

PVA/AA계 광 고분자 필름의 SeO₂ 및 TiO₂ 나노 입자 첨가에 의한 회절 효율 변화

조지훈 · 이주철 · 윤 성 · 남승웅 · 김대흠[†]

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

(2010년 1월 25일 받음, 2010년 4월 9일 수정본 받음, 2010년 4월 14일 게재 확정)

광고분자 필름은 광 정보를 보유한 홀로그래프를 3차원적으로 저장하는 기록매질이다. 광고분자는 다른 기록 매질에 비해 높은 회절효율을 가지며, 가격이 저렴하고, 처리가 간편하다는 장점을 가지고 있어 그 활용가치가 다른 매질들에 비하여 높이 평가되고 있다. 본 연구에서는 회절특성을 갖는 SeO₂ 및 TiO₂를 첨가한 PVA/AA계 광 고분자 필름을 제조하였다. PVA 분자량 및 모노머와 개시제, 광 감각제의 조성은 이전 실험에 의한 최적 비율로 정하였고, TiO₂가 회절 효율에 직접적으로 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해서 SeO₂와 TiO₂의 조성을 변화시켜 가면서 실험해 보았다. TiO₂(0.1 mg~1.0 mg)만 첨가한 실험은 TiO₂의 조성이 변하여도 회절 효율의 값은 변화가 없었다. 즉, 회절 효율 변화에 직접적으로 영향을 미치지 않았다. SeO₂ 0.1 mg과 TiO₂ 0.9 mg부터 SeO₂ 0.9 mg과 TiO₂ 0.1 mg까지 조성을 변화시키면서 회절 효율을 관찰한 결과 SeO₂ 0.8 mg과 TiO₂ 0.2 mg을 넣었을 때에 가장 높은 회절효율 값인 73.75% 를 얻었다. 또한, TiO₂의 양에는 상관없이 SeO₂의 양이 증가 할수록 회절효율의 값이 완만하게 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 과다한 양의 나노 입자를 첨가할 경우 필름 제조 시 용해도 저하에 의해 석출되어 투명한 필름을 얻을 수 없고 이는 광 특성 저하에 영향을 미치게 된다. 따라서 TiO₂의 함량은 효과를 나타낼 수 있는 필요한 만큼만 첨가 시켜주고 SeO₂의 양을 최대한 첨가 시켜주어 넓은 각도범위에서 높은 회절 효율 값을 유지할 수 있는 필름을 제작할 수 있었다.

Diffraction Efficiency Change in PVA/AA Photopolymer Films by SeO₂ and TiO₂ Nano Particle Addition

Ji-Hun Joe, Ju-Chul Lee, Sung Yoon, Seungwoong Nam, and Dae-Heum Kim[†]

*Polymer Material Laboratory, Department of Chemistry Engineering, Kwangwoon University,
447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea*

(Received January 25, 2010; Revised manuscript April 9, 2010; Accepted April 14, 2010)

Photopolymer is a material for recording three dimensional holograms containing photo information. Photopolymer has been found to be a proper material due to many advantages such as high DE value, easy processing, and low price. Compositions of PVA, monomer, initiator and photosensitizer were determined by previous experiments and the compositions of SeO₂ and TiO₂ were considered as variable to find out the effects of TiO₂ on DE. The DE values were constant for the varying compositions of TiO₂ (0.1 mg~1.0 mg). In other words, TiO₂ is not directly effective on the DE values. Composition change experiments from SeO₂ 0.1 mg, TiO₂ 0.9 mg to SeO₂ 0.9 mg, TiO₂ 0.1 showed a maximum DE value of 73.75% at a component of SeO₂ 0.8 mg, TiO₂ 0.2 mg. It seemed that regardless of the amount of TiO₂, increasing the amount of SeO₂ gently increases DE's. If nano particles are heavily added, transparent films could not be made due to the separation of particles by the solubility decrease. Photopolymer films could be made with high DE values for an extensive angle range if TiO₂ additions were kept minimum and SeO₂ additions were kept maximum.

Keywords: Photopolymer film, SeO₂, TiO₂, PVA/AA

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

[†]E-mail: kdh@kw.ac.kr

I. 서 론

그야말로 빛의 속도로 엄청난 양의 정보들은 오늘날 우리를 통과하고 있다. 우리가 선택하고 볼 수 있는 정보는 날로 늘어나고 있고 각각의 정보의 양 또한 점점 커지는 추세인데, 이에 발 맞춰 저장매체에 대한 연구 또한 활발하며 그 종류도 다양해졌다. 그 중에서 광고분자의 홀로그래프를 이용한 기록은 전송속도가 빠르고 저장밀도 또한 높으며 병렬처리로 인한 빠른 데이터 접근속도 등의 장점 때문에 가치를 인정받고 있다^[12].

광고분자의 홀로그래프 저장의 원리는 두 입사 빔의 간섭을 통해 보강간섭이 일어난 부분이 노출 시 많은 에너지가 흡수되어 모노머가 폴리머로 전환되는 중합반응이 매우 빠르게 일어나며 상쇄간섭이 일어난 부분 역시 중합반응은 일어나지만 그 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 모노머가 모두 없어질 때까지 계속되게 된다. 이러한 과정을 거치면서 광고분자는 바인더 부유영역과 고분자 부유영역으로 나뉘게 되며 두 영역 사이의 굴절률 변화가 발생한다. 즉, 바인더 부유영역은 낮은 굴절률을, 고분자 부유 영역은 높은 굴절률을 갖게 되어 두 영역에서의 굴절률 차에 의한 위상 형 홀로그래프가 제작된다. 이 광고분자에는 광 기록의 방법에 따라 광 탈/부착 형과 광 중합 형으로 나눌 수 있다. 광 탈/부착 형은 기록시 수축 률 문제를 일부 해결하였으나, 광 중합 형에 비해 회절효율이 현저히 낮음을 보인다. 반면, 광중합 형 광고분자 필름은 회절 효율은 좋으나 수축 률, 안정성, 표면 편평도의 문제점을 가지고 있다^[1].

광고분자 필름을 평가하는 여러 요소 중에 가장 중요한 것이 회절 효율이라 때문에 광중합 형을 택하여 실험을 하였다. 또한 PVA/AA계 광고분자 필름은 우수한 성형성과 결정성을 가지고 입체 구조의 간략함과 규칙성 및 유기고분자로

서는 우수한 내 알칼리성을 가지고 있다^[3]. 이전 SeO₂를 첨가한 실험에서 회절 효율이 90%이상 향상되는 결과를 얻었다. 하지만 입사각의 변화에 따라 회절효율 값이 30~50%정도 달라지는 결과를 보였다. SeO₂에 광 촉매인 TiO₂를 1:1의 비율로 첨가한 실험에서는 회절효율의 최대값은 5%정도 떨어졌지만 각도에 따른 회절효율의 변화폭이 최대 30%이내로 떨어진 결과를 얻었다. 따라서 이번 실험에서는 SeO₂와 TiO₂의 조성을 다양하게 하여 둘의 관계성을 알아내어 TiO₂가 회절 효율 향상에 어떤 영향을 미치는지 알아보고 최대 회절 효율 값을 가지는 조성을 찾아보고자 한다^[4-6].

II. 실험

2.1. 재료

바인더로서 중량평균분자량(Mw) 31,000~50,000의 PVA(Poly vinyl alcohol)를 사용하였고, 광중합을 일으키는 모노머로서, AA(Acryl amide), 개시제로서 TEA(Tri-ethanol amine)을 사용하였다. 광 감각제로서 Eosin Y를 Aldrich 사에서 구입하여 사용하였으며 첨가제로서 칼코나이드계 무기화합물인 SeO₂ (Selenium dioxide)와 빛을 굴절시키고 산란시키는 특성이 있는 TiO₂(titanium (IV)oxide, 75nm)를 Aldrich 사에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 광 고분자 필름의 제조

광고분자 필름의 제조는 바인더로 활용되는 PVA 용액 제조, 광 반응을 유도하는 모노머(AA), 광 개시제(TEA), 광 감각제(Eosin Y) 용액의 제조 및 바인더 용액과의 조성에 따른 배합으로 이루어진다. 바인더 용액의 제조는 80℃에서 증류수 30 ml에 PVA를 5 g을 넣어 중탕 가열하여 용해한다. 광 반응 용 용액의 제조는 10 mL의 증류수에 Eosin Y 0.6 mg, TEA 2 ml, AA 2 g을 30분간 교반 시키고 위의 용액에 SeO₂와 TiO₂를 조성(표 1, 표 2)에 맞게 1시간 동안 교반 하여 균

TABLE 1. Composition Photopolymer films (TiO₂)

No.	PVA (g)	AA (g)	TEA (ml)	Eosin Y (g)	TiO ₂ (mg)	incident angle (°)
1					0.1	
2					0.2	
3					0.3	
4					0.4	
5	5				0.5	
6		2		0.006	0.6	40
7			2		0.7	
8					0.8	
9					0.9	
10					1.0	

TABLE 2. Composition Photopolymer films (TiO₂ and SeO₂)

No.	PVA (g)	AA (g)	TEA (ml)	Eosin Y (g)	SeO ₂ (mg)	TiO ₂ (mg)	incident angle (°)
1					0.1	0.9	
2					0.2	0.8	
3					0.3	0.7	
4					0.4	0.6	
5	5	2	2	0.006	0.5	0.5	40
6					0.6	0.4	
7					0.7	0.3	
8					0.8	0.2	
9					0.9	0.1	

일하게 용해시킨다. 바인더 용액에 위에서 제조한 혼합용액을 넣고 1시간 동안 혼합한다. 이렇게 제조된 바인더, 광 반응 용 혼합 용액 2.5 mL를 슬라이드 글라스에 고르게 도포하고 온도 25 °C, 습도 60%에서 72시간 동안 자연 건조한다^{5]}.

2.3. 광 고분자 제조 조건의 확립

광고분자 필름은 상온(25°C), 60%의 습도를 유지하여 72 시간 건조하여 제조하였다. 온도가 낮거나, 습도가 낮을 경우에는 필름 표면에 결정화가 일어난다. 이는 고분자의 용융물이나 용액이 냉각되면 결정화가 발생되는데, 온도의 저하 또는 용매의 증발에 의해 용액내의 고분자 사슬이 결정상으로 석출되며, 이때 고분자 사슬은 비교적 이동성이 좋아 결정 결합을 외부로 최대한 축출하여 단 결정을 이룬다. 본 필름의 경우에는 결정성 고분자인 PVA가 상온 이하에서 냉각 될 경우, 결정화를 이루는 것으로 판단되며 온도가 상온보다 높을 경우(40°C 이상)에는 건조속도의 증가로 인해 필름의 수축률이 증가한다. 또한, 온도와 습도(70% 이상)가 상승할 경우, 건조 속도가 현저히 감소하고, 필름이 팽윤(약 2%)한다. 이와 같은 결과를 토대로 필름을 제조하기 위한 최적의 조건은 상온(25°C), 60% 습도를 유지하였다^{2]}.

2.4. 광 중합 반응 메커니즘 및 회절 효율 측정 방법

2.4.1. 광 중합 반응 메커니즘

이 반응은 광 촉매에 의해 이루어지는 환원 반응으로 광 감각제인 Eosin Y의 특성으로 인하여 532 nm의 레이저를 조사했을 때 이루어진다. 일반적으로 3단계의 반응으로 설명할 수 있는데 그 반응 과정은 다음과 같다. 그림 1과 그림 2는 아래의 반응 과정을 자세히 나타낸 것이다^{11]}.

광 기록 시에 발생하는 중합은 라디칼 중합으로서, 아민계 개시제가 광 감각제에 의해 발생된 라디칼에 의해 단량체인 AA와 연속적으로 중합반응을 일으키는 메커니즘으로 받아들여진다. 또한 본 연구에서 첨가시킨 TiO₂는 빛을 산란시키고 전자를 전달하는 특성으로 광 감각제가 여기 되는 1단계 반응을 더 활발하고 빠르게 하여 높은 회절 효율을 얻는

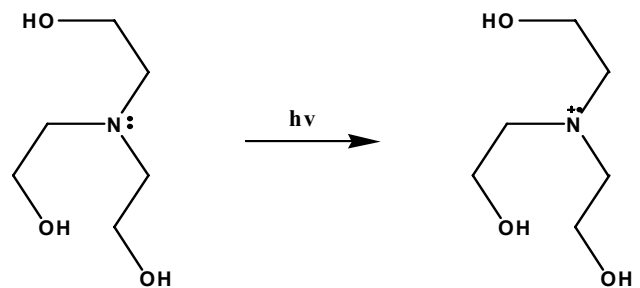


FIG. 1. Radical generation process of TEA.

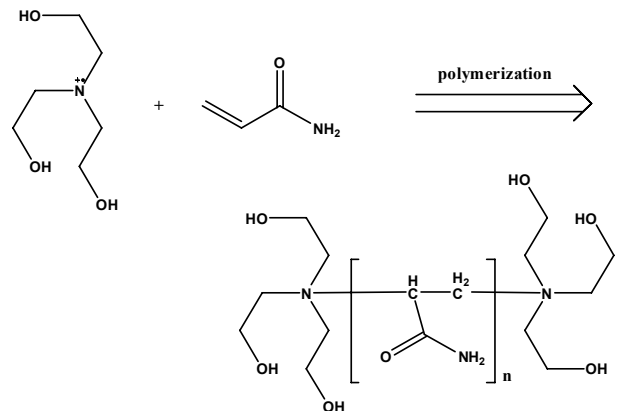


FIG. 2. Photopolymerization process of AA.

데 효과적인 첨가제 역할을 하게 되는 것이다^{9-10]}.

2.4.1.1. 바인더

바인더는 광고분자 필름 내의 다른 조성을 지지 해주는 매트릭스 역할을 하는 것으로, 수용성이며 낮은 Tg를 갖는 PVA를 사용하였다. PVA는 우수한 선형성과 결정성을 가질 뿐만 아니라 입체 구조의 간략함과 규칙성 및 유기고분자로서는 우수한 내 알칼리성을 가지고 있으며, 폴리비닐아세테이트(PVAc)와 같은 비닐에스테르 계열 고분자를 비누화시켜 제조되는 히드록시기 함유 선형 결정성 고분자이므로, PVA

섬유와 막은 높은 인장강도, 인장 탄성률, 내마모성, 내용제성 및 내유성을 갖는다. 또한 분자에 존재하는 풍부한 히드록시기의 존재로 인해 각종 고분자 및 금속에 대해 우수한 접착력을 가지므로 바인더 및 접착제로서 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 Aldrich에서 중량평균분자량 31,000~50,000의 PVA를 구입하여 사용하였다.

2.4.1.2. 광 감각제

최초 보강간섭 영역에서 빛 에너지를 흡수하여 TEA에 라디칼을 개시시켜주는 역할을 하는 광 감각제로써, 기록 시 사용되는 레이저의 파장 대에 따라 광 감각제를 선택할 수 있다. 본 실험에서는 Ar-ion Green Laser(532nm)에 적합한 Eosin Y를 광 감각제로 선택하였다.

2.4.1.3. 개시제

개시제는 물에 녹아 음이온의 상태로 존재하는데, 여기된 상태의 Eosin Y에게 전자를 주고 중성인 라디칼을 형성하여 개시제 역할을 한다. 본 연구에서는 액체 상태를 갖는 TEA를 사용하였으며, 다양한 개시제를 갖는 유기계와는 달리 수용액에서는 라디칼 광중합에 의해 80% 이상의 회절효율을 갖는 유일한 개시제로서 PVA계 광고분자에 주로 사용되는 개시제이다. TEA의 라디칼 생성과정을 그림 1에 나타내었다.

2.4.1.4. 모노머

라디칼을 형성한 개시제에 의해 중합을 개시하여 poly-acryl amide를 형성한다. 이 중합과 모노머의 확산이 결과적으로 굴절률의 공간적 변조를 발생시키게 된다. 광고분자의 두 라디칼끼리의 결합이나 한 수소 라디칼이 다른 라디칼 중심으로 이동하여 2개의 고분자를 만들면서 정지하게 된다. 광중합 과정은 빛에 의한 가교 반응에 의해 겔화(gelation)가 일어나는 과정으로 반응시간이 길어짐에 따라 가교 반응한 중합체들이 점차 증가하여 중합이 될 수 있는 모노머들의 수가 줄어들고, 그 결과 광중합 반응은 서서히 멈추게 된다. 광중합 메커니즘을 그림 2에 나타내었다^[5].

2.4.2. 회절 효율 측정 방법

광 고분자의 회절 효율을 측정하기 위하여 사용된 실험 장치는 (주)프리즘테크사에서 설계한 회절 효율 측정 장치를 이용하였다. 회절 효율 측정 시스템은 레이저, 오브젝터(Obejector), 스페셜 필터(Special filter), 렌즈(Lens), PBS(Polarizing beam splitter), 미러(Mirror), 셔터 시스템(Shutter system), 파워 컨트롤러(Power controller), 디텍터(Detector), 그리고 이와 연결된 컴퓨터로 구성 되어 있다. 여기서 레이저는 최대 출력 100 mW의 Ar-ion green laser(532 nm)를 사용 하였으며, 셔터의 개폐 시간의 조정과 디텍터에 의해 수집되는 정보는 MPAS(소프트웨어)를 사용하여 제어 하였다. 오브젝터는 레이저 빔을 확산 시켜주는 역할을 하며, 스페셜 필터는 확산된 빔을 깨끗하게 걸러주는 역할을 한다. 확산된 빔은 렌즈에 의해 평행한 빔으로 바뀌게 되고, PBS에 의해 5:5 로 나

뉘게 된다. PBS를 통과해서 나온 빔은 같은 거리에 도달 했을 때 그 빔의 위상과 세기가 같으며, 같은 세기와 위상을 갖는 신호 빔과 기준 빔은 매질 내에서 보강간섭을 일으키게 된다. 셔터는 컴퓨터와 연결된 셔터 컨트롤러에 의해서 임의로 지정한 시간에 맞게 개폐시킬 수 있으며, 자동화 광 기록 장치를 구동하는 MPAS는 셔터의 속도를 제어하고 셔터가 닫혀 있는 시간 동안 회절 된 빔의 세기를 파워 디텍터를 통해 컴퓨터로 전송하게 되면, 이를 그래프로 표현해 준다. 본 연구에서는 레이저의 세기를 100 mW, 셔터 개폐시간을 각각 3 s, 1 s로 고정 하여 측정하였다.^[4]

III. 결과 및 고찰

비 정질 칼코게나이드 화합물은 1972년 Ohamchi 등이 As-S-Se 계 비 정질 칼코게나이드 재료를 이용하여 굴절률 변화를 이용한 고 용량 정보저장 매질로의 이용가능성을 보고한 후, Toyoshima 등에 의해 As-S-Ge 계 박막에서 광학적 성질의 가역 변화를 연구하면서 광 기록 매질로의 응용 가능성이 제시 되었다. 또한 Zembutsu, Naga 등은 (Se, S)를 기본으로 As-Se-Ge-S 물질에서 광 조사에 의한 비 정질-비 정질 상 변화 내에서 가역적 굴절률 변화를 이용한 홀로그래픽 기록 등의 응용 가능성을 보고하였다. 그리고 최근에는 칼코게나이드 박막이 홀로그래픽 데이터 시스템에 직접 응용되기 위해 필요한 높은 회절효율, 높은 광 감도, 우수한 광 품질에 대한 연구에 대해 많은 관심이 집중되고 있다. 이처럼 비 정질 칼코게나이드(S, Se, Te-Based) 물질은 구조적인 유연성과 독특한 전자배치로 인하여 여러 가지 형태의 광 유기 현상과 우수한 전기·광학적 특성이 나타난다고 알려져 왔고, 비 정질 칼코게나이드의 연속성과 광 유기 방향성으로 완벽한 제어가 가능한 광 부품 매질로써 우수한 특성을 갖는 것으로 알려져 있다^[7].

이전 연구를 통하여 광고분자 필름에 칼코게나이드계 무기 화합물인 SeO₂를 나노파티클 사이즈로 첨가하여 줌으로써 광중합에 의한 고분자 생성 시 시드(seed) 역할을 하여 고분자의 중합 도를 높이고, 칼코게나이드계 화합물이 가지는 광 유기 이방성과 광에 의한 구조적 유연성을 이용하여 개시효과를 나타내는 것을 확인하였고, 그 결과 DE 측정 시 안정적인 중합반응으로 이어져 DE값이 안정적으로 상승하는 것을 확인하였으며, 또한 장시간의 측정 시간에도 DE 값이 떨어지지 않는 효과를 가져오는 것을 확인하였다^[4].

3.1. PVA 분자량이 광고분자 필름의 광 특성에 미치는 영향

용해되지 않은 모노머는 분말 형태로 환원되기 때문에, 건조시켜 필름을 제조한 후에 PVA에 용해되지 않은 AA는 석출되게 된다. 이러한 석출 현상으로 인해 광 투과율이 낮아지는 것을 방지하기 위해 석출이 일어나지 않는 최적의 배합 조건으로서 PVA, AA 의 첨가 비율은 5 g, 2 g으로 정하였

TABLE 3. 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

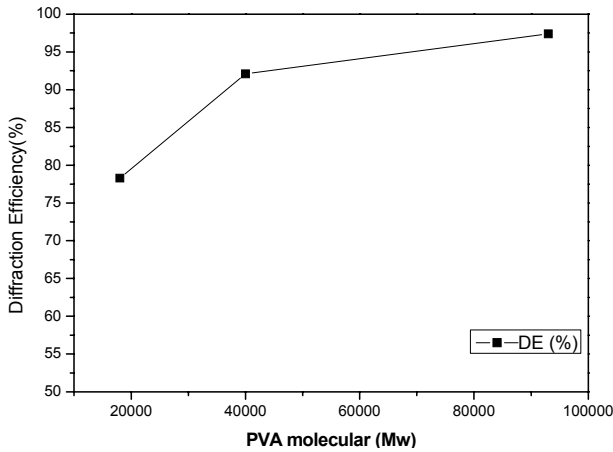


FIG. 3. Diffraction efficiency of photopolymer films with various PVA molecular weights.

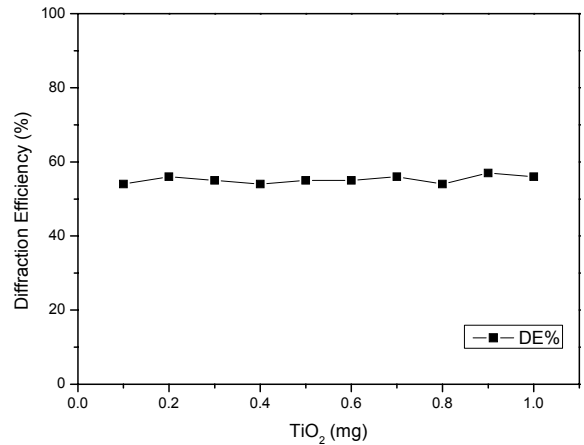


FIG. 4. Diffraction efficiency values of the photopolymer films with different content of TiO₂.

고 SeO₂와 TiO₂는 각각 0.1 g으로 정하였다. 이번 실험에서는 회절 효율 값의 뚜렷한 차이를 보기 위하여 SeO₂와 TiO₂의 양을 0.1 mg으로 낮추어 전체적으로 낮은 회절 효율 값의 범위에서 회절 효율 값을 비교하였다. 또한 PVA의 분자량은 모노머의 확산 및 회절 효율에 많은 영향을 끼치므로, PVA의 분자량에 따른 광 고분자 필름의 응답시간과 회절 효율을 측정하여 표 3에 나타내었다. PVA분자량이 18,000인 실험의 경우 용해도가 좋고, 용액의 점도가 크지 않아 필름의 가공성이 좋아 깨끗한 필름을 얻을 수 있었지만, 필름의 유연성이 고 분자량의 광고분자 필름보다 낮아 모노머의 확산이 원활하지 않아 광중합 시 이웃한 모노머의 확산이 감소하여 광중합이 발생하지 않는 부분과의 밀도 차이의 감소로 인하여 회절 효율 값이 떨어진다. 저 분자량의 PVA를 사용한 경우와 반대로 PVA 분자량 94,000의 경우는 용액 상태일 때 점도가 비교적 크고 필름으로 만들었을 때 필름의 유연성이 좋아 모노머의 확산이 잘 이루어져 회절 효율은 증가하지만, PVA 파우더의 용해도가 떨어져 종류수에 용해시키기 어려울 뿐 아니라 제조된 필름의 편평도가 다른 분자량의 필름들에 비해 감소하였다. 그리고 용액의 점도가 높아 필름의 가공성이 떨어지고 필름의 수축 현상이 다른 분자량에 비해 큰 단점을 가지고 있었다. 반면 PVA 분자량이 40,000인 경우는 90%이상의 좋은 회절 효율 값을 보일 뿐 아니라 빠른 반응 시간 및 균일하고 편평한 필름을 얻을 수 있어 94,000일 때와 18,000일 때의 단점을 적절히 보완하는 특성을 나타냈다. 이를 토대로 본 실험에서는 PVA 분자량

31,000~50,000을 실험에 사용하였다.^[6]

3.2. TiO₂의 농도에 따른 회절 효율 값의 변화

그림 4는 TiO₂만을 첨가하여 양에 따른 회절 효율 값을 나타낸 그래프이다. 양의 변화에 상관없이 50~60%의 효율을 나타냈다. 이는 TiO₂가 회절 효율 향상에 직접적으로 관여하지 않는다는 것을 알 수 있었다.

3.3. SeO₂와 TiO₂가 첨가된 필름의 조성의 변화에 따른 회절 효율 값의 변화

그림 5는 TiO₂의 첨가 유무에 따라 입사각에 따른 회절 효율 값의 차이를 나타낸 그래프이다^[8]. SeO₂만 첨가하였을 때는 각도에 따른 회절 효율 값이 40~95%로 차이가 큰 결과를 보이나 TiO₂를 같이 첨가했을 경우에는 입사각에 따른 회절 효율 값이 65~90%로 차이가 줄어드는 결과를 나타냈다. 이러한 레이저의 입사각에 따른 낮은 회절효율의 변화는 광고분자 필름의 넓은 각도 구현 범위를 확보할 수 있다는 점에서 중요한 결과라고 할 수 있다. TiO₂만 첨가한 경우의 회절 효율 값 변화가 뚜렷하지 않았던 결과와 관련하여 TiO₂의 광 촉매 반응은 본 실험에서 진행된 것으로 보여지지 않으며, 다만 TiO₂가 관산란 효과를 보임에 따라 입사광의 진로를 회절 시켜서 보다 넓은 입사광 영역에서 SeO₂가 광 촉매 역할을 할 수 있게 도와주는 기능을 수행하는 것으로 판단된다. TiO₂가 광고분자 필름의 회절효율에 미치는 영향을 자세히 평가하기 위하여 두 첨가 물질의 조성을 변화시켜 그림 6

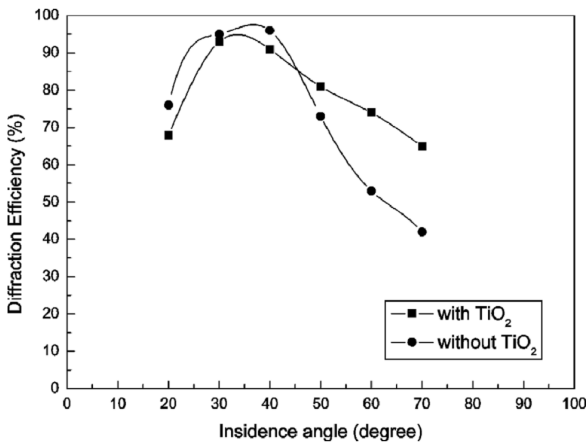


FIG. 5. Effect of incident angle on diffraction efficiency of TiO₂ added photopolymer films.

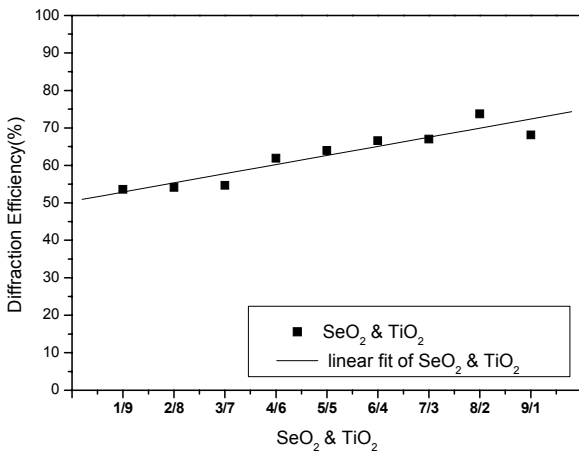


FIG. 6. Diffraction efficiency values of the photopolymer films with different content of SeO₂ and TiO₂.

과 같은 결과를 얻었다. 실험 결과 SeO₂ 0.8 mg과 TiO₂ 0.2 mg을 첨가하였을 때 가장 높은 회절 효율 값을 얻을 수 있었으며, TiO₂의 증가에 따라 회절효율의 값이 TiO₂의 양에는 상관없이 SeO₂의 양이 증가 할수록 값이 증가하는 경향을 보였다. 그러나, TiO₂ 0.1 mg을 넣었을 때는 회절 효율 값이 감소 하였다. 이는 TiO₂의 양이 미세하여 촉매의 역할을 충분히 하지 못하였을 것으로 추측 할 수 있다. 즉 일정한 TiO₂를 첨가하였을 경우, SeO₂ 함량의 조절을 통해 회절 효율 값의 상승 가능성을 확인할 수 있다.

IV. 결 론

기존 광고분자 필름의 특성을 향상시키기 위하여 SeO₂와 TiO₂ 나노 입자를 조성을 다르게 첨가하여 높은 회절 효율 값을 가지는 필름을 제조하는 실험을 하였다. TiO₂만 첨가한 실험에서는 회절 효율 값이 50~60%사이에서 변화하지

않아 TiO₂가 회절 효율 향상에 직접적인 역할을 하지 않는다는 것을 알 수 있었다. TiO₂ 함량이 회절 효율에 미치는 영향을 평가하기 위하여 SeO₂와 TiO₂의 조성에 따른 결과에서 TiO₂의 양에 상관없이 SeO₂의 양이 증가할수록 최고 20%이상의 회절 효율 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 두 실험을 통해 TiO₂의 함량이 회절 효율의 상승에 직접적인 영향을 미치지 않지만 SeO₂와의 상호 작용하는 것을 확인할 수 있다. 광고분자 필름의 경우, 첨가 물질의 조성비가 중요한데 그 이유는 한 필름에 첨가 할 수 있는 양이 한정되어 있기 때문에 과다한 양의 나노 입자를 첨가할 경우 필름 제조 시 용해도에 의해 석출되기 때문에 균일한 필름을 얻을 수 없고 이는 광 특성 저하에 영향을 미치게 된다. 따라서 TiO₂의 함량은 효과를 나타낼 수 있는 필요한 만큼만 첨가 시켜주고 SeO₂의 양을 최대한 첨가 시켜주어 여러 각도에서 높은 회절 효율 값을 유지할 수 있는 필름을 제작 할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

References

1. H. Yao, M. Huang, Z. Chen, L. Hou, and F. Gan, "Acrylamide-based photopolymer used for holographic recording," Proc. SPIE **5060**, 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. **37**, 7604-7610 (1998).
3. C. Nepp, S. Gallego, M. Ortuno, A. Marquez, A. Belendez, and I. Pascual, "Characterization of a PVA/acrylamide photopolymer. Influence of a cross-linking monomer on the final characteristics of the hologram," Opt. Comm. **224**, 27-34 (2003).
4. D. Kim, J. Lim, and S. Nam, "Effect of modification of SeO₂/Acrylamide ratios on diffraction efficiencies in PVA/AA photopolymer films," Hankook Kwanghak Hoeji (Korean Opt. Photon.) **11**, 183-190 (2007).
5. K. Her, H. Jang, and D. Kim, "Diffraction efficiency improvement of PVA/AA/ SeO₂ photopolymer with various film thickness and Eosin Y contents," Korean Opt. Photon. (Hankook Kwanghak Hoeji) **20**, 230-235 (2009).
6. D. Kim, Y. Kim, S. Nam, and J. Lim, "Effects of modifying PVA/AA photopolymer film with SeO₂ crystals on diffraction efficiencies for holographic recording," J. Ind. Eng. Che. **12**, 762-768 (2006).
7. K. Nam, L. Ju, H. Choi, and H. Chung, "The characteristic study of amorphous chalcogenide As-Ge-Se-S thin film for

- photonic crystal application,” *J. Ins. Electrical and Electronic Mat. Eng.* **21**, 580-583 (2008).
8. K. Her and D. Kim, “Study of diffraction efficiency values for photopolymer films added TiO₂ nanoparticles,” *Hankook Kwanghak Hoeji (Korean Opt. Photon.)* **20**, 121-127 (2009).
 9. D. Jung, J. Lee, D. Lee, M. Kwak, S. Lee, Y. Park, S. Choi, and H. Kim, “Synthesis of amide from Thioamide by treatment of SeO₂ or TiO₂,” *Life Sci.* **9**, 49-51 (1999).
 10. S. zhang, X. Chen, Y. Tian, B. Jin, and J. Yang, “Preparation and characterization of novel SeO₂/ TiO₂ nanocomposite,” *J. Cry. Growth* **30**, 42-46 (2007).
 11. H. Oh, J. Lee, and E. Kim, “Charaterization of photopolymers films containing triazine methacrylare monomer for photochromic diffractive image formation,” *SISS* **3**, 173-177 (2007).
 12. G. Weidencruck, “Radical photoinitiators for holographic data storage,” *IP.com J.* **3**, 19-33 (2003).