

광변색 회절 이미지 형성을 위한 트리아진계 메타아크릴레이트 모노머를 포함한 광고분자 필름의 특성평가

Characterization of Photopolymers films containing triazine methacrylate monomer for photochromic diffractive image formation

오현진*, 이지예*, 김은경[†]

Hyunjin Oh, Jiyea Lee and Eunkyong Kim

Abstract

A photo-reactive methacrylate monomer having triazine as a core component was examined for photochromic diffractive image formation. Photochromic photopolymer films as a recording media contained a monomer mixture of triazine difunctional methacrylate (DT) and ethylene glycol phenyl ether acrylate, binder polymer, photo initiator, and a photochromic spiro-oxazine dye. The content of photochromic dye was changed to examine the effect of photochromophore on diffraction efficiency and real holographic image formation. Holographic recording was performed on the photopolymer film by the combination of reference and probe beam. The diffraction efficiency of the photopolymer film in real-time measurement reached a maximum of ~90% within 30s. It was highly dependent on the photochromophore contents. After holographic recording, the color of the recorded area was changed under UV light (365 nm) and reversibly bleached to original color upon exposure to a visible light source. Films containing only photochromophore without monomer mixture were not reactive under the recording beam (491nm). Diffractive image formation and mechanism of the holographic recording in the presence of photochromophore will be presented.

Key Words : photopolymer, triazine difunctional methacrylate, diffraction efficiency, holographic recording, photochromic dye.

1. 서 론

회절 격자 형성은 고분자 분산형 액정, 광변색 또는 광중합성을 가진 매체를 통해 구현 될 수 있으며, 이는 여러 분야에 적용 될 수 있다.[1-5] 특히, 홀로그래피 저장 매체에 적용 될 수 있는 광중합 가능한 고분자 박막은 홀로그래피 광학 요소와 광학 메모리로서의 역할을 할 수 있다.[6-9] 광고분자 박막 내에서 회절 격자는 빛에 의해 개시된 광중합에 의해서 일어나게 된다. 이는 다파장의 간섭에 의해 형성된 어두운 부분과 밝은 부분에서의 모노머 확산을 포함한 일련의 광중합 과정에 의해 일어나게 된다. 홀로그래피 기록된 부분은 간섭

무늬로 인해 굴절을 차이가 생기게 되고, 빛의 회절 현상을 이끈다. 투과하는 빔과 회절 하는 빔 사이의 비율을 나타낸 회절 효율로서 그 광고분자의 홀로그램 활용 정도를 확인 할 수 있다. 광중합이 일어나면서 생긴 간섭 무늬는 색을 나타내는 광변색 물질을 첨가함으로써 뚜렷한 패턴을 확인 할 수 있다. 본 연구는 acrylate 계 모노머를 함유한 광고분자 필름에 spiro-oxazine 계 광변색 물질을 포함시켜 홀로그램을 기록하고, 기록된 부분의 회절 효율, 흡광도, 패턴 형성 등의 특성을 살펴본다.

2. 실험 방법

2.1 광고분자 필름 제조

본 실험에서는 사용된 모노머는 아크릴레이트계 모노머인 ethylene glycol phenyl ether acrylate(PA)와 두 개의 아크릴레이트 작용기를 가진 모노머(DT)

[†] 연세대학교 화학공학과

* 연세대학교 화학공학과

E-mail : eunkim@yonsei.ac.kr

이다. PA 는 Aldrich 로부터 구매하였으며, DT 는 이미 발표된 합성 과정에 따라 합성하였다.[10] 개시제로 쓰인 물질은 Bis (μ^5 -2,4 cyclopentadien-1-yl)-bis-[2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl] titanium (Irgacure784)로 Ciba Geigy 에서 구매하였다. spiro-oxazine 계 광변색 물질(polyshine)은 (주) 폴리크롬으로부터 공급받았으며, Aldrich 로부터 구매된 polysulfone(PES)은 바인더 폴리머로 쓰였다. 모노머(PA, DT), Irgacure784, polyshine, PES 를 chloroform 과 1,1,2,2-tetrachloroethane 에 녹여서 암실에서 10 분 동안 교반 시키면, 노란색의 용액이 생성된다. 회절 효율에 미치는 영향을 고려하기 위해 polyshine 의 함량을 조절하였으며, 나머지 물질의 함량 비율은 일정하게 유지하였다. 이 용액은 0.25 μm 크기의 pore 를 가진 막을 통해 걸러지고, 슬라이드 글라스 위에 이를 코팅해서 12 시간 동안 필름을 건조시킨다.

2.2 실험 장비

홀로그래피 기록에 사용된 광고분자 필름의 두께는 약 130 μm 로 캘리퍼스에 의해 측정되었다. 본 실험에서 사용된 일련의 광학 set-up 에 의해서 홀로그래피 기록 필름의 회절 효율이 측정되었다. 이는 491 nm 파장을 가진 diode 레이저가 두 개로 나누어져, 광고분자 기록 필름 상에서 하나로 합쳐지는 구조를 가지고 있다.[11] 회절 되는 빔은 실시간으로 기록되며, 회절 된 빔은 물체빔에 달려있는 셔터를 사용하여 확인 될 수 있다. 회절된 빛은 물체빔을 막은 상태에서, 홀로그래피 기록이 진행됨에 따라 필름 상에 남아있는 참조빔이 편향되어 컴퓨터와 연결된 detector 에서 감지된다. 물체빔과 참조빔의 세기는 1:1 로 조절되고, 1 cm 지름을 가진 원이 고분자 필름 상에서 중첩된다. 이 광학 시스템으로부터 측정된 회절빔과 투과빔에 의해서 회절 효율이 결정된다. 다음 식(1)은 회절 효율을 나타내는 식으로, 회절

효율은 회절된 빔의 세기와 전체 빔의 세기 사이의 비로 나타낸다. 식 (1)에서 I_D 는 회절된 빔의 세기, I_T 는 투과된 빔의 세기를 나타낸다.[12]

$$\text{회절 효율} = I_D / (I_T + I_D) \tag{1}$$

UV-Vis 흡수 분광기는 Shimdaxu 2550 spectrophotometer 를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광변색 물질을 포함한 광폴리머 필름의 스펙트럼 분석

광고분자 필름은 노란색을 나타내며, 광변색 물질을 넣으면 함량에 따라 밝기가 다른 보라색을 나타낸다. Fig.1 은 DT 와 POEA 를 포함한 광고분자 필름의 UV-Vis 스펙트럼을 나타낸다. 홀로그래피 기록이 되기 전의 필름에서는 490 nm 부근의 영역대에서 흡수띠가 나타나고, 홀로그래피 기록이 된 후에서 흡수띠가 사라지는 것을 확인 할 수 있다. 이는 본 실험에서 사용한 491 nm 레이저 상에서 홀로그래피 기록이 진행 되었음을 확인 할 수 있다. 홀로그래피 기록 후, 365 nm 파장의 핸들 UV 레이저 램프(350 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^2$)를 5 분 동안 조사 후 확인한 스펙트럼 상에서는 560 nm 영역에서 새로운

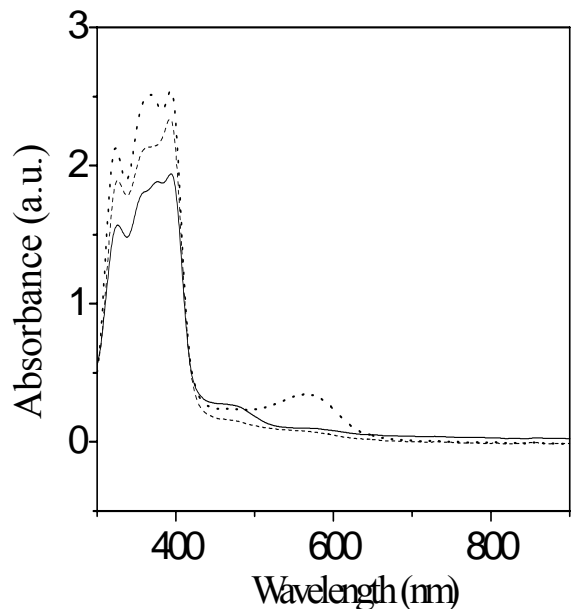


Fig. 1 UV-Vis absorbance of photopolymer film(PD31R30) : non-holographic recording area(solid line), holographic recording part(dotted line) and holographic recording part after UV exposure(dashed line)

Table 1 Composition of photopolymer films

Sample code	Chromopore ^a concentration (wt%)
PD31R00	0.0
PD31R02	0.2
PD31R05	0.5
PD31R10	1.0
PD31R30	3.0
PD31R50	5.0

^a with total mixture of monomer(PA:DT=3:1), PES and photo-initiator

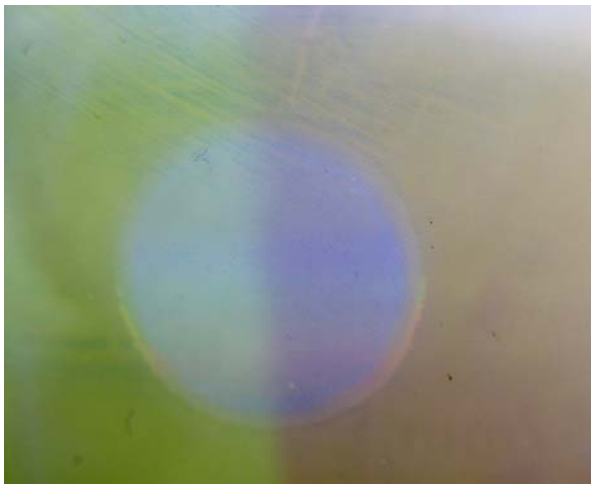


Fig. 2 Photograph of a holographic recorded film (PD31R30) : under room light (left part) and under UV exposure (right part)

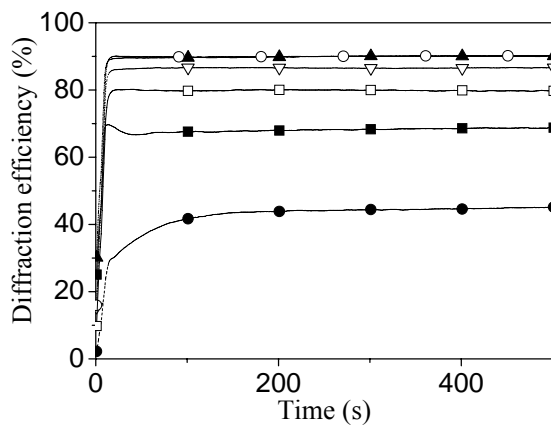


Fig. 3 Diffraction efficiency of the photopolymer films :PD31R00(■), PD31R02(●), PD31R05(▽), PD31R10(▲), PD31R30(○), and PD31R50(□)

흡광도가 나타났으며, 함량에 따라 그 상대적인 세기가 달라졌으며, 홀로그래피 기록 된 부분이 뚜렷한 경계를 보였다. (Fig.2)

3.2 홀로그래피 기록 및 회절 효율

Fig.3 은 홀로그래피 기록 시 나타내는 회절 효율을 실시간으로 보여준다. 광변색 물질을 포함한 경우, 회절 효율은 증가한다. 15 초 이내에 ~90%의 회절 효율에 도달한다. 광변색 물질만 포토폴리머에 포함된 경우 홀로그래피 기록 효율은 2% 이내인 것으로 보고된 바와 같이[13] 광변색 물질에 의한 회절 효율은 크지 않을 것으로 예상된다. 따라서 본 실험에서 광변색 물질을 포함한 경우의 회절 효율 증가는 홀로그래피 기록 진행 중 모노

diffraction efficiency and maximum rate of polymerization

Sample code	η_{\max}^a	τ_{\max}^b (s)
PD31R00	0.69	10
PD31R02	0.46	128
PD31R05	0.87	16
PD31R10	0.90	17
PD31R30	0.90	17
PD31R50	0.80	21

^a η_{\max} : maximum diffraction efficiency

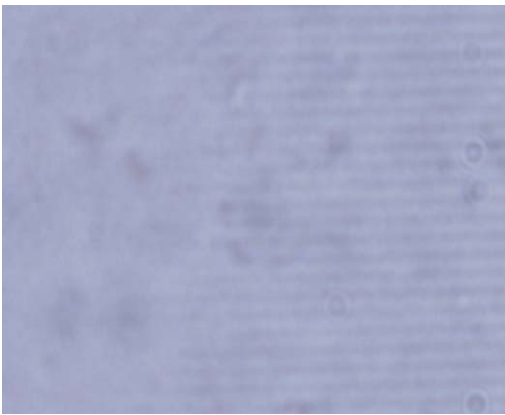
^b τ_{\max} : time to reach η_{\max}

머의 확산, 중합에 대한 광변색 물질의 영향으로 사료된다. 이는 향후 Photo-DSC 실험, 굴절률 측정 및 체계적인 정량적 실험을 통해 광변색 물질의 역할을 보다 면밀히 검토할 예정이다.

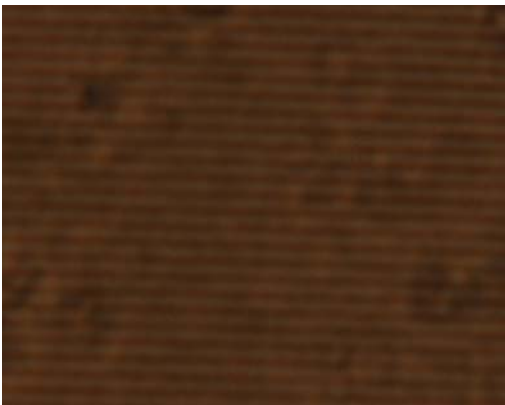
3.3 회절 격자의 확인 및 3D real image 기록

홀로그램이 기록되는 과정은 참조빔과 기록빔의 결합으로 생기는 간섭에 의해 이루어진다. 기록된 부분은 간섭 무늬로 인하여 굴절률 차이가 생기게 되고, 빛의 회절 현상이 나타나게 된다. 이러한 간섭 무늬는 현미경을 통해서 확인 될 수 있다. 광고분자 필름은 UV 레이저 아래에서 홀로그래피 기록된 부분은 형광을 나타내며, 이는 형광 현미경을 통해 회절 격자를 확인 할 수 있었다. (Fig.4) 일련의 홀로그래피 이미지 기록 장치를 이용하여, 광고분자 필름 상에 나사 이미지를 기록하였다. 20 분 이내에 나사 이미지는 광고분자 필름 상에서 뚜렷하게 기록되었다. reference beam 을 이용하여 필름 상에 기록된 나사 이미지를 관찰하였다. (Figure 5) Fig.5(a)의 경우 광변색 물질을 포함하지 않은 경우로, 광변색 물질을 포함한 필름 fig.5(b)의 경우가 fig.5(a)보다 더욱 선명한 이미지를 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. 또한, 광변색 물질을 포함한 광고분자 상에 이미지 기록 후, UV 조사를 하고 이미지 관찰을 한 결과, 필름 자체의 색은 보라색으로 변하였으나, 육안으로 보이는 기록된 나사 이미지는 변함없었다. 그러나 이는 육안으로 보이는 경우로, 더욱 정확한 이미지 기록을 살피기 위하여 디지털 이미지 기록을 연구할 것이다. 광변색 물질을 포함한 광폴리머 필름의 경우, 광변색 기능이 있으므로 UV 또는 햇빛에 노출되면 필름 색이 변하게 된다. (Figure 2) 그러나 이를 실내광이나 가시광선 하에서 원래의 투명한 상태로 돌아오게 된다. 이와 같은 광폴리머의 광변색성을 이용하여, 필름 상태에서 정보의 기록/판독이 가능할 것이다.

Table 2 Diffraction efficiency, time to reach maximum



(a)

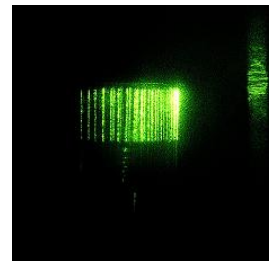


(b)

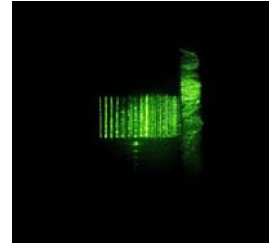
Fig. 4 Diffraction grating of photopolymer film (PD31R30) observed by (a) optical microscopy and (b) fluorescence microscopy (1000x)

4. 결론

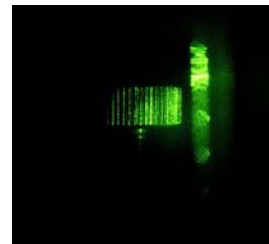
본 연구에서는 광변색 물질을 포함한 광고분자 필름의 회절 효율 측정 및 이미지 기록, 패턴 관찰을 통해 홀로그래피 정보 저장 장치로서의 응용 가능성을 검토하였다. 광변색 물질을 포함한 경우, 90 %에 가까운 효율을 나타내었으며, 홀로그램 실제 이미지가 뚜렷하게 기록되었다. UV 에 의해 필름의 색이 보라색으로 변하였으며, 가시광에 의하여 원래의 색으로 돌아오는 가역성을 보였다. 이는 광변색 물질을 포함한 광고분자 필름이 홀로그래피 기록 매체로서 사용될 수 있으며, 가역적인 색변화를 나타내므로, 광변색성을 가진 광학 소자로서 적용될 수 있을 것이다. 향후 추가적인 실험을 통하여 홀로그래피 기록에의 광변색 물질의 역할을 검토하고, 보다 더 빠른 응답성을 갖는 광변색 물질을 본 시스템에 적용시킬 것이다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 Recorded screw image on the photopolymer : (a) PD31R00, (b) PD31R30 and (c) PD31R30 after UV(365nm) exposure for 5min

후 기

본 논문은 산업자원부, 서울시(서울 R&DB) 후원으로 작성하였습니다.

참고문헌

- [1] J. A. Arns, W.S. Colburn, and S. C. Barden, 1999, "Volume phase gratings for spectroscopy, ultrafast laser compressors, and wavelength division multiplexing", Proc. SPIE., Vol.3779, pp.313-323
- [2] C. Wochowski, Y. Cheng, K. Metev, K. Sugioka, K. Midorikawa, and S. Metev, 2005, "Femtosecond-laser induced formation of grating structures in planar polymer substrates", J. of Opt., Vol.7, pp.493-501
- [3] S. J. Woltman, J. N. Eakin, and G. P. Crawford, 1963, "Holographic diffraction gratings using polymer-dispersed ferroelectric liquid crystals", Opt. Lett., Vol.31, pp.3273-3275

- [4] Y. H. Cho, C. W. Shin, N. Kim, B.K. Kim, and Y. Kawakami, 2005, "High-performance transmission holographic gratings via different polymerization rates of dipentaerythritol acrylates and siloxane-containing epoxides", *Chem. Mater.*, Vol.7, pp. 6263-6271
- [5] R. A. Duarte-Quiroga, S. Calixto, and D. J. Lougnot, 2003, "Optical characterization and applications of a dual-cure photopolymerizable system", *Appl. Opt.*, Vol. 42, pp. 1417-1425
- [6] E. Kim, J. Park, C. Shin, and N. Kim, 2006, "Effect of organic side-chains on the diffraction efficiency of an organic-inorganic hybrid nanocomposite film", *Nanotechnology*, Vol.17, pp. 2899-2906
- [7] H. Lee, B. Sarwade, E. Kim, S. Lee, 2006, "Photopolymers containing triazine monomers for holographic recording", *Proc. SPIE. Materials and Applications*, Vol.6335, pp. 63350R1-63350R6
- [8] E. Kim, 2005, "Polymeric Materials for Holographic Recording", *J. Korean Society for Imaging Science*, Vol.11, No.2, pp. 65-78
- [9] A. Pu and D. Psaltis, 1996, "High-density recording in photopolymer-based holographic three-dimensional disks", *Applied Optics*, Vol.35, pp.2389-2398
- [10] H.-J. Lee, B. D. Sarwade, J. Park, E. Kim, 2007, "Synthesis of new photopolymeric methacrylate thioester with s-triazine ring for holographic recording", *Opt. Mater.* in press.
- [11] J. Kim, B. Sarwade, K. Rameshbabu, E. Kim, S. Lee, 2007, "photopolymers containing epoxy monomers for holographic recording", *Proc. SPIE. Materials and Applications*, Vol.6488, pp. 648806/1-648806/8
- [12] J. E. Boyd, T. J. Trentler, R. K. Wahi, Y. I. Vega-Cantu, and V. L. Colvin, 2000, "Effect of film thickness on the performance of photopolymers as holographic recording materials", *Applied Optics*. Vol.39, pp.2353-2358
- [13] E. Kim, J. Park, S.Y. Cho, N. Kim, J.H. Kim, 2003, "Preparation and holographic recording of diarylethene doped photochromic films", *ETRI J.*, Vol.25, pp.253-257