

PVA/AA/SeO₂ 광고분자 필름의 두께 및 Eosin Y 함량 변화에 따른 회절효율 향상에 관한 연구

허기영 · 장환호 · 김대흠[†]

광운대학교 화학공학과 고분자소재연구실
Ⓣ 139-701 서울시 노원구 월계동 447-1

(2009년 1월 20일 받음, 2009년 7월 6일 수정본 받음, 2009년 7월 23일 게재 확정)

광고분자 필름은 홀로그래프를 저장하기 위한 기술로서, 광굴절 결정보다 고감도, 간단한 실시간 처리, 저렴한 가격 등의 장점으로 홀로그래픽 저장기술 응용에 보다 손쉽게 적용할 수 있다. 본 연구에서는 기존의 PVA/AA계 광고분자 필름에 광학적 활성을 가지는 SeO₂를 첨가한 광고분자 필름을 제조하였다. 홀로그래프를 저장하기 위한 기록매질로서 최적의 회절효율을 가지는 광고분자 필름을 만들기 위하여, 광감각제인 Eosin Y의 농도와 광고분자 필름의 두께를 달리하여 실험하였다. 광고분자 필름의 회절효율은 532 nm 레이저로, 40°의 입사각에서 측정하였다. 실험 결과, Eosin Y의 농도가 0.0045 g이고, 필름 두께가 297 μm일 때, 78.70%로 가장 높은 회절효율 값을 나타내었다.

Diffraction Efficiency Improvement of PVA/AA/SeO₂ Photopolymer with Various Film Thickness and Eosin Y Contents

Kiyoung Her, Hwanho Jang, 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 July 6, 2009; Accepted July 23, 2009)

Photopolymer is evaluated as better material than the others used for hologram storage, due to many advantages, such as high diffraction efficiency, easy processing, and self-developing. In this study, chalcogenide inorganic compound (SeO₂) which has optical activity, was added to polyvinyl alcohol/acrylamide photopolymer films. In order to optimize diffraction efficiency of these photopolymer films, we prepared the photopolymer films with various film thicknesses and Eosin Y content. Diffraction efficiency of the photopolymer films were measured using a 532 nm laser at 40° incident angle. As a result, the photopolymer film with Eosin Y content of 0.0045 g and thickness of 297 μm showed the highest diffraction efficiency (78.70%).

Keywords: Photopolymer, Eosin Y, Film thickness, Diffraction efficiency

OCIS codes: (160.2900) Holographic recording materials; (160.4760) Optical properties; (160.5320) Photorefractive materials

I. 서 론

홀로그래픽을 이용한 데이터 저장(Holographic digital data storage; HDDS) 및 응용기술은 빠른 전송속도, 높은 저장밀도, 병렬 처리로 인한 빠른 데이터 접근속도 등의 장점 때문에 차세대 정보저장기술 중의 하나로 고려되고 있다.

광고분자(Photopolymer)의 홀로그래프 기록과정은 두 입사빔

의 간섭에 의한 회절격자의 생성 과정으로 설명된다.^[1,2] 두 입사빔의 간섭을 통해 보강간섭이 일어난 부분은 노출 시 많은 에너지가 흡수되어 모노머가 폴리머로 전환되는 중합반응이 활발하게 일어나며 상쇄간섭이 일어난 부분은 보강간섭 영역과 같이 중합반응이 일어나지만, 반응 속도에서 차이가 생기게 된다. 또한 모노머의 밀도 변화에 따른 확산 현상이 노출과 함께 동시에 발생하며 상쇄간섭 영역의 모노머가 보강간섭 영역으로 이동하여 새로운 중합 반응을 일으키게 되며, 정착 과정이 시작될 때까지 또는 사용이 가능한 모노

[†]E-mail: kdh@kw.ac.kr

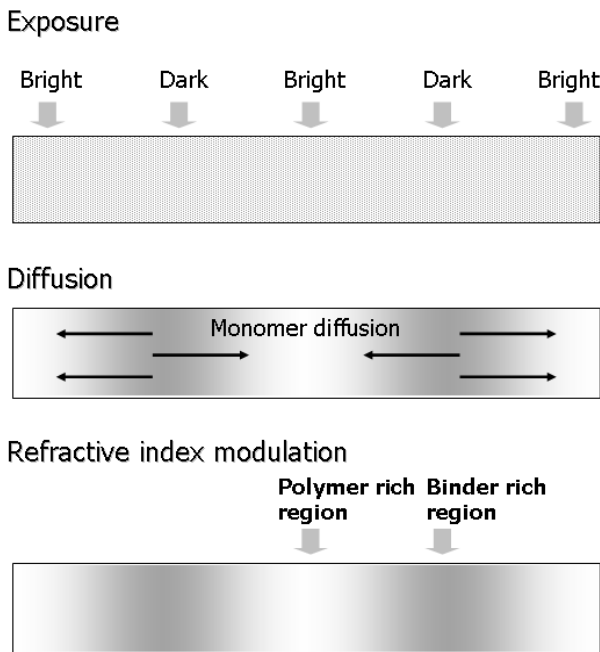


Fig. 1. Diffraction grating formation of monomer diffusion.

머가 모두 없어질 때까지 계속되게 된다. 이러한 과정을 거치면서 광고분자는 바인더 부유 (Binder-rich) 영역과 고분자 부유 (Polymer-rich) 영역으로 나누어지며, 두 영역 사이의 굴절률 변화가 발생한다. 즉, 바인더 부유 영역은 낮은 굴절률을, 고분자 부유 영역은 높은 굴절률을 갖게 되어 두 영역에서의 굴절률 차에 의한 위상형 홀로그래피 제작된다. 노출이 끝난 후, 두 입사빔 중 한 빔이나 UV 광을 사용하여 정착 과정을 거치게 되며 적당한 온도에서의 열처리 과정을 통과하면서 굴절률 변조는 더욱 강화된다.^[3-9] 이는 그림 1에서 간단하게 표현하였다.

본 연구에서는 제조된 광고분자의 두께와 광감각제의 농도를 변수로 하여 제조된 광고분자의 회절효율 (Diffraction efficiency, DE) 변화를 중점으로 수행하였다. 최초 보강간섭 영역에서 빛에너지를 흡수하여, TEA에 라디칼을 개시시켜 주는 역할을 하는 광감각제인 Eosin Y의 양을 다르게 함으로써, 회절효율에 미치는 정도를 관찰하였다. 또한 레이저가 광고분자 필름을 통과할 때, 회절률에 영향을 줄 것이라 예상되는 광고분자 필름의 두께를 달리하여 제조함으로써, 필름의 두께에 따른 회절효율의 변화를 측정하는 연구를 수행하였다.

II. 실험

2.1. 재료

바인더로서 중량평균분자량(Mw) 31,000~50,000의 PVA (Poly vinyl alcohol)를 사용하였고, 광중합을 일으키는 모노머로서, AA (Acrylamide), 개시제로서 TEA (Tri-ethanol amine)을 사용하였으며 TEA의 구조식을 그림 2에서 나타내었다. 광감각제로서, 532 nm에서 좋은 흡수율을 가지는 Eosin Y를

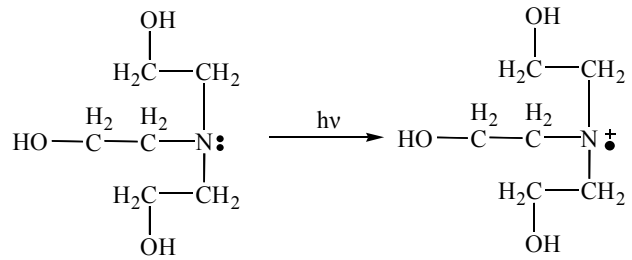


Fig. 2. Radical generation process of TEA.

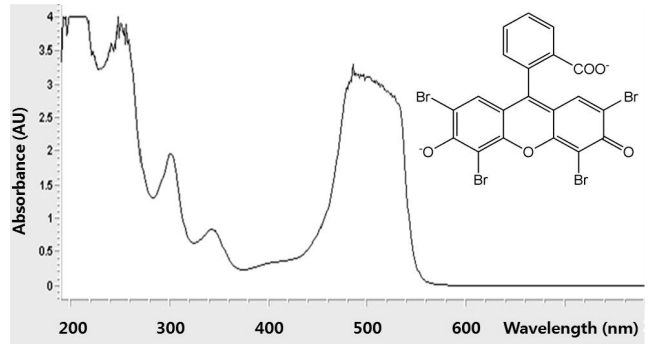


Fig. 3. Structure and absorbance of Eosin Y.

Aldrich 사에서 구입하여 사용하였으며, Eosin Y의 흡광도 곡선과 구조식을 그림 3에 나타내었다. 첨가제로서 회절효율의 상승효과와 회절효율의 안정적인 상승 및 유지 효과를 나타내는 칼코게나이드계 무기화합물인 SeO₂ (Selenium dioxide)를 첨가하였다.

2.2. 광고분자 필름의 제조

광고분자 필름은 크게 PVA 용액의 제조와 PVA를 제외한 조성물을 암실에서 혼합하는 과정으로 나뉘질 수 있다. PVA 용액 제조의 경우, 80℃에서 물중탕 하여 30분간 증류수에 용해시키면, 점도를 가지는 투명한 용액이 된다. 이때, 자력 교반기(Magnetic stirrer)로는 용액의 점도가 높아 잘 용해되지 않고, PVA 덩어리들이 남게 되기 때문에, 필름으로 만들었을 때, 투명도나 편평도에 악영향을 주게 된다. 그러므로 본 실험에서는 유리막대나 스페츨러 (Spachula)를 사용하여 신중을 기하여 용해시켰다. 그리고 이렇게 용해시킨 PVA 용액을 상온에서 냉각 시켜준다. 두 번째로, 빛이 차단된 상온 조건에서 AA (2 g), TEA (1 ml), Eosin Y와 SeO₂ (1 g)를 1 시간 동안 자력 교반기를 이용하여 혼합한 후, 미리 제조해 놓은 PVA 용액을 첨가하여 2시간 이상 교반하였다. 이때 사용한 Eosin Y의 조성 변화(0.0030 g, 0.0045 g, 0.0060 g)를 첫 번째 변수로 선택하였다. 실험용 기판(Slide Glass, 25×75 mm, 10 mm)은 50 wt% HCl 세척, 5 N-mol NaOH 세척, 증류수 세척, 1차 초음파 세척(Ethanol), 2차 초음파 세척(Aceton), 3차 초음파 세척(증류수)의 6단계 기판 세척공정을 통해, 유기물과 무기물을 제거한다. 세척 과정을 거친 기판 위에 마이크로 피펫을 이용하여 제조한 광고분자 용액을 도

Table 1. Composition and thickness of photopolymer films

No.	Eosin Y (g)	Film thickness (μm)	TEA/AA/SeO ₂ /PVA/Water
1-1	0.0030	240	1ml / 2g / 1g / 5g / 50ml
1-2		297	
1-3		332	
2-1	0.0045	240	
2-2		297	
2-3		332	
2-4	0.0060	240	
2-5		297	
2-6		332	

포한 후, 빛이 차단된 습도 60%, 상온 조건에서 72시간 건조를 하였다. 필름 두께에 대한 특성을 관찰하기 위해, 광고분자 용액의 양(2.0 ml, 2.5 ml, 3.0 ml)을 달리하여 도포하였다. 도포된 광고분자 용액은 표면장력에 의해, 기판을 고루 덮고, 그 양에 따라 일정하게 두께 변화가 발생하였다. 광고분자 필름의 두께는 마이크로미터를 이용하여 측정하였다. (2.0 ml: 240 μm, 2.5 ml: 297 μm, 3.0 ml: 332 μm) 표 1에 제조된 광고분자 필름의 조성분과 두께를 나타내었다.

2.3. 광고분자필름의 회절효율 측정

그림 4와 같이 회절효율 측정 시스템은 레이저, 오브젝터(objector), 스페셜 필터(spatial filter), 렌즈(lens), PBS(polarizing beam splitter), 미러(mirror), 셔터 시스템(shutter system), 파워 컨트롤러(power controller), 디텍터(detector), 그리고 이와 연결된 컴퓨터로 구성되어 있다. 여기서 레이저는 최대 출력 100 mW의 Ar-ion green laser (532 nm)를 사용하였으며, 셔터는 개폐시간의 조정과 디텍터에 수집되는 정보는 MPAS프로그램

을 사용하여 제어하였다. 본 연구에서는 레이저의 세기를 100 mW, 셔터 개폐시간을 각각 3s, 1s로 고정하여 측정하였다. 일반적으로 볼륨 홀로그램 (volume hologram, thick hologram)에서는 일정한 입사각에 대해서 단 한 개의 회절 차수만 존재하는데, 이는 입사각이 Bragg 조건을 만족하는 각도로 입사될 때에만 회절하기 때문이다. 이러한 볼륨 홀로그램의 회절 특성에 의해서 홀로그래픽 메모리의 고밀도 다중화 기록을 위해서 요구되는 각도 선택도가 얻어지게 된다. 특히 이러한 각도 선택도는 각도 다중화에 의해서 기록매질에 기록되는 홀로그램의 개수를 결정하며, 기록된 홀로그램들을 누화(crosstalk) 없이 재생하기 위한 중요한 파라미터이다. 이와 같은 다중 홀로그램 기록을 위한 참조 빔의 각도 선택도는 Kogelnik의 2광파 결합 이론에서 유도 될 수 있다. 경사지지 않은 회절격자에서의 회절효율은 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\eta = \frac{\sin^2 \sqrt{\nu + \zeta^2}}{1 + \frac{\zeta^2}{\nu^2}} \tag{1}$$

$$\nu = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta} \tag{2}$$

$$\zeta = \frac{\Delta \theta K d \sin(\phi - \theta)}{2 \cos \theta} \tag{3}$$

위의 식에서 Δn은 최종 굴절률 변조, d는 격자의 두께, θ는 Bragg각도, Δθ는 Bragg 각도 θ로부터 편향된 각도, λ는 기록시의 파장, K = 2π/Λ (Λ는 회절격자의 간격)이다. 기록 매질 내부의 법선에 대해서 격자가 이루는 각도가 φ일 때, 경사지지 않은 회절격자에서 φ = π/2이므로 식 (3)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\zeta = \frac{\Delta \theta K d}{2} \tag{4}$$

각도 다중화에 의한 홀로그램을 제작하기 위한 참조 빔의 각도 선택도는 식 (1)에서 결정된다. 따라서 회절효율 η = 0이 되는 각도를 선택하면 식 (1)에서 ν² + ζ² = π²으로 주어지며, 식 (2)와 식 (4)로부터 각도 선택도는 다음과 같은 식으로 얻어질 수 있다.

$$\Delta \theta_{ang} = \frac{1}{n \sin \theta} \sqrt{\left(\frac{\lambda}{d}\right)^2 - \left(\frac{\Delta n}{\cos \theta}\right)^2} \tag{5}$$

또한 기록된 격자에 기록 시에 사용되었던 파장과 동일한 파장의 재생빔이 Bragg 각도로 조명되면 식 (1)에서 ζ 값은 0이 되며 회절효율은 다음 식으로 구해진다.

$$\eta_B = \sin^2 \nu \tag{6}$$

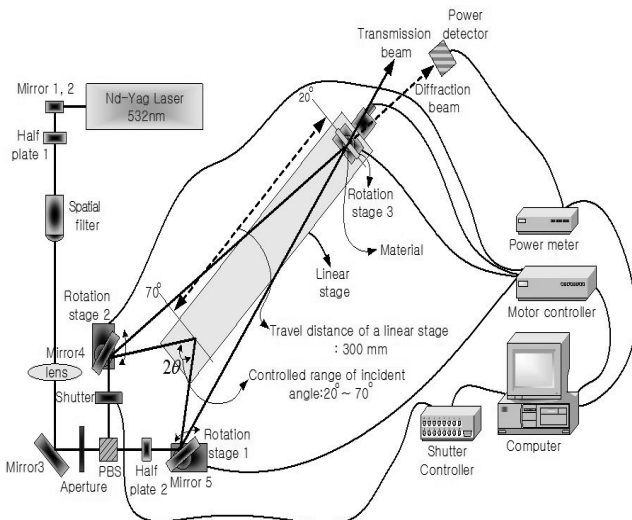


Fig. 4. A scheme for measurement of diffraction efficiency of photopolymer films

이와 같은 경우 최대 회절효율은 $\nu = \frac{\pi}{2}$ 일 때 얻을 수 있으며 식 (2)로부터 최종 굴절률 변조 값 Δn 은 다음 식으로 찾을 수 있다.

$$\Delta n = \frac{\lambda \cos \theta}{2d} \quad (7)$$

매질의 각 선택도의 경우 HDDS (holographic digital data storage)가 아닌 저용량 홀로그래픽 매질이기 때문에, 본 연구에서는 회절효율(Diffraction efficiency)을 광학적 특성으로 평가하는 지표로 사용하였고 회절효율의 계산은 식 (8)과 같다. 이는 매질을 통과하기 이전에 광학기기를 통해 산란되거나 분산된 빔, 그리고 매질 표면에서 입사 시 반사되거나 내부에서 산란된 빔을 제외하고 순수하게 투과된 빔과 회절된 빔의 세기 비를 계산하였다. 이 계산법은 높은 회절효율을 갖는다는 것을 전제로 하였으므로 실험 시, 회절효율 값도 함께 고려하였다.

$$Diffraction\ Efficiency(\%) = \left(\frac{\text{회절빔}}{\text{회절빔} + \text{투과빔}} \right) \times 100 \quad (8)$$

III. 결과 및 고찰

3.1. 최적의 광고분자 제조 조건

광고분자 필름은 상온(25°C), 60%의 습도를 유지하여 72 시간 건조하여 제조하였다. 온도가 낮거나, 습도가 낮을 경우에는 필름 표면에 결정화가 일어나 필름에 심각한 영향을 초래하였다. 고분자의 용융물이나 용액이 냉각되면 결정화가 일어나는데, 온도의 저하 또는 용매의 증발에 의해 용액내의 고분자 사슬이 결정상으로 석출되며, 이때 고분자 사슬을 비교적 이동성이 좋아서 결정 결함을 외부로 최대한 축출하며 단결정으로 이룬다. 본 필름의 경우에서는 결정성 고분자인 PVA가 저온에서 냉각될 경우, 결정화를 이루는 것으로 판단된다. 온도(40°C 이상)가 높을 경우에는 건조속도가 빨라 필름의 수축 정도(약 3%)가 심하였고, 온도와 습도(70% 이상)가 함께 높을 경우에는 건조 속도가 현저히 느려지고, 필름이 팽윤(약 2%)되어 슬라이드 글라스보다 커지는 것을 확인하였다. 그리고 용해과정에서 다 녹지 않은 PVA 알갱이는 균일하지 않은 회절효율을 초래하는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. Eosin Y의 농도와 광고분자 필름의 두께에 따른 회절효율 값의 변화

Eosin Y는 500 nm 근처에서 흡수영역을 가지는 광감각제로서, 최초 보강간섭 영역에서 빛에너지를 흡수하여 개시제인 TEA에 라디칼을 개시시켜주는 역할을 한다. 이전에 발표한 연구에서는 Eosin Y의 함량은 고정시킨 채로, 칼코게나이드계 무기화합물인 SeO₂의 함량을 변화시켜 회절효율을 측정할 결과, SeO₂의 함량이 증가할 수록 회절효율이 상승함을 발견할 수 있었다.^[10] 이번 연구에서는 SeO₂의 함량은 고정

시킨 채로, 광고분자의 광학특성을 향상시키고자 Eosin Y 함량을 0.003 g, 0.0045 g, 0.006 g으로 배합하여 다양한 두께(240 μm, 297 μm, 332 μm)의 광고분자를 제조하여 회절효율을 측정하였다. 일반적으로 광감각제의 함량을 증가시키므로써, 회절효율의 상승을 기대할 수 있겠지만, 본 실험의 결과는 예상과 다른 결과를 나타내었다.

그림 5는 240 μm 두께의 광고분자 필름에 대한 Eosin Y 함량별 회절효율 값을 나타낸 그래프이다. Eosin Y의 함량이 가장 적은 0.003 g에서 최대 회절효율(64.7%)이 나타났지만, 함량별로 회절효율의 차이가 크지 않고, 그 경향성이 비슷하게 나타났다. 이는 필름의 두께에 비해, Eosin Y의 함량의 차이가 그리 크지 않은데서 비롯된 것으로 유추된다.

그림 6은 297 μm 두께의 광고분자 필름에 대한 Eosin Y 농도별 회절효율 값을 나타낸 그래프로서, Eosin Y의 함량이 중간값인 0.0045 g에서 최대 회절효율(78.7%)이 나타났다. 반면, Eosin Y의 함량이 가장 높은 0.006 g에서는 오히려 가

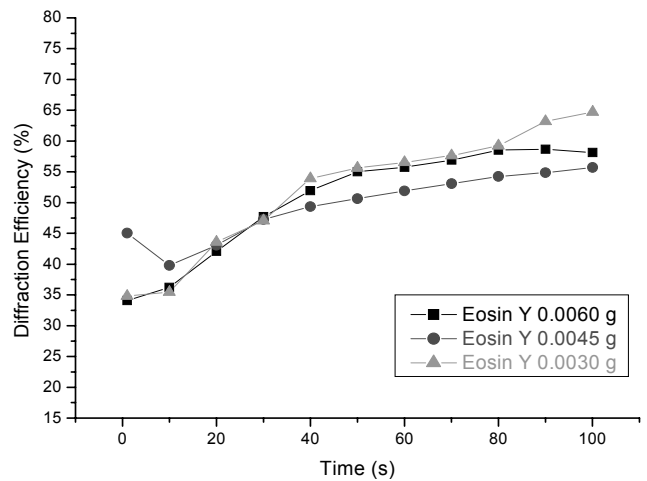


Fig. 5. Diffraction efficiency values of the photopolymer films with different content of Eosin Y (at 240 μm film thickness).

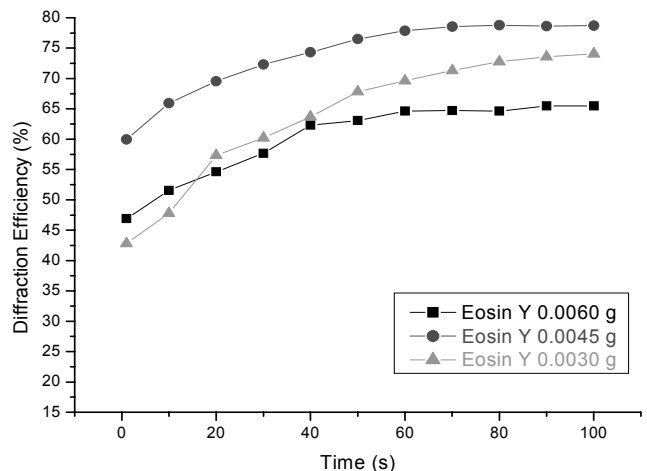


Fig. 6. Diffraction efficiency values of the photopolymer films with different content of Eosin Y (at 297 μm film thickness).

장 낮은 회절효율(65.5%)을 나타내었다. 이는 일정 수준 (0.0045 g) 이상의 함량에서는 오히려 광개시 효과를 가속화 시켜서, 급속한 광중합으로 중합이 불완전해지고, 이로 인해 회절효율이 떨어지는 것으로 유추된다.

그림 7은 가장 두꺼운 332 μm 두께의 광고분자 필름에 대한 Eosin Y 함량에 따른 회절효율을 나타낸 그래프로서, Eosin Y 함량이 높은 0.0045 g과 0.006에서 높은 회절효율을 보인 반면, Eosin Y의 함량이 낮은 0.003 g에서는 매우 낮은 회절효율(44.9%)을 나타내고 있다. 이는 광고분자 필름이 두꺼워지면서, 빛의 투과가 제약 받게 되고, 그로 인한 광감각제의 필요성이 증대되기 때문인 것으로 유추할 수 있다. 따라서 필름의 두께가 일정수준 이하에서는 높은 함량의 광감각제가 오히려 불완전한 광중합을 야기해, 회절효율을 떨어뜨리는 반면, 필름 두께가 일정 수준 이상으로 두꺼워지면, 높은 함량의 광감각제를 요구함을 예상할 수 있다.

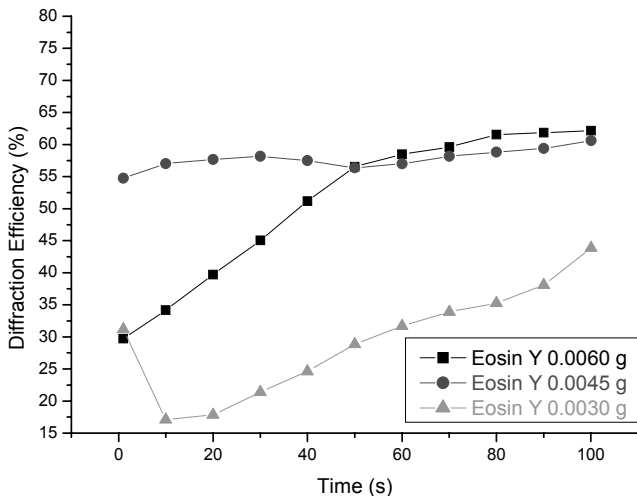


Fig. 7. Diffraction efficiency values of the photopolymer films with different content of Eosin Y (at 332 μm film thickness).

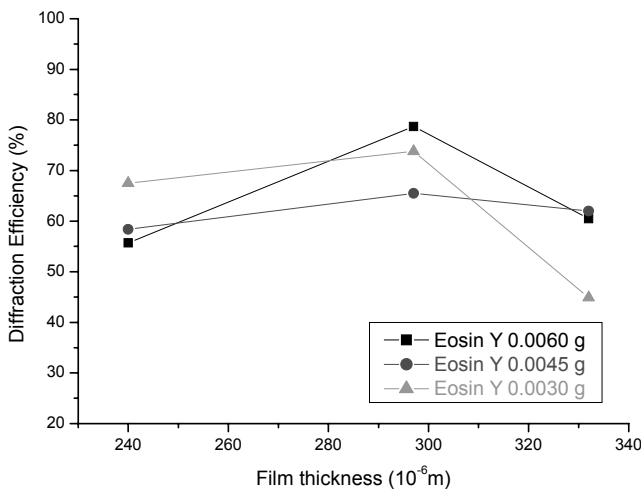


Fig. 8. Diffraction efficiency values with various thickness of the photopolymer films.

마지막으로, 그림 8은 필름 두께에 따른 회절효율 값을 나타낸 그래프로서, Eosin Y의 함량에 상관없이 중간 두께인 297 μm 에서 가장 높은 회절효율 값을 나타내고, 가장 두꺼운 332 μm 에서 가장 낮은 회절효율을 나타내고 있다. 이는 얇은 필름(240 μm)에서는 광중합의 가속화인 불완전한 광중합의 발생이 원인이 될 수 있고, 두꺼운 필름(332 μm)에서는 광감각제의 부족으로 인한 불완전한 광중합의 발생이 원인으로 예상된다. 일반적으로 적외선분광법을 이용하여, 광중합 모노머의 특성 피크를 비교하게 되면, 광중합의 진행 정도를 비교할 수 있다.^[11] 따라서 본 연구에서 주장하는 성분비에 따른 불완전한 광중합은 추후 IR 분석 실험을 통해 증명할 수 있을 것이다.

IV. 결 론

기존의 SeO_2 를 첨가한 PVA/AA계 광고분자에 높은 회절효율 값을 가지는 필름을 제조하였으며, 실험의 변수로 광감각제인 Eosin Y의 함량과 필름의 두께를 선택하였다. 광고분자의 광학특성을 향상 시키고자 광감각제인 Eosin Y의 함량을 0.0030 g, 0.0045 g, 0.0060 g으로 변화시켰으며, 각각의 Eosin Y의 농도에 따라 필름의 두께를 240 μm , 297 μm , 332 μm 로 제조하였다. 실험 결과 가장 높은 효율은 297 μm 두께의 필름에서, 0.0045 g 함량의 Eosin Y를 지닌 광고분자 필름이 78.7% 값을 나타내었다.

Eosin Y의 함량에 따른 회절효율의 측정 결과, 필름의 두께가 일정수준 이하에서는 높은 함량의 Eosin Y(광감각제)가 오히려 불완전한 광중합을 야기해, 회절효율을 떨어뜨리는 반면, 필름 두께가 일정 수준 이상으로 두꺼워지면, 완전한 광중합을 위해 높은 함량의 Eosin Y가 요구됨을 확인할 수 있었다.

광고분자 필름의 두께에 대한 회절효율 측정 결과에서도 마찬가지로, 얇은 필름(240 μm)에서는 광중합의 가속화인 불완전한 광중합의 발생과, 두꺼운 필름(332 μm)에서는 광감각제의 부족으로 인한 불완전한 광중합의 발생이 예상되었다. 본 실험 결과는 광고분자 필름의 제조시, 광감각제의 최적화 함량이 고정된 것이 아니라, 필름의 두께에 따라 달라질 수 있는 것이고, 함량 최적화 실험이 반드시 필요함을 제시하였다.

감사의 말

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

References

- J. T. Sheridan, F. T. O' Neill, and J. V. Kelly, "Photopolymer holographic materials : the non-local diffusion model," OSA Trends in Optics and Photonics **87**, 206-212 (2003).

2. U. S. Rhee, H. J. Caulfield, J. Shamir, C. S. Vikram, and M. M. Mirsalehi, "Characteristics of the DuPont photopolymer for angularly multiplexed page-oriented holographic memories," *Opt. Eng.* **32**, 1839-1847 (1993).
3. 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* **11**, 183-190 (2007).
4. 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.* **12**, 762-768 (2006).
5. C. Neippa, S. Gallegob, M. Ortunob, A. Marqueza, 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. Comm.* **224**, 27-34 (2003).
6. K. Curtis and K. Psaltis, "Recording of multiple holograms on photopolymer film," *Appl. Opt.* **31**, 7425-7428 (1992).
7. 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.* **37**, 7604-7610 (1998).
8. A. Pu, K. Curtis, and D. Psaltis, "Exposure schedule for multiplexing holograms in photopolymer films," *Opt. Eng.* **35**, 2824-2829 (1996).
9. 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.* **41**, 2613-2620 (2002).
10. D. H. Kim, S. W. Nam, and J. Y. Lim, "Diffraction efficiency change in PVA/AA photopolymer films by photosensitive inorganic compound addition," *Korean J. Chem. Eng.* **25**, 874-880 (2008).
11. D. H. Choi, M. J. Cho, H. Yoon, H. Yoon, J. H. Kim, and S. H. Paek, "Fast response of the diffraction efficiency in photopolymer prepared by sol-gel process," *Opt. Mat.* **27**, 85-89 (2004).