

TiO₂ 나노 입자를 첨가한 광고분자 필름의 회절효율 값에 대한 연구

허기영 · 김대흠[†]

광운대학교 화학공학과 고분자소재연구소
Ⓣ 139-701 서울특별시 노원구 월계동 447-1번지

(2009년 1월 20일 받음, 2009년 4월 2일 수정본 받음, 2009년 4월 2일 게재 확정)

본 연구에서는 광고분자의 광특성을 향상시키기 위하여, TiO₂를 첨가시킨 광고분자를 제조하고, 그 광학 특성을 연구하였다. 광고분자는 PVA를 바인더로, AA를 모노머로, TEOA를 개시제로, Eosin Y를 광감각제로 사용하여 제조하였다. 균일한 두께의 광고분자 필름을 얻기 위하여, 스핀 쿼터를 이용하여 일정량의 광고분자 용액을 슬라이드 글라스에 펼쳐 제조하였다. 건조 조건은 25℃, 습도 60%, 72시간을 유지하였고, 이렇게 제작된 광고분자 필름을 20~70도 범위의 다양한 입사각에서 회절효율을 측정하였다. 그 결과, TiO₂가 첨가된 광고분자 필름은 무첨가 필름보다 5% 정도 높은 회절효율 값을 나타내었다. 뿐만 아니라, TiO₂의 첨가는 넓은 입사각 범위에서도 높은 효율을 나타내는데 효과적이었다.

주제어: 광고분자 필름, 보안용 소재, 폴리비닐알콜, 산화티타늄

I. 서 론

우리가 살고 있는 21세기는 정보의 다양성 및 데이터의 고 용량화에 따라 차세대 저장매체에 대한 연구가 활발히 진행 되고 있다. 그 중의 하나인 광고분자(Photopolymer) 기술로는 광중합 단량체 합성, 광고분자 복합체 합성, 광고분자 필름 성형 등이 다양하게 연구되고 있다. 이러한 기술들을 통하여 홀로그래프 이미지 저장 및 재생 기술 개발을 이루어 냈으며, 90%대의 높은 회절 효율(Diffraction Efficiency, DE)을 갖는 광고분자 개발에 따른 보안용 홀로그래프는 물론 홀로그래픽 광학 소재(Holographic Optical Materials), 홀로그래픽 확산기(Holographic diffuser) 등의 응용 가능성을 확인 하였다.

광고분자는 광기록 반응형태에 따라 광 탈/부착형과 광 중 합형으로 크게 나눌 수 있다. 광에 의한 탈/부착형은 기록시, 수축률 문제를 일부 해결하였으나, 광 중합형에 비해 회절효 유이 현저히 낮음을 보인다. 반면, 광 중합형 광고분자 필름 은 회절효율은 좋으나 수축률, 안정성 표면 편평도의 문제점 을 가지고 있다.^[1-3] 광중합형은 베이스 폴리머를 기준으로 볼 때, PMMA(Polymethy methacrylate)계를 시작으로 PVA (Polyvinyl acrylate)계, 실록산(Siloxane)계, PC(Polycarbonate) 계 등의 다양한 분야에서 연구되고 있으며, 그 중에서도 회 절효율이 높고 수용성인 PVA계와 열안정성이 우수한 실록 산계에 대한 연구결과가 향후 기록매체로서의 개발에 기대 를 보여주고 있다.^[4-9]

이에 기존 연구에서는 회절효율을 높이기 위해, 광중합반 응에 촉매 역할을 할 수 있는 SeO₂(Selenium dioxide)를 이용하 여 광고분자 필름을 제작하였다. SeO₂의 양이 증가할수록 저장 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인하였지만, 입사각(incidence angle)이 증가할수록 회절효율이 급격히 감소함을 볼 수 있

었다.^[10,11] 따라서 특정 영역에서만 높은 회절효율 값을 나타 내는 한계를 갖기에 본 연구에서는 빛을 산란, 굴절시키는 성질을 지닌 TiO₂(Titanium dioxide) 나노입자를 첨가하여 광 고분자 필름의 회절효율을 향상 시키고자 한다.

II. 실 험

2.1 재료

본 연구에서 바인더로 사용한 폴리비닐알콜(PVA, Poly vinyl alcohol)는 98~99%(Mw 30,000~40,000)를 사용하였다. PVA 의 분자량은 광고분자 건식필름을 제조한 후, 필름의 유연성 이나 모노머의 중합 속도 등에 영향을 준다는 보고 등을 감안하 여 선택하였다. 단량체(monomer)인 아크릴아마이드(AA, Acryla- mide)는 99+(electro-phoresis grade)를 사용하였고, 개시제는 TEOA(Triethanol amine, reagent grade, 98%), 광감각제는 Eosin Y(indicator grade: 488~532 nm), 첨가제로는 칼코나이 드계 비정질 화합물인 99.9+%의 SeO₂(Selenium dioxide)와 빛 을 굴절시키고 산란시키는 특성이 있는 TiO₂(Titanium (IV) oxide, 75 nm)를 알드리치(Aldrich Chemical co.)에서 구입하 여 사용하였다.

2.2 광고분자 필름 제조

PVA를 80℃에서 물중탕 가열하여 용해하고, AA, TEA, Eosin Y, SeO₂를 첨가하여 광고분자 용액을 만든다. 광고분 자 필름의 제조는 표 1과 같이 배합하여 제조하였다. PVA와 기타 첨가제와의 혼합 시에는 30분 이상, TiO₂를 혼합한 후 에는 1시간 이상의 교반과정이 요구되며, 이러한 과정을 거 쳐야 균일한 혼합 용액을 제조할 수 있다.

광고분자 필름은 광고분자 용액을 슬라이드 글라스에 고르 게 도포함으로써 얻어진다. 이때 수평을 유지하여야 슬라이 드 글라스 표면에 균일한 도포가 이루어진다. 슬라이드 글라

[†]E-mail: kdh@kw.ac.kr

표 1. Composition of photopolymer films

No.	PVA (g)	AA (g)	TEOA (ml)	Eosin Y (g)	SeO ₂ (mg)	TiO ₂ (mg)	Incident angle (°)
1	5	2	2	0.006	0.5	0.5	20
2							30
3							40
4							50
5							60
6							70

스에 부착된 불순물이 필름제조에 영향을 미치는 것을 배제하기 위하여 충분한 세척 공정을 거치도록 한다. 세척공정은 산성 용액, 염기성 용액, 그리고 증류수를 사용하여 5분간 세척하며, 건조 시 진공오븐을 사용한다. 세척된 슬라이드 글라스에 광고분자 용액 2.5 ml를 도포하여 230 μm 두께의 필름을 제작하였다.

2.3 광기록 매체를 이용한 광특성 평가

회절효율(Diffraction efficiency, DE) 값은 광고분자 필름의 샘플을 통하여 광고분자 매질의 특성을 파악할 때, 보편적으로 사용하는 기준이다. 이 밖에 투과효율(Transmittance efficiency, TE), 밀도(Density, D), 각도 선택도(Angular selectivity, AS)도 사용되지만, 회절효율 값이 가장 광고분자 필름의 특성을 정확하게 나타내기 때문에, 본 연구에서는 회절효율 값을 광고분자의 특성을 표현하는 기준으로 사용하였다. 더불어 본 연구에서 생성된 샘플은 고용량인 HDDS(Holo-graphic digital data storage)가 아닌, 저용량의 홀로 그래픽 매질이므로 회절효율 값을 제외한 다른 측정값에 대하여 크게 고려하지 않도록 한다.

광고분자 필름의 회절효율 측정은 광고분자 특성평가 실험

실의 그림 1의 측정 장치를 이용하여 측정하였다. 레이저(Laser) 빔을 적절한 출력(mW)와 파장(nm)으로 공간 필터(Spatial Filter)와 반사렌즈(Mirror Lens)를 통하여 잔 빔을 제거 하며, 빛의 파장을 정리하여 평행한 빔을 만들어 사용하는 것을 측정 원리로 한다. PBS(polarized beam splitter)는 레이저 빔을 편광(polarization)시켜주며, 5:5로 분리해 주는 역할을 한다. PBS를 통하여 생성된 빔은 같은 거리에 도달했을 때, 그 빔의 위상과 세기가 같으며, 같은 세기와 위상을 갖는 대상 빔(Object beam)과 참조 빔(Reference beam)은 매질 내에서 보강간섭을 일으키게 된다. 셔터(Shutter)는 컴퓨터와 연결된 컨트롤러(Shutter controller)에 의해서 임의로 지정한 시간에 맞게 개폐시킬 수 있으며, 자동화 광 기록 장치를 구동하는 MPAS(S/W)는 셔터의 속도를 제어하고, 셔터가 닫혀 있는 시간 동안 회절된 빔의 세기를 검출기(Power Detector)를 통해 컴퓨터로 전송하게 되면, 이를 그래프로 표현해준다. 이 값을 수식 1을 이용하여 회절효율을 구할 수 있다.

$$DE (\%) = \frac{DiffractionBeamIntensity}{DiffractionBeamIntensity + TrasmissionBeamIntensity} \times 100 \quad (1)$$

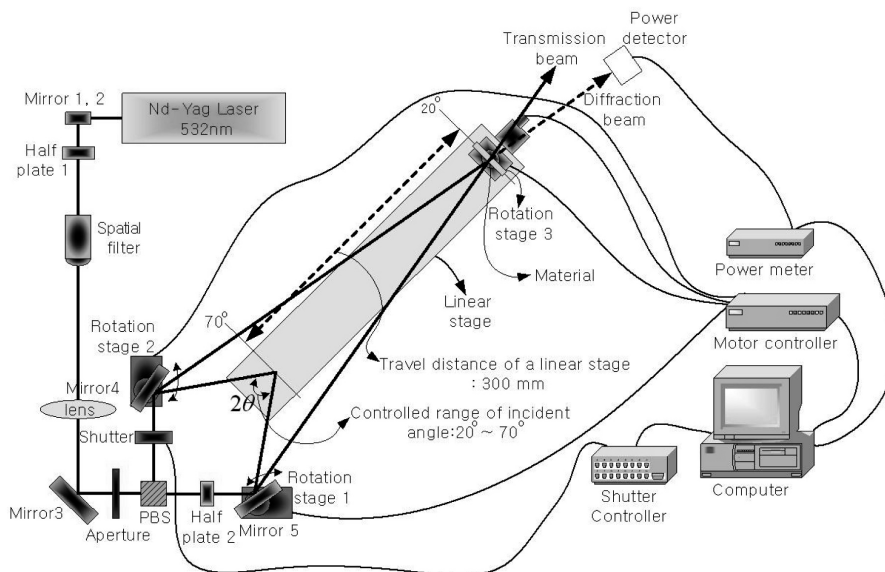


그림 1. A Scheme for measurement of diffraction efficiency of photopolymer films: Laser: 532 nm green Ar ion 100 mW, Detector: Newport optical power meter (1830-c), Shutter controller: SURUGA SEIKI F77-6, Software: MPAS (by Prism Tech. co., Ltd)

III. 결과 및 고찰

3.1 광반응의 진행

광촉매에 의한 환원반응은 532nm의 레이저가 필름에 조사될 때 일어난다. 일반적으로 광고분자에 홀로그래프를 형성하는 것은 3단계로 이뤄진다. 이러한 3단계의 추측 가능한 반응은 수식 2와 같이 이뤄진다.



- DYE : 광감각제
- DYE* : 여기된 광감각제
- LDYE : 백색 염료(탈색)
- Am : 광개시제(Amine)
- Am* : 여기된 광개시제
- M : 단량체(Monomer)
- P : 중합(Polymerization)

PVA는 반응에 참여하지 않는 바인더이지만, 바인더의 종류나 물성에 따라 반응의 속도나 반응의 진행여부에 영향을 줄 수 있다. 광기록 시에 발생하는 중합은 라디칼 중합(Radical Polymerization)으로서, 아민(Amine)계 개시제가 광감각제의 도움으로 발생시킨 라디칼(Radical)에 의해 단량체인 AA와 연쇄적으로 중합반응이 일어나는 메커니즘으로 받아들여진다. 또한 본 연구에서 회절효율 향상을 위해 첨가시킨 TiO₂는 빛을 산란하는 특성으로 높은 회절효율을 얻는데 효과적인 첨가제 역할을 하게 되는 것이다.

3.2 PVA 분자량에 따른 광고분자 필름의 응답시간 및 회절 효율

TiO₂(분말형태)를 용해시켜 첨가시키는 데, AA와 마찬가지로 전부 용해되지 않은 부분은 분말 형태로 환원되기 때문에, 건조시켜 필름을 제조한 후에, PVA에 용해되지 않은 AA, SeO₂ 및 TiO₂는 석출되게 된다. 이러한 석출 현상을 통해서 광 투과율이 낮아지는 것을 방지하기 위해 최적의 배합 조건으로서, PVA, AA, SeO₂와 TiO₂의 첨가 비율은 각각 5 g, 2 g, 0.5 mg, 0.5 mg으로 정하였다. 또한 PVA의 분자량은 모노머의 확산 및 회절효율에 많은 영향을 끼치므로, PVA의 분자량에 따른 광고분자 필름의 응답시간과 회절효율을 측정하여 표 2에 나타내었다. 분자량이 높을수록 회절효율이

표 2. Diffraction efficiency and respond time of photopolymer films with various molecular weights

No.	Mw	DE (%)	Respond Time (sec)
1	18,000	78.3	36
2	40,000	92.1	78
3	93,000	97.4	129

높은 양상을 보이지만, 투과도의 저하와 느린 응답시간을 보인다. 반면, 분자량이 낮을 경우에는 우수한 필름의 가공성과 높은 투과를 지니지만 낮은 회절효율을 나타내기 때문에, 본 연구에서는 Mw 30,000~40,000의 PVA를 사용하였다.

3.3 TiO₂ 첨가에 따른 광특성 향상 효과

그림 2는 TiO₂ 첨가 여부에 따른 회절 효율을 나타낸 그래프로서, TiO₂를 첨가하였을 경우, 더 나은 회절효율 값을 보여준다. TiO₂를 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우에 비하여 빠르고 안정된 회절효율을 나타내며, 저장안정성이 향상되고, 최대 회절효율을 5% 정도 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다. 이는 빛을 굴절 시키고 산란시키는 특성이 있는 TiO₂가 첨가됨으로써, Eosin Y의 에너지를 효율적으로 공급하여 광고분자 필름의 응답 속도와 회절효율을 향상 시킨 것으로 유추된다. 이는 그림 3의 600 mJ/cm² 이하 영역에서의 높은 기울기를 통하여 알 수 있다. 입사각을 20°에서 70°로 달리하여 그에 따른 회절효율을 살펴보면 30°를 기준으로 입사각에 반비례함을 그림 4를 통해 알 수 있다. 입사각에 따른 광고분자 필름의 회절효율 값을 TiO₂의 첨가 전·후로 비교하

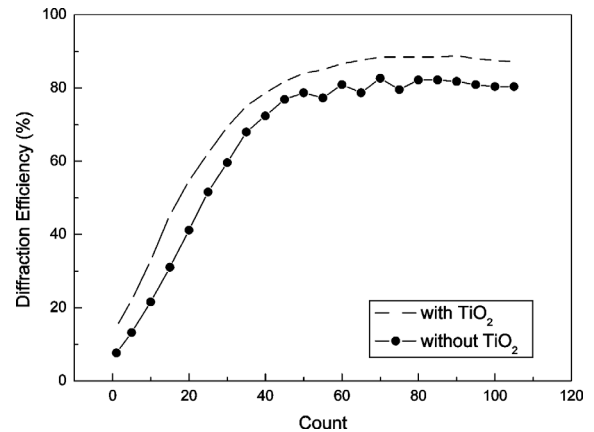


그림 2. Effect of addition of TiO₂ on diffraction efficiency of photopolymer films.

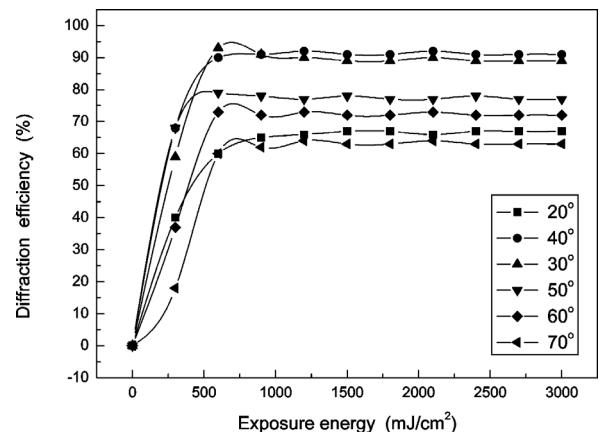


그림 3. Diffraction efficiency of TiO₂ added photopolymer films versus exposure energy.

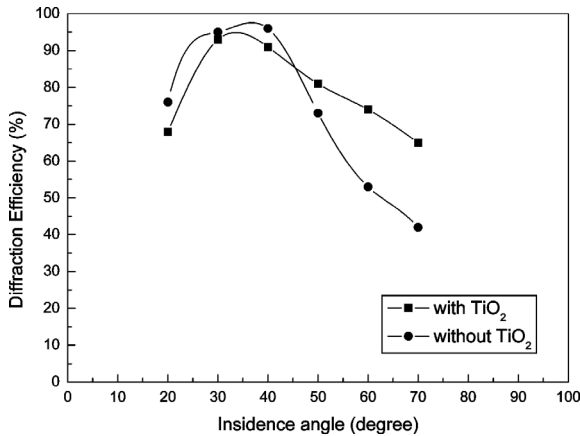


그림 4. Effect of incident angle on diffraction efficiency of TiO₂ added photopolymer films.

여 살펴보면, 20°~70° 영역에서 70% 이상의 회절효율 값이 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 이로써 입사각 선택성을 넓힐 수 있음을 확인하였다. 또한, TiO₂가 첨가 되었을 경우가 첨가 되지 않은 경우에 비하여 입사각에 따른 변화가 완만한 것을 확인할 수 있다.

IV. 결 론

기존 광도분자 필름의 특성을 향상시키기 위하여 TiO₂ 나노입자를 첨가하는 실험을 진행하였다. TiO₂의 빛을 굴절시키고 산란시키는 성질을 이용하여, 기존보다 높은 수준의 회절효율 값을 얻을 수 있다. TiO₂를 첨가 하였을 경우, 회절효율 값이 5% 이상 향상되었다. 뿐만 아니라, 20°~70° 범위의 입사각에서 70% 이상의 높은 회절효율 값을 보임으로써, 입사각에 대한 선택성을 넓힐 수 있는 효과를 얻을 수 있었다. 이는 TiO₂가 빛을 시켜 Eosin Y의 에너지 흡수를 보조하고, 응답속도와 회절효율을 증가시킨 것으로 유추된다. 추후에 TiO₂의 입자 크기 및 표면 구조를 달리하여, TiO₂의 산란특성과 이로 인한 회절효율에 대한 추가적인 연구가 요구된다.

감사의 글

본 연구는 “서울시 산학연 협력사업(과제번호 10583)”의 지원에 의해서 이루어진 것입니다.

참고문헌

- [1] H. Yao, M. Huang, Z. Chen, L. Hou, and F. Gan, “Acrylamide-based photopolymer used for holographic recording,” in Sixth International Symposium on Optical Storage, Proc. SPIE, vol. 5060, pp. 199-202, 2003.
- [2] S. Blaya, L. Carretero, R. Mallavia, A. Fimia, R. F. Madrigal, M. Ulibarrena, and D. Levy, “Optimization of an acrylamide-based dry film used for holographic recording,” *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 32, pp. 7604-7610, 1998.
- [3] C. Neipp, S. Gallego, M. Ortuno, A. Marquez, A. Belendez, and I. Pascual, “Characterization of a PVA/acrylamide photopolymer. Influence of a cross-linking monomer in the final characteristics of the hologram,” *Opt. Commun.*, vol. 224, no. 1, pp. 27-34, 2003.
- [4] G. Weidenbruck, “Radical photoinitiators for holographic data storage,” *IP. com J.*, vol. 3, no. 7, pp. 29-33, 2003.
- [5] J. T. Sheridan, F. T. O’Neill, and J. V. Kelly, “Photopolymer holographic materials: the non-local diffusion model,” in Photorefractive Effects, Materials, and Devices, P. Delaye, C. Denz, L. Mager, and G. Montemezzani, Ed., OSA Trends in Optics and Photonics, vol. 87, pp. 206-212, 2003.
- [6] H. Kowm, W. Shim, L. Tang, and H. Ming, “Recording performance of holographic diffraction gratings in dry films containing hyperbranched polyisophthalesters as polymeric binders,” *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 19, pp. 3944-3949, 2003.
- [7] C. Garcia, I. Pascual, A. Costela, I. Garcia-Moreno, C. Gomez, A. Fimia, and R. Sastre, “Hologram recording in polyvinylalcohol/acrylamide photopolymers by means of pulsed laser exposure,” *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 14, pp. 2613-2620, 2002.
- [8] G. J. Steckman, V. Shelkovnikov, V. Berezhnaya, T. Gerasimova, I. Solomatine, and D. Psaltis, “Holographic recording in a photopolymer by optically induced detachment of chromophores,” *Opt. Lett.*, vol. 25, no. 9, pp. 607-609, 2000.
- [9] J. Y. Park and E. K. Kim, “Preparation and holographic recording of an organic-inorganic hybrid type photopolymer film,” *J. Kor. Soc. Imaging Sci. Tech.*, vol. 8, no. 1, pp. 22-28, 2002.
- [10] D. H. Kim, J. Y. Lim, and S. W. Nam, “Effect of modification of SeO₂/Acrylamide ratios on diffraction efficiencies in PVA/AA photopolymer Films,” *J. Opt. Soc. Korea*, vol. 11, no. 4, pp. 183-190, 2007.
- [11] D. H. Kim, Y. H. Kim, S. W. Nam, and J. Y. Lim, “Effects of modifying PVA/AA photopolymer film with SeO₂ crystals on diffraction efficiencies for holographic recording,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 12, no. 5, pp. 762-768, 2006.

Study of Diffraction Efficiency Values for Photopolymer Films Added TiO₂ Nanoparticles

Kiyoung Her and Daeheum Kim[†]

*Polymer materials Laboratory, Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University,
447-1 Wolgye-Dong, Nowon-Gu, Seoul 139-701, Korea*

[†]*E-mail: kdh@kw.ac.kr*

(Received January 20, 2009; Revised manuscript April 2, 2009; Accepted April 2, 2009)

In order to improve the diffraction efficiency of the photopolymer, we prepared a TiO₂ added photopolymer and investigated the optical properties. Prepared photopolymer films are based on polyvinyl alcohol (PVA) as a polymer binder, acryl amide (AA) as a photo-polymerizable monomer, triethanolamine (TEOA) as an initiator, and eosin Y as a sensitizer at 532 nm. To prepare the photopolymer films with the uniform thickness, the constant amount (2.5 ml) of the photopolymer solution was dropped on the glass and spread using a spin coater. Then films were dried for 72 hrs in a darkroom (20°C, 40% RH) prior to the optical measurement. Then, the diffraction efficiencies of both the photopolymer films containing TiO₂ and non-contained films were measured with the various incident angles (20~70°). Therefore, TiO₂ added photopolymer showed 5% higher diffraction efficiency than neat photopolymer without TiO₂ addition. The addition of TiO₂ into the photopolymer showed the high diffraction efficiency (over 70%) at broad range (20~70°) of the incident angle.

OCIS codes: (160.4760) Optical properties; (160.5320) Photorefractive materials; (210.4770) Optical recording.