 매질에서 노이즈 산란 링들이 관측되었다. 하지만 photopolymer에서의 광유도 산란 링이 관측된 것은 최근의 일이며 노이즈 홀로그램에 의한 해석이 필요할 것으로 생각된다.

**3.5. photopolymer의 정착**

제작된 투과형 홀로그램에서 입사하는 광 에너지를 차단하면, 라디칼의 생성이 중단되고, 중합도 일어나지 않게 되어 반응은 멈추게 된다. 포토폴리머에서는 반응을 증폭시키는 현상과정이 필요없고, 필름은 시간이 지나면서 서서히 정착된

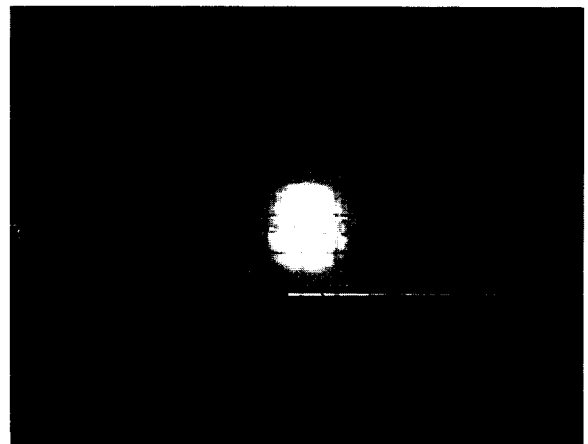


그림 10. 고분자 결정에 의한 광유도 산란 링.

다. 즉, photopolymer는 자기현상과정을 거치므로 그만큼 처리 공정이 줄어든다. 제작된 홀로그램이 재생빔이나 백색광에 노출되어 기록 상이 지워지는 것을 막기 위해 정착과정이 필요한데, 정착과정 또한 다른 매질과 비교할 때 매우 간단하다.

포토폴리머의 정착(fixing) 방법에 대한 연구는 Jenny<sup>11)</sup>등에 의해서 이루어 졌는데, 두가지 방법이 사용된다. 첫번째 방법은 flash 정착으로, 자외선을 이용하며 photopolymer가 자외선에 의해 활성화될때, 감광 색소를 일시적으로 무색의 형태로 변화시키는 방법이다. 몇시간 내에 염료는 산화하여 원래 색깔로 되돌아 오고, 염료의 흡수 밴드내에서 빛의 노출은 중합을 계속하게 한다. 이때 필요한 자외선 노출량은 수 백 mJ/cm<sup>2</sup> 이다. 그러나 이 중합으로 홀로그램의 회절효율이 감소된다는 단점이 있다.

두번째 방법은 열정착(thermal fixing) 방법으로, 영구적이지만 상을 즉시 볼 수 없다는 단점이 있다. 촉매가 완전히 활성을 잃을 때까지 암실에서 홀로그램을 보관한다. 촉매가 활성을 잃는 것은 홀몸체와 촉매 사이의 화학 반응에 의해서 일어나, 하루나 이틀 동안 암실에서 홀로그램을 보관함으로써 만족할 만한 정착이 얻어진다. 비활성 반응물은 pH와 포토폴리머 용액의 온도에 의존한다.

본 실험에서는 85°C의 건조한 공기를 이용하여 열정착을 하였다. 이것은 자외선을 사용하지 않고 기록된 상을 즉시 볼 수 있으며, 간편하다는 장점이 있다. 그림 11은 정착과정을 거치지 않은 홀로그램과 건조한 공기를 이용한 열정착 과정을 거친 홀로그램의 시간에 따른 회절효율의 감소를 보여주고 있다.

그림 11에서 알수 있듯이 정착과정을 거치지 않은 홀로그램은 시간이 지남에 따라 회절효율이 크게 감소가 되는데, 이 경우에도 시간이 지나면 회절효율의 감소가 줄어들고, 더 이

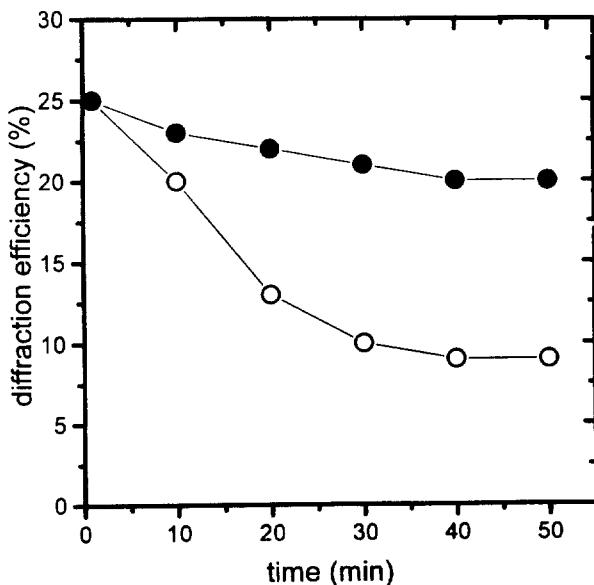


그림 11. 정착과정을 거치지 않은 홀로그램(○)과 건조한 공기를 이용한 열정착 과정을 거친 홀로그램(●)의 시간에 따른 회절효율의 변화.

상 감소하지 않게 된다. 건조한 공기를 이용한 열정착 과정을 거친 홀로그램의 회절효율은 시간에 따른 감소가 적었다. 열정착 과정을 거치는동안 6%의 회절효율 증가가 측정되었는데 이것은 열에 의해 굴절률 변조값이 증가되었기 때문이다.

#### IV. 결 론

Acrylamide와 PVA를 기초로 한 홀로그래픽 감광재료인 photopolymer를 제작하였다. 그 제작하는 방법을 설명하였고, 빛을 촉매로 하는 광중합 반응에 의해 굴절률을 변화시켜 홀로그램을 형성하는 과정을 설명하였다. 이렇게 제작된 포토폴리머의 두께는 70 μm 이고, 적정 노출량은 약 100 mJ/cm<sup>2</sup> 이었으며, 이때의 최대 회절효율은 80% 이었다. Beer-Lambert의 광화학 표백 모델을 이용하여, photopolymer의 흡수계수와 표백률상수를 구하였다. 그리고 acrylamide photopolymer의 홀로그램 특성에 크게 기여하는 홀몸체의 양과 회절효율과의 관계 및 노출량에 따른 회절효율을 측정하였다.

Acrylamide의 양이 6% 이상이면 산란이 커지고, 6%미만일 수록 회절효율이 낮아지는 경향을 보였다. 고분자 결정에 의한 grain의 산란효과와 정착 방법에 대해서도 설명하였다. 다른 홀로그래픽 기록 매질들과 달리 현상과정이 필요없다는 장점이 있으며, 간단히 제작하여 사용할 수 있고, 제작 및 처리 시간도 많이 단축되었다. 포토폴리머는 간단한 정착과정만이 필요한데, 본 실험에서는 건조한 85°C의 공기에 의한 정착 방법을 이용하였다.

#### 참고문헌

- [1] W. H. Lee, Opt. Eng. **28**, 650 (1989).
- [2] S. Calixto, Appl. Opt. **26**, 3904 (1987).
- [3] D. Sheel, SPIE **1212**, 2 (1990).
- [4] T. C. Billard, R. Pawluczyk and B. S. Hockley, SPIE **1051**, 104 (1989).
- [5] D. H. Close, A. D. Jacobson, J. D. Margerum, R. G. Brault and F. J. McClung, Appl. Phys. Lett. **14**, 159 (1969).
- [6] S. Sugawara, K. Murase and T. Kitayama, Appl. Opt. **14**, 378 (1975).
- [7] J. A. Jenny, J. Opt. Soc. Am., **60**, 1155 (1970).
- [8] A. M. Weber, W. K. Smothers, T. J. Trout and D. J. Mickish, SPIE **1212**, 30 (1990).
- [9] M. Troll, J. Formosa and P. Corp, SPIE **1051**, 90 (1989).
- [10] W. K. Smothers, B. M. Monroe, A. M. Weber and D. E. Keys, SPIE **1212**, 20 (1990).
- [11] K. Cultis and D. Psaltis, Appl. Opt. **31**, 7425 (1992).
- [12] S. Piazzolla, Opt. Lett., **21**, 1075 (1996).
- [13] C. Carre, S. Maze and P. Refregier, Opt. Commun. **106**, 29 (1994).
- [14] S. Martin, Fourth International Conference on Holographic Systems, Components and Applications, 71(13-15 September, 1993).
- [15] N. Capolla and R. A. Lessard, Appl. Opt. **27**, 3008 (1988).
- [16] J. A. Jenny, J. Opt. Soc. Am., **61**, 1116 (1971).

- [17] K. W. Beeson, K. A. Horn and C. Lau, SPIE 1559, 258 (1991).  
[18] P. Leclere, G. Manivannan and R. Changkakoti, SPIE 2042, 35 (1994).  
[19] E. I. Simmons, J. Phys. Chem. **75**, 588 (1971).  
[20] G. E. Meeten, Optical Properties of Polymers, (Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986).  
[21] 김성철, 고분자공학I, (회중당, 서울, 1994).  
[22] R. S. Stein, J. Cronauer and H. G. Zachmann, J. Molecular Structure, **383**, 19 (1996).

### Holographic recordings in acrylamide photopolymer

Chon Su Kyong, Gee Young Sung, Chong Hoon Kwak and Ok Shik Choe  
*Department of Physics, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea*

Yun Woo Lee and In Won Lee  
*Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-600, Korea*

Ho Hyung Suh and El-Hang Lee  
*Electronic and Telecommunication Research Institute, Taejon 305-350, Korea*

(Received : November 10, 1997)

We fabricated acrylamide photopolymer holographic recording materials formed by photopolymerization of acrylamide, and described hologram formation process. Light absorption and photobleaching process by MB(methylene blue) dye and radical polymerization process due to TEA(triethanolamind) are explained in detail. We adopted the Beer-lambert law in order to explain the photobleaching kinetics. Dependencies of diffraction efficiency of the hologram on monomer amount and the exposure are investigated. The scattering effect caused by grain of polymer crystal, and fixing method are also illustrated.