

## 포토폴리머의 광화학 표백 특성

성기영 · 경천수 · 이영락 · 곽종훈 · 최옥식

영남대학교 물리학과

이윤우 · 이인원

한국표준과학연구원 양자연구부

서호형

한국전자통신연구원 원천기술연구부

(1999년 5월 15일 받음, 1999년 7월 30일 수정본 받음)

홀로그래프 기록 매질로 acrylamide를 기초한 포토폴리머를 제작하고 광화학 표백 특성을 측정하였다. 포토폴리머의 광화학 표백 특성을 설명하기 위해 잘 알려진 Beer-Lambert 모델과 간단한 에너지 밴드 모델로부터 얻어진 율방정식에 기초한 광표백 모델에 관한 이론들을 유도하였다. 본 연구에 사용된 포토폴리머에 대해 Beer-Lambert 모델은 짧은 시간 영역에 대해서만 실험 결과와 일치하였으나 율방정식에 기초한 이론적인 광표백 모델은 짧고 긴 시간 영역 모두에 대해서 실험 결과와 잘 일치하였다.

### I. 서 론

최근 들어 광 산업이 급속히 발전하면서 광기록 매질에 대한 관심과 연구가 다양하게 진행되고 있으며, 특히 포토폴리머는 높은 회절효율, 빠른 광반응 속도, 기능성 부여의 용이성 등의 좋은 특성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 포토폴리머는 젖은 현상 과정이 필요 없이 자체 현상이 되기 때문에 홀로그래프 상과 물체가 정확히 중첩되어야 하는 실시간 간섭계와 같은 실험에 이용되어 간섭무늬의 왜곡을 제거할 수 있다.<sup>[1]</sup>

고분자는 분자량이 수천에서 수만, 때로는 수백만이 되는 거대한 분자의 집합으로 작은 반복 구성 단위가 무수히 연결되어 있는데, 이와 같이 작은 구성 단위를 모노머라고 한다. 이처럼 고분자는 많은 모노머가 연결되어 있는 것인데, 홀로그래프는 가간섭적인 두 빔의 간섭에 의해 형성된 주기적인 강도분포에 의해 주기적인 모노머의 중합이 일어나며 결과적으로 굴절을 변조를 발생시킨다. 즉, 빛을 받은 부분에서만 색소(dye)가 빛을 흡수하여 모노머에서 고분자로 되고, 그렇지 않은 부분은 확산에 기여하게 된다. 보다 많은 빛의 흡수는 보다 높은 고분자 밀도를 유도하게 되므로 결국 노출에 의해 주기적인 굴절을 분포를 형성하게 되는 것이다.<sup>[2]</sup>

세계 최초의 감광성 수지는 1952년에 미국의 Kodak사에서 만든 폴리비닐시너메이트(polyvinylciynamate, PVC)로, 빛이 조사되면모노머 사이에 중합반응이 일어나서 고분자가 형성되어진다. 이러한 감광성 수지가 최초에는 사진 건판이나 판 인쇄에 있어서 감광성인 내산성 피막인 포토레지스트로 개발되었다.<sup>[3]</sup> 1969년 듀폰에서 포토폴리머의 형성 메카니즘에 대한 연구 결과를 발표했지만, 홀로그래피용으로 보다는 프린트산업을 목표로 하였다. 그후 포토폴리머는 Jenney, Sugawara<sup>[1]</sup>

등에 의해 많은 연구가 진행되어 성능이 개선되었으며, 최근에는 포토폴리머에 의한 홀로그래프 데이터 저장장치(Holographic Data Storage System, HDSS)에 대한 관심이 고조되고 있다. 이전에는 주로 광굴절 결정에 의한 HDSS의 연구가 지배적이고 지금도 연구가 활발히 진행되고 있으나, 광굴절 결정의 응답시간의 느림, 매질의 고비용 등의 단점이 지적되고 있다. 이에 비해 포토폴리머는 응답시간이 짧고, 매질의 가격이 저렴하고, 대량생산이 가능하며 현재 시판되고 있는 CD형태에 근접하게 시스템을 형성할 수 있다는 장점이 있다.<sup>[4]</sup>

본 연구에서는 methylene blue(MB) 색소를 첨가하여 감광영역을 적색파장으로 한 He-Ne laser용 홀로그래프 기록 매질인 포토폴리머를 제작하였으며, 포토폴리머의 광학적 투과율 특성에 관한 실험과 이를 설명하기 위해 Beer-Lambert 법칙과 율방정식에 기초한 투과도 모델에 관한 이론들을 유도하고 두 이론식을 비교 분석하였다.

### II. 이 론

#### 2.1. Beer-Lambert의 광화학 표백 모델

Beer-Lambert 모델은 두꺼운 고체 박막이나 고분자 물질의 광화학 표백 과정을 설명하기 위해 잘 알려진 모델로서 본 실험에 사용된 매질의 색소에 의한 광화학 표백 모델은 다음과 같은 두 개의 결합된 미분방정식에 의해 표현된다.<sup>[5-8]</sup>

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

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

여기서  $D(x, y, z, t)$ 는 광화학 반응이 시작된 후의 색소 분자들의 농도이고,  $I(x, y, z, t)$ 는 빛의 세기이며,  $k$ 는 표백률 상수이다.  $\epsilon$ 은 색소의 몰 흡수계수로, 표백률 상수  $k$ 값을  $\epsilon$ 으로 나눈 값이 양자수율  $\phi$ 가 된다. 양자수율은 photochromic system의 광반응에서 가역적인 정도를 백분율(percentage)로 표시한 것으로, electron donor인 TEA (trieth-anolamine, 광개시제의 농도가 커지면 그 값도 커진다.<sup>[7]</sup> 중합과정을 포함한 매질의 깊이에 따른 빛의 세기 변화는 일반적으로

$$\frac{\partial I(x, y, z, t)}{\partial z} = -I(x, y, z, t)\{\epsilon D(x, y, z, t) + \epsilon' M(x, y, z, t) + \epsilon'' P(x, y, z, t)\}$$

와 같이 표현할 수 있으며,  $M(x, y, z, t)$ 는 광화학 반응이 시작된 후의 모노머들의 농도이고,  $P(x, y, z, t)$ 는 광화학 반응이 시작된 후의 고분자들의 농도이며,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  각각 모노머와 고분자의 흡수계수이다. 광 표백이 일어나는 짧은 시간 동안에 광표백 반응에 비하여 광중합 반응은 무시할 수 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 한 면에만 빛이 조사되므로 위의 식들은 시간( $t$ )과 두께( $z$ )에만 의존적이다. 식(1)과 식(2)로부터 투과율  $T$ 는 식(3)과 같이 주어진다.<sup>[9]</sup>

$$T = \frac{e^{-\alpha d}}{e^{-kI_0t}(1 - e^{-\alpha d}) + e^{-\alpha d}} \quad (3)$$

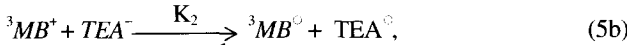
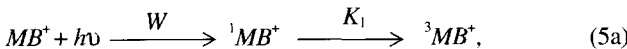
여기서  $\alpha$ 는 흡수 계수,  $d$ 는 박막의 두께,  $I_0$ 는 입사광의 세기를 나타낸다. 식 (3)은 시간 또는 강도에 대한 양자수율을 보기 위해 다음과 같은 식으로 유도할 수 있다.

$$B(t) = -kI_0t = -\phi\alpha I_0t = \ln\left[\frac{(1-T)T_0}{(1-T_0)T}\right] = -kE. \quad (4)$$

여기에서  $T_0$ 는  $T(0) = e^{-\alpha d}$ 로 초기의 투과율이며,  $T$ 는 시간의 변화에 따른 투과율이며,  $k$ 는 표백률 상수,  $E$ 는 노출 에너지이다. 흡수 계수( $\alpha$ )와 입사광의 세기( $I_0$ )를 알면 양자수율( $\phi$ )을 알 수 있다. 또한 양자수율에 몰 흡수계수를 곱한 것이 표백률 상수  $k$ 인데 이 값은 포화될 때까지의 광표백 시간이 줄어들수록 그 크기가 커지게 된다.

**2.2. 율방정식으로 유도된 광표백 과정의 투과율 방정식 모델**

제작된 포토폴리머의 광표백 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



위의 관계를 분석하기 위해 간단히 모델링된 에너지 밴드갭 구조를 이용하여 분석한다.<sup>[10,11]</sup> 식 (5)의 관계를 에너지 준위 도형으로 나타내면 그림 1과 같다.

여기에서 2 → 3과 3 → 4의 천이율을 각각  $K_1$ ,  $K_2$ 로 나타내고, 1 → 2의 펌핑률을  $W$ 로, 4 → 1의 천이율을  $1/\tau$ 로 나타내었

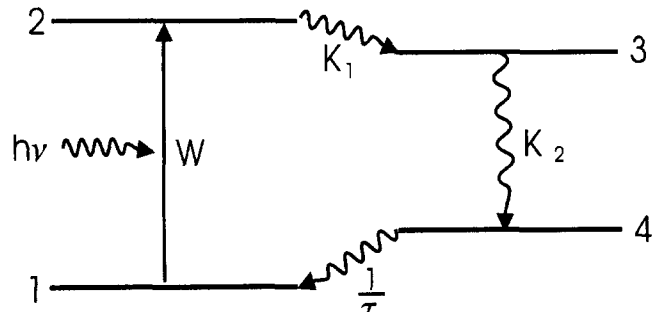


그림 1. 포토폴리머의 광표백 과정에 대한 에너지 밴드.

다. 이때  $\tau$ 는 준안정상태 4의 감쇄시간을 나타낸다. 1상태에서는 빛을 받아 여기하기 이전의  $MB^+$ 색소가 존재한다. 여기에 빛을 조사해주면  $MB^+$ 가 빛을 받아 2의 상태인  ${}^1MB^*$ 로 여기되고, 2의 상태인  ${}^1MB^*$ 와 상태 3인  ${}^3MB^*$ 는 아주 짧은 시간 존재하고 재빨리 광표백 상태 4인  ${}^3MB^0$ 로 천이하게 된다. 또한 상태 4인  ${}^3MB^0$ 는 전기적으로 중성인 라디칼 상태로서, acrylamide와 라디칼 중합을 해서 고분자를 형성시킨다. 상태 4는 감쇄시간  $\tau$ 로 감소하여 다시 상태 1로 천이하게 된다.<sup>[12]</sup> 이들 관계를 고려한 율방정식은 다음과 같다.

$$\frac{d}{dt}N_1(t) = -WN_1(t) + \frac{1}{\tau}N_4(t), \quad (6a)$$

$$\frac{d}{dt}N_2(t) = WN_1(t) - K_1N_2(t), \quad (6b)$$

$$\frac{d}{dt}N_3(t) = K_1N_2(t) - K_2N_3(t), \quad (6c)$$

$$\frac{d}{dt}N_4(t) = K_2N_3(t) - \frac{1}{\tau}N_4(t). \quad (6d)$$

여기에서  $N_i(i=1, 2, 3, 4)$ 는 상태  $i$ 의 밀도를 나타낸다. 상태 2와 3에서의 매우 빠른 천이를 가정하면  $\frac{d}{dt}N_2(t) \approx \frac{d}{dt}N_3(t) \approx 0$ 의 준안정상태가 되며,  $N_2 \approx \frac{W}{K_1}N_1(t)$ 과  $N_3 \approx \frac{K_1}{K_2}N_2(t) \approx \frac{W}{K_2}N_1(t)$ 을 얻을 수 있다. 이 식을 이용하여 식 (6)을 다시 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{d}{dt}N_1(t) = -WN_1(t) + \frac{1}{\tau}N_4(t), \quad (7a)$$

$$\frac{d}{dt}N_4(t) = WN_1(t) - \frac{1}{\tau}N_4(t). \quad (7b)$$

$N_0$ 를 단위체적당 전자의 총 수라고 하면 초기 조건은  $N_1(t) + N_4(t) = N_0$ ,  $N_1(0) = N_0$ ,  $N_4(0) = 0$ 를 만족하게 된다. 이러한 초기조건을 만족하는 근사적인 해는 다음과 같다.

$$N_1(t) = \frac{1}{W + \frac{1}{\tau}}N_0 \left[ 1 + \frac{W}{\frac{1}{\tau}} \exp\left[-\left(W + \frac{1}{\tau}\right)t\right] \right], \quad (8a)$$

$$N_4(t) = \frac{W}{W + \frac{1}{\tau}}N_0 \left[ 1 - \exp\left[-\left(W + \frac{1}{\tau}\right)t\right] \right]. \quad (8b)$$

상태 1과 상태 4의 흡수단면적을  $\sigma_1, \sigma_4$ 라고 하면 흡수계수는

$$\alpha(t) = N_1(t)\sigma_1 + N_4(t)\sigma_4 \quad (9)$$

이 된다. 식 (9)로부터 약간의 수식계산을 사용하여 입사강도와 시간에 따른 흡수계수를 얻을 수 있다.

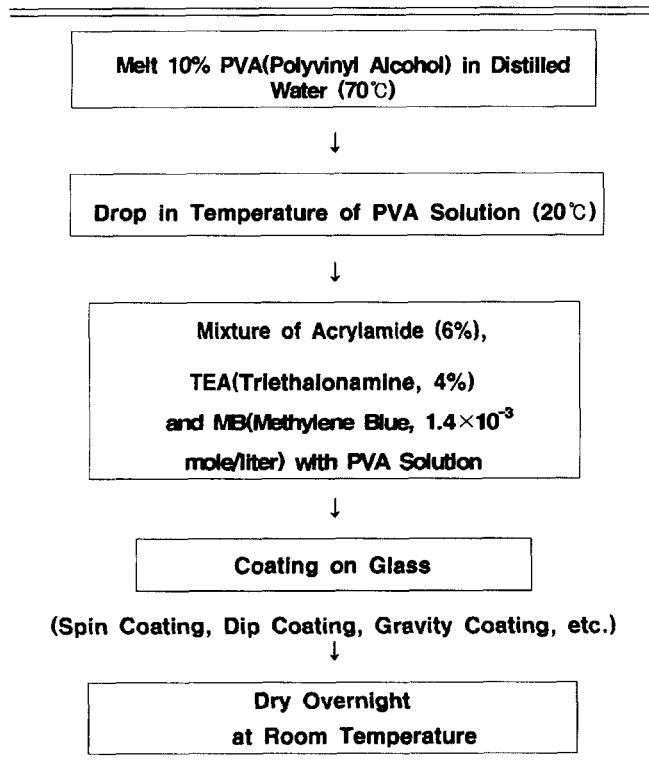
$$\alpha(J, t) = \alpha_{\infty}(J) + [\alpha_0 - \alpha_{\infty}(J)] \exp\left[-(1 + J)\frac{t}{\tau}\right]. \quad (10)$$

여기에서  $\alpha_0 = \alpha(J, t=0) = N_0\sigma$ ,  $\alpha_{\infty}(J) = \alpha(J, t=\infty) = \frac{\alpha_0 + JN_0\sigma_4}{1 + J}$ ,  $J$ 는 차원이 없는 강도로  $J = \frac{I}{I_{sat}}$  와 같이 정의하며  $I_{sat} = \frac{1}{\tau S} W = SI$  ( $S$ : 상수)이다.

### III. 실험 및 결과

포토폴리머의 기본적인 주성분들은 광중합 반응에 의해 중합되어 매질 내에서 주기적 구조를 형성하는 모노머와 이 모노머를 유리판에 붙게 하여 부피 효과를 내는 binder, 모노머의 광중합 반응을 특정 파장영역으로 선택하기 위한 색소(dye), 그리고 이 반응을 시작하게 하는 개시제(initiator)로 이루어져 있다. 이에 대한 세부적인 형성과정은 여러 논문<sup>11,3,12</sup>에 잘 나타나 있으며, 본 실험에서 사용한 포토폴리머 박막의 제작과정은 표 1과 같다. 제작과정에서의 광화학 반응을 방지하기 위해 모든 제작과정은 암실상태 및 실온(20°C)에서 수행하였으며 PVA(polyvinyl alcohol)와 acrylamide, MB(methylene blue) 등의 양을 조절하면 사용자가 원하는 두께의 감광

표 1. Photopolymer 제작 과정



층을 제작할 수 있다.

제작된 포토폴리머 박막의 두께는 약 70  $\mu\text{m}$ 이며, 이 매질의 광학적 투과 특성을 측정하기 위해 노출 강도에 따른 투과율 측정 실험을 하였다. 물질의 흡수계수는 매질의 비선형 광특성을 연구하는데 필수적인 물리량으로 매질에 의해 투과되어 나오는 빛의 세기를 측정하면 매질의 흡수계수에 관한 정보를 알 수 있다.<sup>13</sup>

매질의 감광 영역을 조사하기 위해 Hewlett-Packard 8452A Diode-Array Spectrophotometer를 사용하여, 매질의 파장별 투과율을 측정하였다. 그림 2을 보면, 포토폴리머 박막의 흡수영역, 즉, 감광 영역이 적색 파장영역임을 알 수 있다. 따라서 포토폴리머 박막이 광화학 반응을 일으키기 위해서는 빛을 흡수해야 빛과 광화학 반응이 일어나기 때문에 적색 파장의 He-Ne 레이저(633 nm, 35 mW)를 실험 광원으로 사용하였다. 또한 그림 2에 나타나 있듯이, 633 nm 파장에 노출된 박막은 노출량의 증가에 따라 투과율이 증가됨을 보여주고 있다. 이는 곧 광학밀도의 감소를 의미한다. 광학밀도는 매질내 감광 물질의 밀도이며, 투과율의 역수를 로그(log)한 것으로 정의된다. 이런 현상은 박막 속에서 MB분자가 빛을 받아 leuco MB(투명한 MB)로 광화학 반응이 일어남과 동시에 광표백현상이 나타나고 있기 때문이다.

입사강도에 대한 투과율 측정 결과는 포토폴리머 박막에 He-Ne laser beam을 투과시킨 뒤 광검출기로 신호를 검출하고, A/D 변환기를 거쳐 컴퓨터에 저장하였다.

#### 3.1. Beer-Lambert의 광화학 표백 모델

그림 3(a)는 여러 입사강도에 따른 광표백 투과율 곡선을 나타낸다. 그림에서 점선은 실험값이고, 실선은 이론적 값이다. 633 nm 파장에서 초기의 광학밀도는 1.03이므로, 흡수계수  $\alpha_0 = 147 \text{ cm}^{-1}$ 이고, 실험값과의 curve fitting에 의해 표백률 상수  $k = 2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 을 얻었으며, 또한 이로부터 양자수율  $\phi = 4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mJ}$ 을 얻을 수 있다. 표백률 상수  $k$  값은 양자수율  $\phi$ 와 물 흡수계수  $\epsilon$ 에 비례하는 값으로 투과율이 포화될 때까지의 광표백 시간이 줄어들수록 그 크기가 커지게 된다.

그림 3(b)는 Beer-Lambert 광화학 표백 모델에 의한 이론

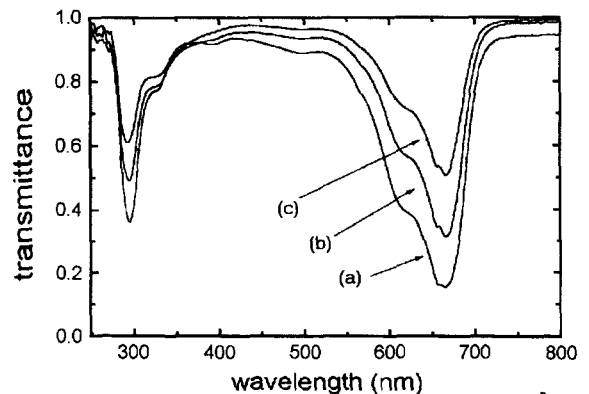


그림 2. Photopolymer 박막의 노출량에 따른 투과율 변화. (a) 0 mW/cm<sup>2</sup>, (b) 70 mW/cm<sup>2</sup>, (c) 300 mW/cm<sup>2</sup>.

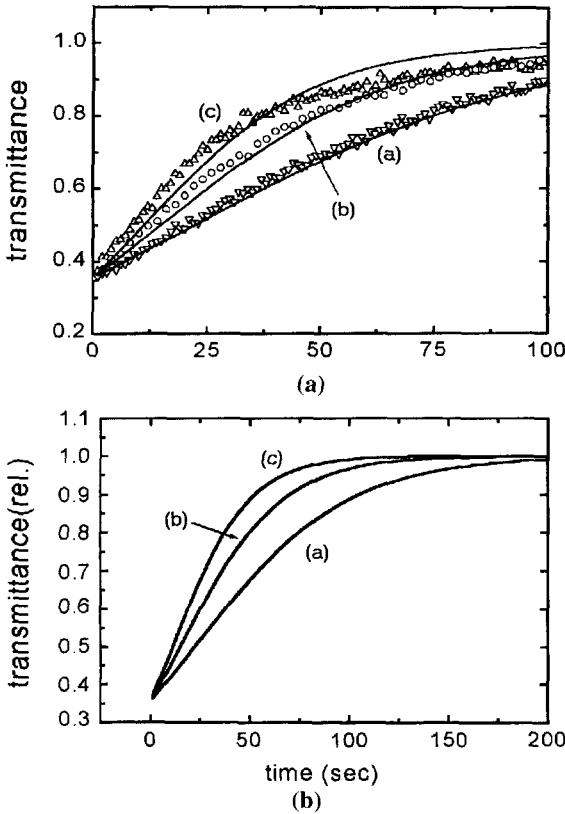


그림 3. 입사강도에 따른 광표백 투과율 곡선. (실선:이론곡선, ○, △, × : 실험 데이터). a. 4 mW/cm<sup>2</sup>, (b) 6 mW/cm<sup>2</sup>, (c) 8 mW/cm<sup>2</sup>. b. (a) 4 mW/cm<sup>2</sup>, (b) 6 mW/cm<sup>2</sup>, (c) 8 mW/cm<sup>2</sup>.

곡선을 나타내고 있다. 그림의 투과율 곡선을 살펴보면 사용한 입사강도에 관계없이 정상상태에서는 투과율이 항상 1이 됨을 알 수 있다. 이는 그림 7(실제 강도에 따른 투과율 실험 곡선에 나타난 실험값(점선)과는 긴 시간영역에서는 잘 일치하지 않는다. 이것은 두꺼운 고체 박막이나 색소가 첨가된 고분자 물질의 광화학 표백과정을 설명하는 Beer-Lambert 모델은 본 실험에 사용된 매질에 대해 투과율이 포화되기 전까지인 짧은 시간영역에 대해서는 일치하나, 포화되기 시작하는 이후의 긴 시간영역에 대해서는 잘 일치하지 않음을 보여주고 있다.

그림 4는 식(4)로부터 여러 강도에서의 시간에 따른 B(t)의 값을 나타내고 있다. 식(4)에서  $B(t) = -kt_{tot}$  이므로 B(t)값을 알면, 실험으로부터 k값을 구하여 양자수율을 계산할 수 있다. 즉, 위 식을  $B(t) = -At$ 로 나타내면 기울기 A를 구할 수 있고, 이로부터 각각의 입사강도에 대한 평균 양자수율을 알 수 있는데 이 양자수율은 electron donor의 농도가 커지면 그 값이 커지고, TEA의 농도가 커지면 표백률 상수 k 값이 커지므로 큰 B(t) 값을 얻게 된다. 그런데, 그림 5를 보면 위 이론식에 의하여 기울기 A는 B(t)와 시간(t)에 대해 직선의 기울기를 가져야 하나, 시간이 증가할수록 기울기는 점차로 곡선의 형태를 띠고 있다. 이는 위에서 언급한대로 기존의 두꺼운 고체 박막이나 고분자 물질의 광화학 표백과정을 설명하기 위한 Beer-Lambert 모델은 본 실험에 사용된 매질에 대해 짧은 시

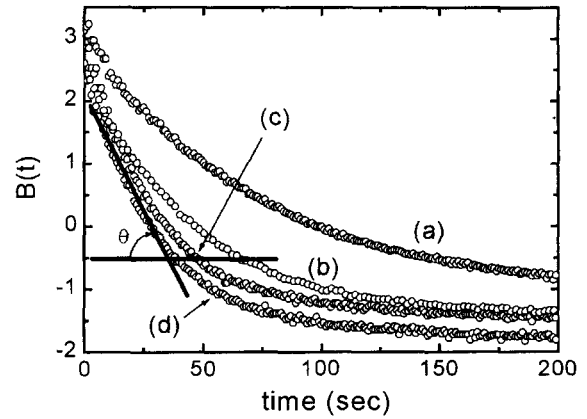


그림 4. 여러 입사강도에서의 시간에 따른 B(t). (a) 4 mW/cm<sup>2</sup>, (b) 6 mW/cm<sup>2</sup>, (c) 8 mW/cm<sup>2</sup>, (d) 10 mW/cm<sup>2</sup>.

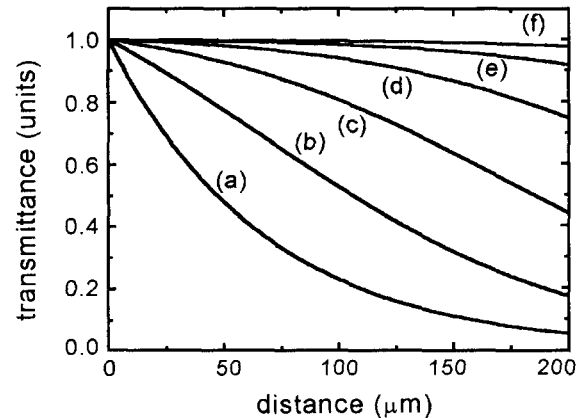


그림 5. Beer-Lambert 모델에 의한 박막의 깊이에 따른 이론적인 투과도 곡선 (a) 0초, (b) 50초, (c) 100초, (d) 150초 (e) 200초, (f) 250초.

간에 대해서는 일치하나, 포화되기 시작하는 이후의 긴 시간에 대해서는 잘 일치하지 않음을 보여주고 있다.

그림 5는 식 (3)의 Beer-Lambert의 모델로부터 4 mW/cm<sup>2</sup>의 강도로 각각 0초, 50초, 100초, 150초, 200초, 250초로 노출하였을 때 변화하는 박막의 흡수 깊이에 따른 상대적인 이론적 투과율 곡선을 나타내고 있다. 이 그림이 의미하는 바는 노출량이 많을수록 두께에 대한 상대적인 투과율이 일정하고, 노출량이 적을수록 두께에 대한 상대적인 투과율이 거리에 따라 급격히 떨어짐을 나타내고 있다. 이는 다음에 언급하게 될 율방정식에 의한 광표백 모델에서 투과도가 박막의 두께 방향(흡수 깊이)으로 균일하다고 가정한 것과는 차이가 난다. 그러나 실험에 사용한 박막의 두께가 70 μm이고, 사용한 총 노출 에너지가 800 mJ/cm<sup>2</sup>을 초과하게 된다면, 그림 5의 (d), (e), (f)에서 알 수 있는 바와 같이 박막의 두께 방향으로 균일한 투과 특성을 나타낸다는 가정은 근사적으로 타당하게 된다.

### 3.2. 율방정식(rate equation)에 의한 광표백 모델

3.1에서 우리는 Beer-Lambert 모델을 이용하여 실험으로 얻은 투과곡선을 설명하였다. 이 모델은 비교적 짧은 시간영역

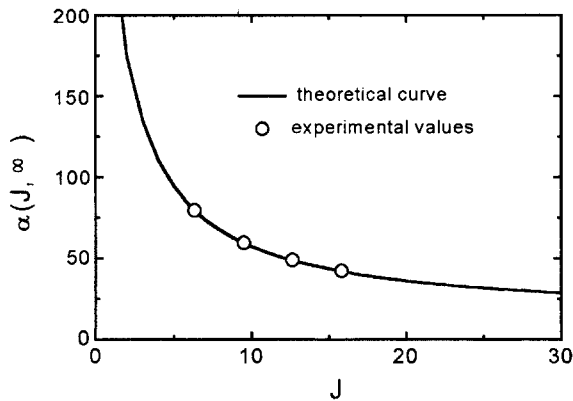


그림 6. 입사강도 J에 따른 정상상태의 흡수계수  $\alpha(J, \infty)$ 의 변화.

에 대해서만 실험곡선을 잘 설명하나 비교적 긴 시간영역에 대해서는 잘 설명할 수 없었다. 본 절에서는 에너지 밴드모델로부터 얻은 율방정식에 근거하여 긴 시간영역까지의 투과곡선을 설명하였다. 2.2.에서 율방정식을 이용하여 광표백 과정에서의 시간에 따른 흡수계수를 유도하였다. 식 (10)에서 보는 바와 같이 J가 증가할수록  $t \rightarrow \infty$ 인 정상상태의 흡수계수  $\alpha(J, \infty)$ 는 감소함을 예측할 수 있다. 그림 6은 J의 변화에 따른 흡수계수  $\alpha(J, \infty)$ 에 대한 실험 및 이론곡선이다. 이론곡선에서  $\alpha(J, \infty)$ 는 J가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있는데, 이는  $J \equiv I/I_{sat}$ 이므로 입사강도가 증가함에 따라 정상상태의 흡수계수가 감소함을 의미한다. 여기서  $I_{sat}$ 은 매질의 흡수단면적과 밀접한 관계가 있는 값으로 매질에 사용된 광원에 대해 매질이 반응하기 시작하는 최소 강도 혹은 문턱강도라고 할 수 있다. 실험치와의 curve fitting에 의하여  $\alpha_0=500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty(\infty)=13.17 \text{ m}^{-1}$ ,  $I_{sat}=0.63 \text{ mW/cm}^2$ ,  $d=70 \mu\text{m}$ 를 얻었으며 실험값과 잘 일치함을 알 수 있다.

그림 7은 여러 입사강도에 대한 박막의 시간에 따른 투과율이다. 투과율은 노출 시간에 따라 증가하고 결국에는 주어진 입사강도에 대해 정상상태값에 도달하게 된다. 또한 정상상태

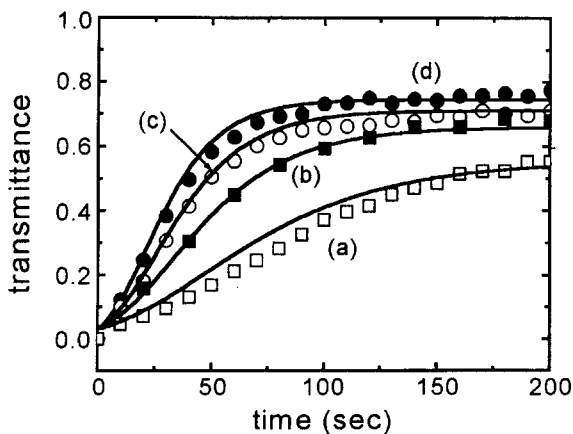


그림 7. 여러 입사강도에 대한 박막의 시간에 따른 투과율 곡선. (실선은 율방정식으로부터 얻어진 이론 곡선) (a)  $4 \text{ mW/cm}^2$ , (b)  $6 \text{ mW/cm}^2$ , (c)  $8 \text{ mW/cm}^2$ , (d)  $10 \text{ mW/cm}^2$ .

의 투과율은 주어진 입사강도(J)에 대해 입사강도가 클수록 커지게 된다. 이는 2.2.의 Beer-Lambert 모델로부터 유도된 이론식과는 다른 결과이다. Beer-Lambert 모델은 정상상태의 투과율이 입사강도에 관계없이 일정하다는 결과값을 예측하고 있다. 그러나, 본 실험에서 사용된 매질의 실험결과는 정상상태의 투과율이 강도에 따라 다른값을 나타낸다. 점선들은 실험값이고, 실선은 이론곡선이다. 최적의 curve fitting으로부터 감쇄 시간  $\tau=300 \text{ sec}$ 를 얻었으며, 계산된 투과율은 실험값과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 시간의 함수인 흡수계수  $\alpha(t)$ 에 대해  $\alpha(\infty) > \alpha(0)$ 의 경우 광암색화,  $\alpha(\infty) < \alpha(0)$ 의 경우 광표백화 현상이 일어난다. 이 실험에 사용한 매질은 그림 7에 의해 시간에 따라 투과율 곡선이 증가함으로 광표백화 반응임을 알 수 있다.

### 3.3. TEA양에 따른 투과특성

TEA(triethanolamine)는 매질의 중합을 초기화하는 광개시제로, triethylamine, ACA(acetylacetone)등도 광개시제로 쓰일 수 있으나 TEA는 이들보다 물에 더 잘 녹고 감광성이 더 오래 지속되는 등 훨씬 우수한 특성을 나타내므로 널리 사용되고 있다.<sup>14)</sup> 투과특성을 조사하기 위해 매질의 감광영역에 해당하는 레이저 빔을 매질 표면에 수직으로 입사시키면 식 (5)에 의해 초기  $MB^+$ 는  $^1MB^+$ 상태를 거쳐  $^3MB^+$ 의 상태로 변하게 된다.  $^3MB^+$ 상태는 TEA와 반응하여  $^3MB^0$ 로 변하고 다시 초기 상태인  $MB^0$ 로 돌아가게 된다. 그러므로 포토폴리머의 형성 메커니즘에 의해 TEA양은 각각의 MB의 상태에 큰 영향을 끼치게 되고 결국 포토폴리머의 광표백 특성에 의한 투과율에도 영향을 미치게 된다. 즉 TEA양이 많을수록  $^3MB^+$ 상태에서  $^3MB^0$ 상태로 변하는 양이 증가하게 되므로 초기상태로 돌아가는  $MB^0$ 의 양도 증가하게 된다.

그림 8은 TEA 농도에 따른 투과율 곡선을 나타내고 있다. TEA 농도는 사용한 PVA 농도에 대해 각각 3%, 4%, 5%를 사용하였다. TEA 농도가 증가함에 따라 투과율이 감소함을 나타내고 있다.

그림 9는 TEA양에 따른 정상상태에서의 투과율, 포화강도, 감쇄시간을 나타내고 있다. 그림 9에서 보는바와 같이 실험에 의해 구한 각각 3%, 4%, 5%의 TEA 농도에 따른  $T(\infty)$ 는

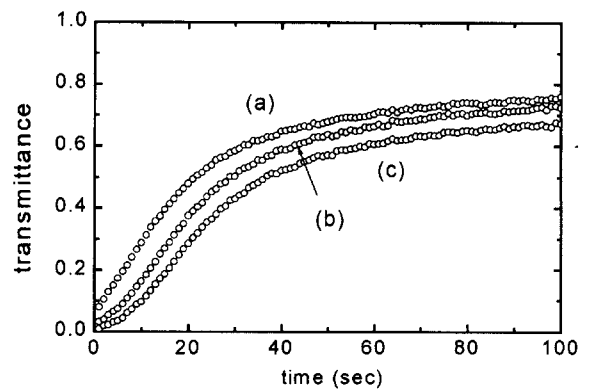


그림 8. TEA양에 따른 투과율.(a) 3%, (b) 4%, (c) 5%.

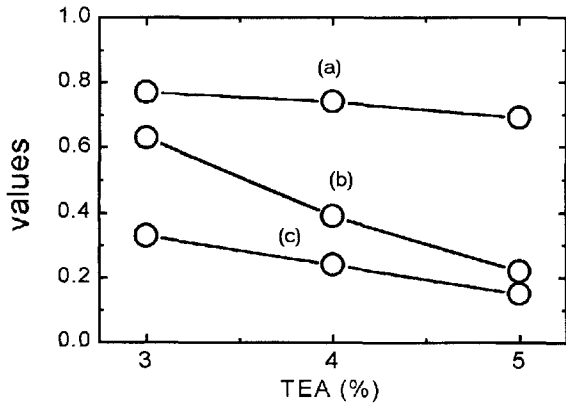


그림 9. TEA양에 따른 투과율, 포화강도 및 감쇄시간 곡선. (a) 투과도, (b) 포화강도(mW/cm<sup>2</sup>), (c) 감쇄시간.

0.77, 0.74, 0.69였으며, 포화강도는 각각의 TEA농도에 대해 0.63, 0.39, 0.22였고 감쇄시간은 0.33, 0.24, 0.15 sec의 값을 얻었다. 포화강도, 감쇄시간 모두 TEA농도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 TEA양이 많아지면 포토폴리머의 감광도가 증가하기 때문에 포화강도가 낮아지며<sup>[12]</sup>, 사용하는 TEA양이 많을수록 그림 1에서 보는바와 같이 상태 4에서 상태 1로 돌아오는 천이율  $1/\tau$ 이 증가하게 되므로 감쇄시간  $\tau$ 는 감소하게 된다.

#### IV. 결 론

Acrylamide를 기초로 한 포토폴리머에 MB색소를 첨가하여 적색 파장영역에서 감광하는 포토폴리머 박막을 제작하였다. Spectrophotometer로 분석한 결과, 포토폴리머 박막의 감광 범위가 적색 파장영역을 알 수 있었다. 그 투과특성을 조사하기 위해 Beer-Lambert의 광화학 표백 모델과 율방정식에 의한 광표백 모델에 관한 이론을 유도하여 포토폴리머의 흡수계수와 표백률상수를 구하였으며 이를 이용한 투과율 곡선을 그려 실험치와 비교 분석하였다. Beer-Lambert 모델은 본 실험에 사용된 매질에 대해 투과곡선이 포화되기 전의 짧은 시간영역에 대해서만 일치하였고, 에너지 밴드모델로 얻은 율방정식은

진 시간영역에서 투과곡선을 잘 설명하였다. 또한 율방정식에 의한 광표백 모델을 이용하여 TEA농도에 따른 투과특성의 변화에 대한 실험결과에 대해 논하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998년도 과학기술정책관리연구소의 미래원천기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

- [1] J. A. Jenney, *J. Opt. Soc. Am.* **60**, 1155 (1970).
- [2] U. S. Rhee, H. J. Caulfield, C. S. Vikram, and J. Shamir, *Appl. Opt.* **34**, 846(1995).
- [3] S. Calixto, *Appl. Opt.* **26**, 3904 (1987).
- [4] D. Psaltis, G. Barbastathis, and A. Pu, *SPIE*. 2778, 418 (1996).
- [5] E. L. Simmons, *J. Phys. Chem.* **75**, 588 (1971).
- [6] K. W. Beeson, Keith. A. Horn, and C. Lau, *SPIE*. **1559**, 258 (1991).
- [7] V. V. Krongauz, and R. Schmelzer, *SPIE*. **1559**, 354 (1991).
- [8] P. Leclere, G. Manivannan and R. Changkakoti, *SPIE*. **2042**, 35 (1994).
- [9] W. K. Smothers, B. M. Monroe, A. M. Weber, and D. E. Keys, *SPIE*. **1212**, 20 (1990).
- [10] C. H. Kwak, K. H. Kim, J. S. Jeong, H. H. Suh, and E. H. Lee, *IEEE Photonics Technology Letter*. **6**, No. 7, 836 (1994).
- [11] J. H. Kwon, C. H. Kwak, and S. S. Lee, *Opt. Lett.* **10**, 11, 568 (1985).
- [12] S. Martin, *Fourth International Conference on Holographic Systems, Components and Applications*. **71**, 13-15 September, 1993.
- [13] O. S. Heavens, *Optical Properties of Solid Films* (Dover, New York, 1965), Chap. 12.
- [14] S. Sugawara, K. Murase, and T. Kitayama, *Appl. Opt.* **14**, 378 (1975).

### **Photochemical bleaching properties of photopolymer**

Gee Young Sung, Chon Su Kyong, Yeung lak Lee, 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

*Electronic and Telecommunication Research Institute, Taejon 305-350, Korea*

(Received May 15, 1999, Revised manuscript received July 30, 1999)

We fabricate acrylamide photopolymer as a holographic recording material and investigate photobleaching characteristics. To explain the photobleaching kinetics of photopolymer we adopt two models of the Beer-Lambert law and optical transmittance based on rate equations obtained from a simplified energy-band model. The Beer-Lambert law is in good agreement with the experimental results in a first short-time region but not in long-time region. But the optical transmittance model based on rate equations explains the experimental results very well in both short- and long-time regions.