

體積全像光學 PMMA 系列之高分子感光材料
研製及其應用研究

Investigation on volume holographic PMMA series
photopolymer materials and their applications

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2212-M-009-023-

NSC 95-2112-M-009-007-

NSC 96-2212-M-009-001-

執行期間：94年8月1日至97年7月31日

計畫主持人：林烜輝 國立交通大學電子物理系

共同主持人：許根玉 國立交通大學光電工程研究所

計畫參與人員：蕭義男(博士生) 國立交通大學材料工程系

林俊華(博士生) 國立交通大學光電工程研究所

陳柏霖(博士生) 國立交通大學光電工程研究所

粘容蓉(碩士生) 國立交通大學電子物理系

劉晟齊(碩士生) 國立交通大學電子物理系

成果報告類型： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

處理方式：得立即公開查詢

執行單位：國立交通大學電子物理系

一、中英文摘要

本計劃的目標在探索『摻雜式 PMMA 系列高分子聚合物的體積全像光學特性』，以此開發新穎的體積全像記錄光學材料，並探索其在光學資訊領域應用的研究。

研究中將以我們實驗室過去研發之 PQ/PMMA 高分子體積全像材料的經驗及技術為藍本，發展三種新穎的記錄材料：1. PQ 摻雜共基底高分子材料、2. 類 PQ 分子摻雜 PMMA 高分子材料、3. 新穎染料分子摻雜 PMMA 高分子材料。我們也研究其全像記錄的物理機制，以改進材料的記錄特性，提供新穎的光學資訊應用。配合整體計劃之進行，第一階段，致力發展各種新穎材料的研製，並以 PQ/PMMA 材料的體積全像記錄機制為模型，探討新穎材料的記錄機制；第二階段，著重於材料體積全像記錄特性量測，提供材料改進的依據，並配合相關記錄機制，探索及設計其在光學資訊處理的相關應用；第三階段為整合應用階段，結合全像記錄量測與基礎模型分析結果，致力於光學資訊儲存及處理應用研究。

關鍵詞：體積全像光學、全像高分子材料、光折變非線性光學、光學資訊儲存及處理。

Abstract

We propose to launch three-year comprehensive studies on the doped PMMA photopolymer materials for volume holographic recording, with their applications for optical information processing and storage.

Based on current research results of developing the PQ/PMMA photopolymer, we will develop three novel photopolymer materials, including quinone-based molecules doped PMMA, PQ doped co-polymer and novel dye molecules doped PMMA photopolymer materials. These materials are anticipated to have better holographic characteristics than those of PQ/PMMA photopolymer, which provide more possibilities for different applications on optical information storage and processing.

This research is divided into three phases. In the first year, we will focus on the fabrication of three materials and development of the physical mechanism of the holographic recording in our photopolymer materials. The results will provide the guidelines for designing and optimizing materials. During the same period, basic tools for measuring the optical and holographic properties of material will be constructed. In the second year, we will focus on experimentally characterizing the properties of volume holographic recording in our materials. The results can provide us to further optimize materials. In addition, according to holographic recording properties of the materials, we will explore their applications on optical information processing and storage. In the third year, based on the theoretical and experimental works, we shall continue the study on the volume holographic recording in these novel materials and explore the applications for optical information processing and storage.

Keywords: Volume holographic optics, Doped photopolymer system, Optical information storage and processing

二、報告內容

2.1 計畫說明與目標

體積全像技術具有高密度、高速度平行存取資訊的能力，是極具應用價值的前瞻性科技。長期以來交通大學光電工程研究所/電子物理系即整合了一個光資訊研究團隊，目標在整合不同的技術領域(例如：光折變全像術、微光機電系統、以及高分子材料研製)，發展出一個共同的技術平台，並在此平台上進行一系列新的科研題材，特別是需要大量資料的處理之技術，高密度連線之應用，或快速平行圖像辨識，甚至推展至以光子做為媒介光學電腦計算研發。經過最近數年來研究，我們瞭解到這些研究關鍵性瓶頸在於良好的全像記錄材料。若沒有高靈敏度、高解析度及高穩定度之記錄材料，則不可製作高品質的全像資訊記憶及處理器，實有必要對儲存材料進行基礎性之探討。若考慮一次寫入光資訊的儲存及處理，全像高分子塊材是目前討論較多且較成熟的材料，因此我們亦選擇此種材料為研究對象，故這個研究題目包含了兩個方向：第一個方向是光學系統工程的考量，規劃設計

材料的參數，以增進及充實光資訊處理及儲存系統之功能特性；第二個方向則為發展新型的高分子材料，探討其全像特性。當然，新型材料之研發不是一年半載可以成功，我們打算進行多年長期研發，借重以往的研究基礎經驗，我們選定各式攙雜的 PMMA 材料、或 PQ 摻雜在 PMMA 與其他類似分子組成共基底高分子材料進行研發，原因是根據我們的研究成果顯示，在曝光記錄後，這樣的系統可達到幾乎沒有一般高分子材料常見的光致體積收縮變化效應，所以可製成光資訊系統所需的任意形狀，這對發展高品質、高密度的全像記憶體是一大利器。而且，利用不同的摻雜元素與高分子基底，可進一步改善記錄材料各項特性，或建構不同的記錄機制，發展新穎應用之基礎，建立獨特的研究特色。

2.2 研究方法與結果

由於這項研究是我們過去數年研究體積全像高分子光學材料的經驗累積，知道唯有由光資訊光學的角度，來對體積全像高分子塊材進行基礎而系列之探索，才能建立我們從材料製程分析、全像記錄物理機制的理論、設計材料的參數、材料分析量測到體積全像光資訊之應用等各層面的相關理論與技術，從而進展到探索新的高分子體積全像技術。因此，經多方考量後，我們選擇以摻雜式 PMMA 系列的體積全像高分子材料為起點，因為以我們發展的特殊技術來製作塊材，塊材面積大小可由 1cm x 1cm 變化到 2.5cm x 2.5cm，厚度亦可由 1mm 變化到 25mm，甚至可製成直徑 5 英吋、厚度 2mm 的全像碟片，這是以往全像高分子材料製程無法達到的體積大小，而且其光致收縮係數可小至 10^{-5} 以下，遠比一般高分子全像材料小三個數量級，故我們所發展出來的材料，非常適用於體積全像資訊儲存的相關應用。在三年期計畫中，先進行『各式摻雜式體積全像高分子材料』之製程及全像記錄機制的理論分析，以此為基礎研究各種高分子材料的體積全像記錄特性，以及摻雜雜質濃度對記錄特性影響、最後進行材料應用系列研發，進行的項目如下：

(1). 在新型的體積全像高分子材料的研究方面，我們進行下列數種材料之研發：

(a). 『ZnMA/PQ 共摻雜 PMMA 高分子材料』的製程及記錄機制的分析：

我們藉由超音波震盪水浴，我們成功的把 ZnMA 融入 MMA 單體中，並改良熱聚合反應過程得到具有良好光學品質的雙摻式 PMMA 的感光高分子體積塊材。同時，我們架設了一套測量材料體積全像記錄特性的實驗裝置，光學系統如圖 1 所示。我們把雷射分成兩道光束，這兩道光束均勻對稱的入射於樣品，我們放置一個電子快門於其中一道寫入光束，藉以控制全像光柵的寫入與讀取週期，可以測量出材料繞射效率的時間響應，以及在曝光記錄期間以旋轉平台控制樣品旋轉角度即可進行多重曝光記錄分析。圖 2 是量測摻雜不同 ZnMA 濃度樣品的繞射效率與曝光能量之間的變化關係圖。圖中，我們可以看到：樣品的繞射效率曲線顯示：光柵強度首先會隨著曝光能量增加而增加，直到一個最大值，其中有摻雜 ZnMA 的樣品的曲線上升速度較快，代表樣品的敏感度增加；當再進一步曝光記錄時，繞射效率開始逐步降低，我們認為繞射效率降低的現象歸因於雜散光與入射光干涉所產生的雜散光柵造成扇射效應所致，這是典型厚體積全像記錄介質不可避免的現象。從這個曲線關係，我們找到並設定多重曝光時，每一次記錄的曝光能量，我們定為 0.3 J/cm^2 ，而在每個樣品中記錄 300 張的平面波全像頁，以模擬多工儲存並探討其特性，我們量測每張全像的繞射效率，再將其繞射效率的平方根依序累加，得到累積光柵強度對應累加曝光能量的動態曲線，

$$C(E) = \sum_{i=1}^M \sqrt{\eta_i} = C_{sat} \exp(1 - E/E_c) \quad (1)$$

其中，M 為記錄全像的數目，E 為累加曝光能量，C(E) 為累積光柵強度。實驗結果如圖 3 所示，其為厚度 1mm 的高分子樣品之記錄動態曲線，縱軸為依序累加之光柵強度，橫軸為對應累加的曝光能量。所以，根據式(1)的描述，此曲線的飽和值將等於材料的可記錄之動態範圍(又稱之為材料的 M/#)，從圖中可以看出當 ZnMA 加的比例越高時，曲線的飽和值越大，材料的可記錄之動態範圍也越大，換言之，材料可記錄的資訊也就越多。另外，若

將此曲線對曝光能量微分，在 $E \rightarrow 0$ 時上升斜率將可代表材料的反應速度，也就是材料的敏感度 S ，如下：

$$S = \left. \frac{dC(E)}{dE} \right|_{E=0} = \frac{C_{sat}}{E_{\tau}} \quad (2)$$

利用上兩式，我們可以計算整理出，加入 ZnMA 比例對材料記錄特性的影響，如表 1 所示。我們可以看到，當加入 ZnMA 比例越高時，材料的動態範圍越大，敏感度也越高。換言之，加入 ZnMA 當催化劑的方法將有效改進材料全像記錄的特性。

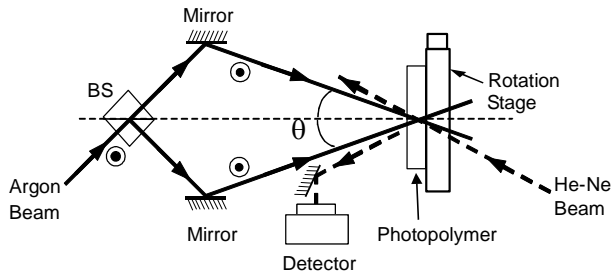


圖 1 測量材料體積全像記錄特性的實驗裝置

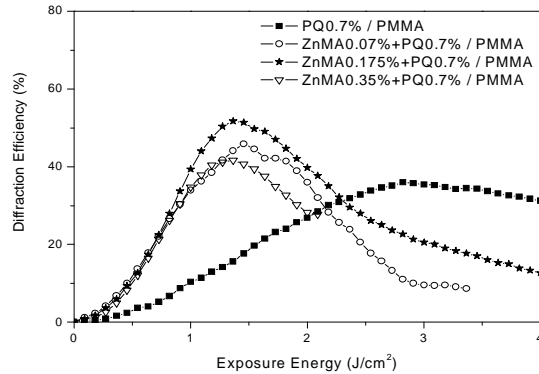


圖 2 不同 ZnMA 濃度樣品的繞射效率與曝光能量的變化關係圖

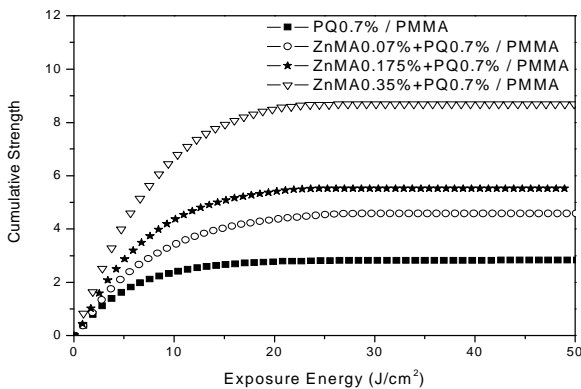


圖 3 不同樣品多重全像記錄之實驗結果

Conc. ZnMA (wt%)	0	0.07	0.175	0.35
$M\#$	2.83	4.63	5.59	8.81
E_{τ} (J/cm ²)	5.53	7.49	6.75	7.15
Sensitivity (cm ² /J)	0.51	0.62	0.83	1.23

表 1 不同樣品的動態範圍及敏感度整理

(b). 『類 PQ 分子摻雜 PMMA 高分子材料』的製程及記錄機制的分析：

我們藉由將可以 PQ/PMMA 的研究成果為基礎，試著摻入一系列不同的 PQ 衍生物為光敏感劑，合成新的體積全像高分子材料。我們選擇 9,10-Phenanthrenequinone (簡稱為 PQ) 分子，及其三種不同的衍生物：多一個甲基和異丙基的 1-isopropyl-7-methyl-9,10-phenanthrenequinone (簡稱為 PQ1) 分子、多一個硝基的 2-nitrophenanthrenequinone (簡稱為 PQ2) 分子、以及多一個苯環的 11,12-Dihydrochrysen-11,12-Dione (簡稱為 PQ3) 分子作為樣品的光敏感劑，各分子的結構式如表 2 所示，圖中我們可以看到不同的樣品的吸收帶之分佈，由於不同的光敏感劑之側鏈具有不同的官能基，造成分子有不同的電子共振有效長度，進而產生不同的推拉電子基團。因此，這樣的側鏈基團除了會影響分子上 quinone 基團光激發的能階大小，使得分子吸收波長產生漂移外，也會改變 quinone 基團光反應的穩定性，直接影響了分子活化態與單體的反應，而影響樣品記錄時的光敏感度。製作樣品時，我們分別將各種光敏感劑以大約 0.3~0.7 重量百分比加入純化過的 methyl methacrylate (MMA) 單體溶液中，再加入約 1 重量百分比的已經去除水分的熱起始劑 Azobisisobutyronitrile (AIBN)，攪拌充分溶解後，再裝入事先製作完成的玻璃容器內，放入 40°C 的烤箱中烘烤 48 小時，即可得厚度約 2 mm 塊狀摻有各種光敏感試劑的不同樣品。同時，我們亦利用上述的實驗裝置進行材料的測性量測，多重記錄之實驗結果如圖 4 所示，而計算所得的動態範圍與敏感度整理如表 2 所示，

從圖表中可以看到摻入 PQ1 的樣品之敏感度改進效果最佳。

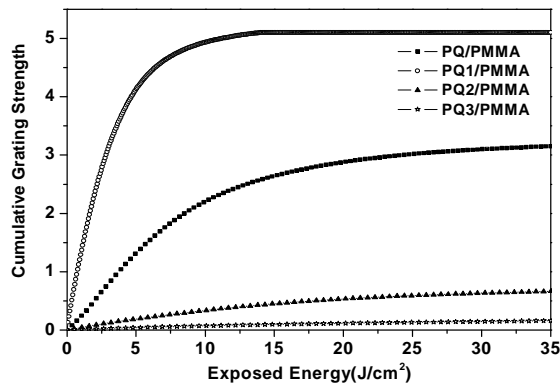


圖 4 不同樣品多重全像記錄之實驗結果

Chemical formula	Molecular structure	Doping concentration (wt%)	M#	Exposure energy constant (J/cm ²)	Sensitivity (cm ² /J)
PQ 9, 10-phenanthrenequinone		0.7	3.23	9.07	0.36
PQ1 1-isopropyl-7-methyl-9, 10-phenanthrenequinone		0.7	5.18	3.23	1.6
PQ2 4,5-dinitro-9, 10-phenanthrenequinone		0.26	0.82	17.5	0.47
PQ3 11,12-dihydrochryseno-11,12-dione-9, 10-phenanthrenequinone		0.25	0.22	26.9	0.008

表 2 不同類 PQ 分子的分子式，與其製程樣品的動態範圍及敏感度整理

(c). 『EY/TEA 摻雜共基底高分子材料』的製程及記錄機制的分析：

另一種改善 PQ/PMMA 全像高分子記錄特性的方法，可以從利用新的雙分子感光系統：光敏感劑 EY 和自由基產生分子 TEA，來取代原材料系統中的單分子光敏感劑 PQ，希望能加快材料曝光時的光反應過程。此新材料所用的各種組成分子之化學式如圖 5 所示。其中，為了增加 EY 分子的溶解度，我們加入 HEMA 單體，所以在熱聚合過程中，將形成丙烯基類單體 MMA 與 HEMA 共聚合高分子基底結構，所以，以下我們將此樣品命名為 EY/TEA: Poly(MMA-co-HEMA)。

此樣品是採取熱聚合的方式使初始溶液漸漸聚合成高分子基材，初始溶液的組成有兩部分，分別為感光系統與單體系統。感光系統為光敏感劑 EY(濃度為 0.01wt%)和自由基產生分子 TEA(濃度為 5~20wt%)；單體系統含有重量百分比 6:4 的液態丙烯基類單體 MMA 與 HEMA，以及誘發熱聚合的起始劑的熱起始劑 2,2-azo-bis-isobutyronitrile(AIBN) (濃度為 1wt%)。材料製備時，首先我們將除了 TEA 外的所有成分混合，並攪拌均勻至透明澄清狀，並將樣品保持在溫度 35°C，讓其中的單體緩慢熱聚合成有黏度的溶液；然後，再加入 5~20 wt% 的 TEA，均勻攪拌至透明澄清，此溶液就可灌模成形。我們把此溶液注入厚度為 2 mm 的玻璃容器中，再讓樣品在溫度 40°C 下烘烤 3 天，直至大部分的單體都聚合成形為高分子固體塊材，最後可將樣品從玻璃容器中取出，即可進行全像記錄特性的光學量測。依此製程完成的感光高分子塊材，由於 TEA 含量的不同，外觀可呈現橘紅至粉紅色，對應不同的吸收圖譜，因此以下我們將可選用波長為 514 nm 的氬離子雷射作為記錄光源。

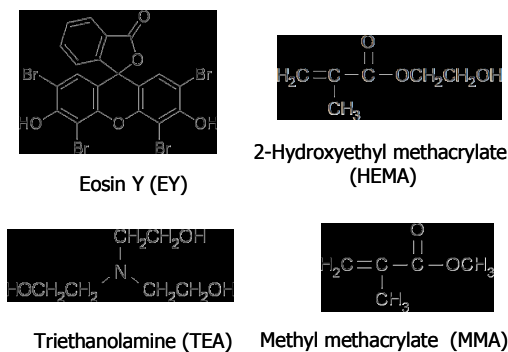


圖 5. 感光高分子材料之化學組成

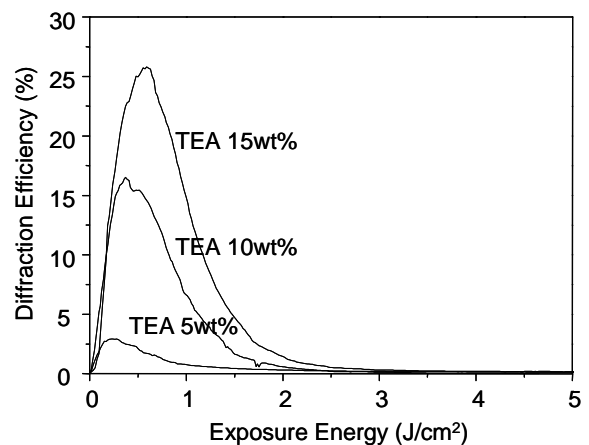


圖 6. 全像記錄之繞射效率和曝光能量的關係圖

我們從反應機制瞭解到，TEA 分子是產生自由基並和單體反應的來源，所以首先測試材料摻雜不同濃度的 TEA 分子是否對於全像記錄的效果會有影響，我們以典型的雙波干涉系統在材料上記錄平面波全像，並量測其繞射效率的時間動態變化，實驗結果如圖 6 所示。結果顯示：繞射效率會隨著曝光能量增加而增加，而當至曝光能量到達一定值，繞射效率會達到最大值，若再繼續曝曬記錄，則繞射效率會開始下降，這個現象是因為在全像記錄過程中，雜訊光柵也同時開始形成，而這些雜訊光柵會使入射光散射至其他方向，而減低了繞射光強度，這個效應將限制材料用於多工記錄多張全像時，每張全像可用的最大曝光能量。所以，材料可達最大繞射效率之絕對值與其對應的曝光能量，將可作為材料記錄速度和折射率變化這兩個全像記錄參數的指標依據。結果顯示：TEA 分子的摻雜量必須足夠多，才足以引發較好的記錄反應。這代表產生自由基的 TEA 分子，在此系統的全像記錄過程中，扮演非常重要的角色。只要加入適當含量的 TEA 分子，材料的記錄速度可以被大幅改進。而材料的記錄速度可以被定義為繞射效率達百分之十的曝光能量之倒數與此時繞射效率開根號的乘積。圖 6 中可以看到含 15 wt% 的 TEA 之材料，記錄速度大約是 $1.92 \text{ cm}^2/\text{J}$ ，速度大約是 PQ/PMMA 摻雜感光高分子系統的十倍，顯示這種雙分子感光系統可有效地增加材料敏感度。

其次，我們量測材料的多工儲存特性。實驗上，我們使用與上述相同的雙波干涉系統，並以旋轉多工(peristrophic multiplexing)的方式在材料單一位置上記錄許多張平面波全像，直到材料內部的化學反應終止，無法記錄全像為止，再讀出每張全像之繞射效率，繪出累積光柵強度對應累加曝光能量的動態曲線，結果如圖 7 所示。其中，材料之成分為 0.01 wt% Eosin Y 和添加 10~20wt% TEA 的樣品。另外，為了方便和以前的材料比較，我們也製作 PQ/PMMA 高分子，並量測多工儲存的時間動態曲線。利用上述的兩個方程式，我們可以計算出材料的 M/#和敏感度。PQ/PMMA 樣品的特性為 $M/\# = 2.83$, $S = 0.51 \text{ cm}^2/\text{J}$ ，而摻入 20wt% TEA 的樣品之動態範圍 M/#可達 2.52、敏感度 S 可達 $3.72 \text{ cm}^2/\text{J}$ ，敏感度可增加八倍之多。此結果表示採用此雙分子光敏感系統，材料的敏感度確實可以增加，但是動態範圍還是需要加以改進。為了達到雙分子感光系統的最佳化，這些摻雜的物種必須要有某種程度的調整，或者改變不同的光敏感劑，這些實驗仍在進行當中。

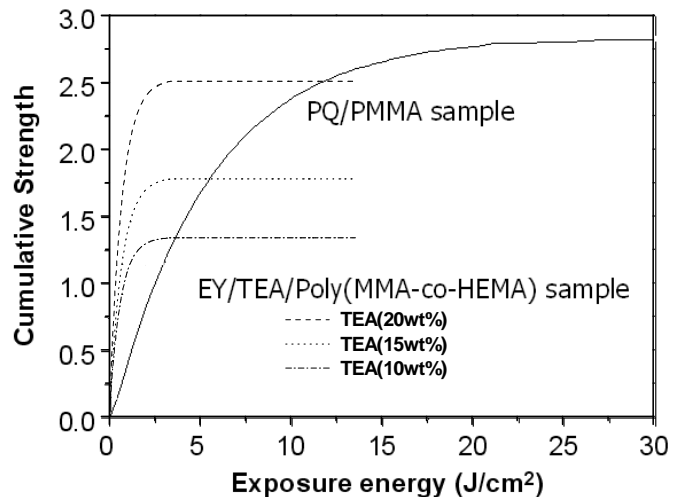


圖 7. 累積光柵強度和曝光能量的關係

(d). 『PQ 摻雜共基底高分子材料』的製程及全像記錄的分析：

若在 PMMA 基底高分子當中，共聚它種丙烯酸酯類單體分子，改變其反應活性或可反應基團數目，讓材料系統中的光敏感劑 PQ 和殘留單體的反應結合速度和機率提升，會是有效的影響此類全像感光材料的記錄特性的方法之一。所以，在此種改良方法中，我們選用兩種具代表性的單體分子 (2-Phenoxyethyl acrylate, Trimethylolpropane Triacrylate)，其化學式如圖 8 所示，我們把共聚合感光高分子分別表示為 $\text{PQ}/\text{Poly}-(\text{PEA}_x\text{-co-MMA}_y)$ 、 $\text{PQ}/\text{Poly}-(\text{TMPTA}_x\text{-co-MMA}_y)$ ， $x = 1-y$ (單體重量百分比)，探討不同共聚合材料的光反應及全像特性。

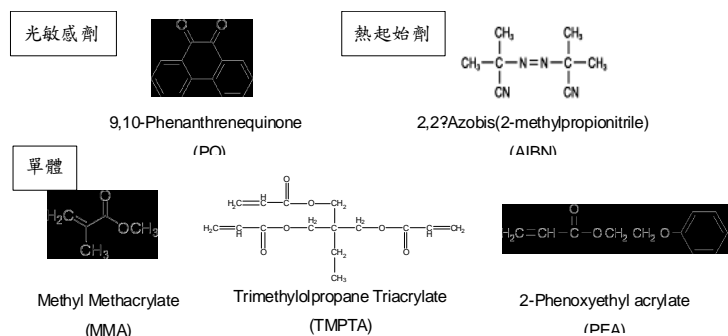


圖 8 感光共聚高分子系統之組成

首先，我們進行材料的製作。先說明圖 8 所示的五種分子，包括了光敏感劑：感光分子 9,10-Phenanthrenequinone (簡稱為 PQ) 分子；熱起始劑：Azobisisobutyronitrile (簡稱為 AIBN) 分子和三種不同的丙烯酸酯類單體分子，分別為：Methyl methacrylate (簡稱為 MMA) 分子、三官能基團之 Trimethylolpropane Triacrylate (簡稱為 TMPTA) 分子、活性高的 2-Phenoxyethyl acrylate (簡稱為 PEA) 分子。從圖 8 可以看到各單體分子的可反應雙鍵(C=C)官能基團部分，有別於 MMA 分子；TMPTA 分子具有較多數目的反應官能基；PEA 分子是一種反應性很高的單體分子，進而影響不同分子之雙鍵與 PQ 感光分子結合的機率和速度，造成材料會有不同的記錄特性。其次，在製作樣品時，我們將光敏感劑 PQ 以大約 0.7 重量百分比加入純化過的 methyl methacrylate (MMA) 單體溶液中，再加入約 1 重量百分比的已經去除水分的熱起始劑 Azobisisobutyronitrile (AIBN)，攪拌充分溶解後，放入 35°C 的烘箱中烘烤 24 小時，待溶液黏度上升時，將欲共聚合之單體(TMPTA, PEA)以相對於黏稠溶液重量百分比 2:8 的比例緩緩加入，攪拌約 30 分鐘至此混合溶液均勻，再裝入事先製作完成的玻璃容器內，以 40°C 的烘箱中烘烤 72 小時，即可得厚度約 2mm 塊狀摻有各共聚單體的不同樣品(PQ/Poly-(PEA_{0.2}-co-MMA_{0.8})、PQ/Poly-(TMPTA_{0.2}-co-MMA_{0.8}))。

其次，我們量測材料的多工儲存特性。我們亦利用上述的實驗裝置(圖 1)進行材料的測性量測，多重記錄之實驗結果如圖 9 所示，而計算所得的動態範圍與敏感度整理如表 3 所示，從圖表中可以看到另外，為了方便和以前的材料比較，我們也製作 PQ/PMMA 高分子，並量測多工儲存的時間動態曲線。利用前述的方法，我們可以計算出材料的 M/#和敏感度。PQ/PMMA 樣品的特性為 M/#=3.35，S=0.6 cm²/J，而 PQ/Poly-(PEA_{0.2}-co-MMA_{0.8}) 動態範圍 M/#達 4.98、敏感度 S 達 0.79 cm²/J；而 PQ/Poly-(TMPTA_{0.2}-co-MMA_{0.8}) 動態範圍 M/#可達 7.01、敏感度 S 可達 0.97 cm²/J。此結果表示採用此共聚合系統，材料的動態範圍和敏感度確實可以增加，也印證了我們的想法。在實驗過程中發現，此種材料記錄完畢後，儲存過程中所記錄的平面波光柵可以被固定(fixing)，證據來自於材料在白光環境的彩虹亮紋清晰可見，但是仍須有量化的實驗數據來支持這項說法，而這些實驗仍在進行當中。

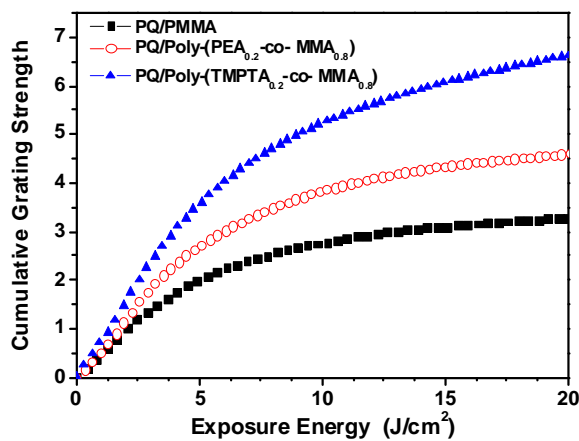


圖 9 多工儲存下累積光柵強度和曝光能量的關係

	C _{sat} (M/#)	E _c (J/cm ²)	Sensitivity (cm ² /J)
PQ/PMMA	3.35	5.63	0.6
PQ/Poly-(PEA _{0.2} -co-MMA _{0.8})	4.98	6.3	0.79
PQ/Poly-(TMPTA _{0.2} -co-MMA _{0.8})	7.01	7.27	0.97

表 3 共聚感光高分子之全像儲存動態範圍 (M/#)、特徵曝光常數(E_c)、敏感度 (Sensitivity)的整理

(2).在體積全像的應用研究方面，我們進行下列數個題目之研發：

(a).數位式體積全像資料儲存的研究

對於體積全像儲存之應用，最方便的形式為碟片媒體配合旋轉平台。因此，首先，我

們選定 PQ/PMMA 為記錄材料，製作 5 英吋直徑，厚度 2 毫米的全像高分子碟片，並架設一個以收斂光束為參考光的體積全像平移多工儲存系統，作為數位式光資訊儲存系統的雛形機，以及材料的測試平台，系統照片如圖 10 所示。

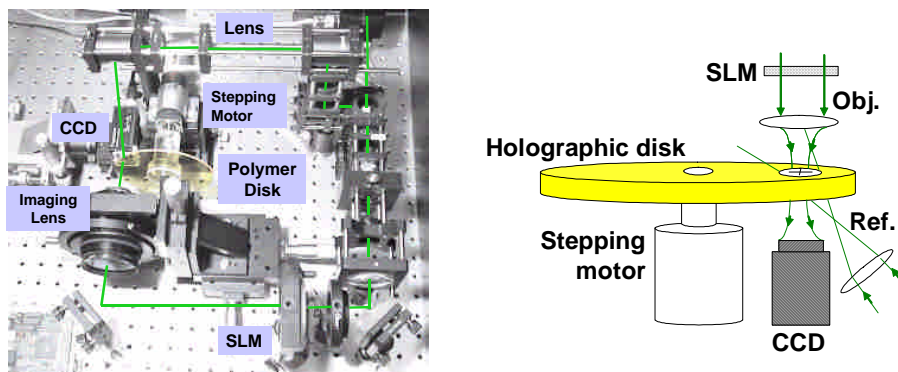


圖 10 數位式光資訊儲存系統的雛形機之系統照片及系統示意圖

系統中，我們選用 CRL 公司所生產的液晶顯示板(解析度為 640x480 個畫素)做為我們的輸入器件，將電腦檔案的 0 與 1 二位元資料編成一頁頁的全像資料頁透過光學系統照在碟片上，與參考光干涉後記錄於碟片上約 5 mm^2 的小塊面積上，總計記錄了 57 個全像資料頁，這相當於材料可提供 $100 \text{ bits}/\mu\text{m}^2$ 的資訊儲存密度，而經由旋轉平台我們可以利用位移多工的方式，將整片碟片記滿，則整體碟片將對應有超過 100GB 的儲存容量。記錄完畢後，旋轉碟片則我們可以在相對每個全像記錄位置上，以原參考光將每頁資料讀出繞射到輸出器件上，我們選用 Teli 公司出產的 CCD 二維偵測器陣列作為輸出器件，圖 11 所示為數張重建的全像資料頁，重建效果良好，經計算直接誤碼率大約為 0.0018 左右，若將 57 個全像全部讀出解碼後，可得圖中的照片。這些結果顯示，我們的材料之低收縮特性的確可以提供高品質的全像資料儲存應用。

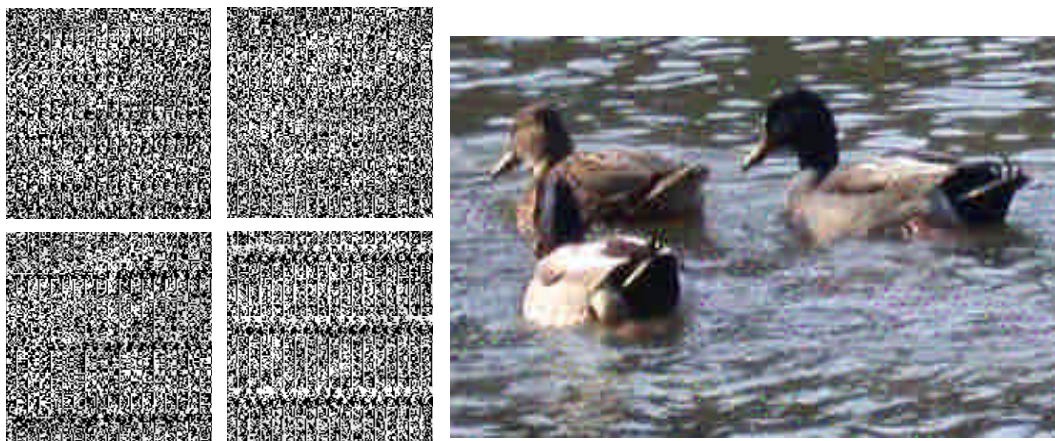


圖 11 數張重建的全像資料頁以及解碼後的照片

(b). 穿透式體積全像光柵之繞射效率模擬與其做為色散光柵應用的研究

光譜分析具有非破壞性、非侵入性、高靈敏度、高化學鑑別率與快速數據分析等優點，目前已廣泛應用於化學、生醫、環保與食品的檢測。在光學上，繞射光柵常應用到各種可分出不同波長的儀器上，像是單頻器(monochromator)、光譜儀(spectrometer)、多波分光器(WDM)等等。光柵結構為週期性的平行條紋，經由調變不同的材料參數(如折射率等)，分為振幅、相位光柵。所以我們亦研究利用體積全像儲存方法記錄光柵，並以所發展的感光高分子體積記錄材料為介質，做出色散光柵。然後以實驗的方法量測繞射特性，與繞射效率的理論圖做比較，做為我們的體積全像材料在光譜分析所需色散光柵器件之應用的可行性分析。

圖 12 所示為我們嘗試製作 120 μm 的薄膜材料來記錄光柵之繞射效率與角度變化之關係圖。在記錄時，我們設定記錄光所夾的角度為 30 $^\circ$ ，記錄光波的波長為 514nm，材料的折射率約為 $n=1.48$ ，以及材料最終可達的光柵折射率變化為 $\Delta n \sim 10^{-3}$ 。將這些參數代入 Kogelnik 所提出的「厚全像光柵之耦合波理論」來計算，可得理論之角度選擇性約為 $\Delta\theta=0.53^\circ$ ，與實驗所得的 $\Delta\theta=0.53^\circ$ 十分接近，這也說明我們的材料之低收縮特性的確是一大優點，可以讓我們依照應用需要，以精確理論設計適當體積全像器件作為光信號處理之應用。

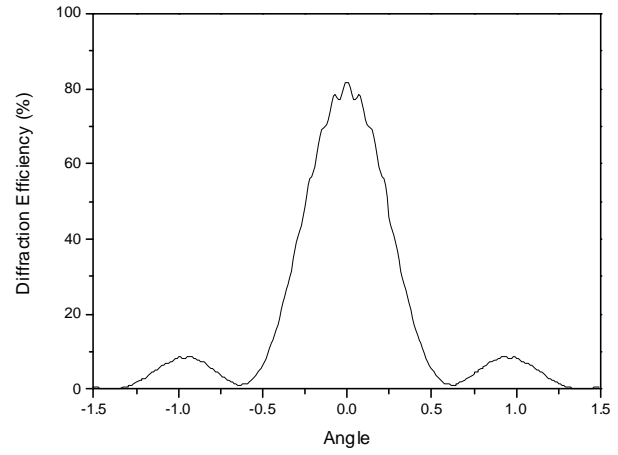


圖 12 光柵之繞射效率與角度變化之關係圖

(c). 多頻道式體積全像光學相干器之研究：

資訊光學領域中，圖像辨識與處理的研究一直是重要的分支。原因在於，光子以光速傳遞十分快速，且可以在空間中交錯而不會互相影響，同時光學系統具有將二維圖像聚焦、成像等功能，可以用平行化運算的方式處理資訊，這樣優勢配合傅氏光學的運算法則，可以設計出對圖像具有快速、高效率、高敏感度的辨識系統。傳統上，如此的辨識系統是利用兩個傅氏透鏡共焦組合而成，稱之為 Vander Lugt 光學相干器。其特點是辨識能力強，且具有圖像位移不變的辨識特性。若同時考慮要進行大量圖像之間需要相互辨識時，利用體積全像記錄的優點，依次將大量圖形的傅氏全像記錄在相同體積中，即可形成多頻道式體積全像光學相干器，將傳統的 Vander Lugt 光學相干器，建構為一對多的辨識系統。其特點不但能保有原來快速、高效率、高敏感等優點，且系統中由體積全像片記錄大量圖像的匹配濾波器，可以同時對大量圖像作辨識，而這些優點都是現今電腦無法達成的，這樣多頻道式體積全像光學相干器，具有學術研究的價值，更擁有商業開發的潛力。

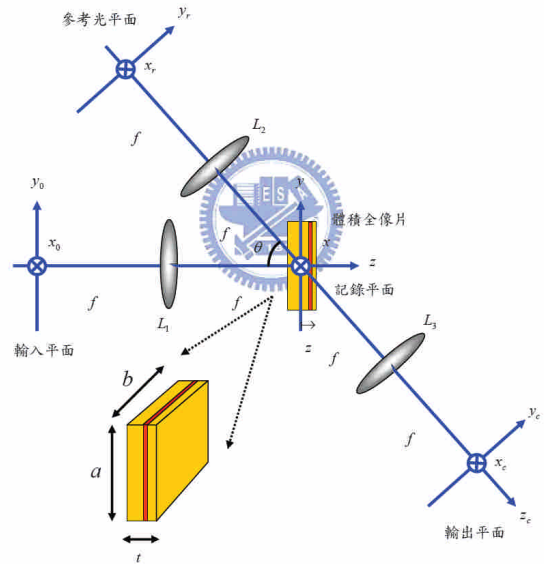


圖 13 體積全像光學相干器架構示意圖

在這個研究子題，首先我們進行以相位疊加法則建立體積全像光學相干器的光場繞射模型，並以此分析其各種特性，而後以光學實驗驗證之。圖 13 所示為我們所用的理論分析光學系統示意圖，根據相位疊加法則，以角度多供進行儲存的技術，則在輸出平面的多通道相干輸出結果可得為：

$$U_c(x_c, y_c) \propto \sum_{m=-M}^M \sum_{n=-N}^N \iint_{-\infty}^{\infty} dx_0 dy_0 f(x_0, y_0) \cdot g_{mm}^* \left[x_0 + x_c + x_m, y_0 + (y_c + y_n) \cos \theta + \frac{x_c^2 + y_c^2 - x_m^2 - y_n^2}{2f} \sin \theta \right] \\ \cdot t \operatorname{sinc} \left\{ \left(\frac{t}{\lambda} \right) \left[\frac{(x_0 + x_c + x_m)^2}{2f^2} + \frac{[y_0 + (y_c + y_n) \cos \theta + \frac{x_c^2 + y_c^2 - x_m^2 - y_n^2}{2f} \sin \theta]^2}{2f^2} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{x_0^2 + y_0^2}{2f^2} + \frac{x_c^2 + y_c^2 - x_m^2 - y_n^2}{2f^2} \cos \theta - \frac{y_c + y_n}{f} \sin \theta \right] \right\}$$

我們可用此公式進行分析體積全像相干信號的特性，結果如圖 14，其為當中一個通道的信號輸出，顯示出由於體積全像的布拉格繞射限制，增加記錄介質的厚度，將有效壓抑旁信號提高系統相干信號的尖峰與旁信號之訊雜比，因此我們可利用體積全像的方法，有效增加記錄通道數，建立超高頻道數之多頻道式光學相干器。理論上在 1cm^3 的記錄材料中，以角度多工的方法可建立 50 多萬個頻道之光學相干器，將可達到平行快速且大量圖像之間辨識的目標。

有了理論分析的結果後，我們亦進行多頻道系統的光學實驗，首先，我們取得指紋圖像，成功的利用角度多工技術儲存下 500 張相同的指紋圖案，執行光學圖像辨識。結果如圖 15 所示，可以清楚的看到 500 個相干亮點輸出。顯示我們所研發的材料能有效的進行高品質的傅氏全像，讓多頻道之智慧型圖形識別之概念實際可行。最後，我們應用多頻道式體積全像光學相干器建構指紋辨識系統。

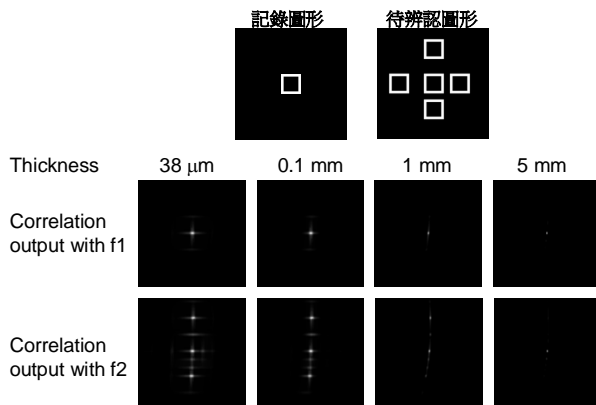


圖 14 體積全像光學相干器之理論分析。
圖中，第二列為方塊圖形的自相干運算；
第三列為左右兩圖形之相干輸出。

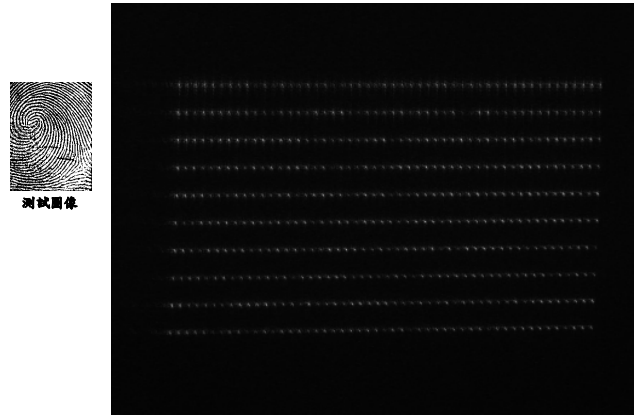


圖 15 多頻道體積全像光學相干器之實驗結果。

三、計畫成果自評

各項研究工作均按預定計畫進行，也都取得預定成果，相關結果也陸續整理成期刊及會議論文發表[1-54]。所得成效良好，我們可以進一步進行更多新穎之高分子材料全像記錄實驗與分析、並應用這些研究心得整合的實驗設計與量測以及系統整合規劃，做為新穎光資訊處理之應用等後續研究的基礎，未來我們仍將持續進行光資訊儲存及處理之基礎及應用研究。

四、參考文獻

- [1] Yi-Nan Hsiao, Wha-Tzong Whang and Shiuan Huei Lin, "Effect of ZnMA on optical and holographic characteristics of doped PQ/PMMA photopolymer," Japanese J. of Appl. Phys., 44 (2), 914-919, 2005.
- [2] V. Marinova, S. H. Lin, and Ken Y. Hsu "Light-induced properties of ruthenium-doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals" J. Appl. Phys. **98**, 113527, 2005
- [3] Shiuan Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Doped poly(methyl methacrylate) photopolymers for holographic data storage" J. of Non. Opt. Phys. and Mats., Vol. 15(2), 239, 2006.
- [4] Jian-Shuen Fang, Juanhua Lin, Ken Y. Hsu, Shiuan Huei Lin, Han-Sheng Chuang, and Cheng-Tsai Yang, "Volume holographic technology for measuring 3D-fluid flow fielding micro-channel", J. Optical Memory & Neural Networks, Vol., **14** (2), 129-135, 2006.

- [5] Shiuan-Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Doped photopolymers for volume holographic applications", SPIE proceeding **6314**, pp 57-65, 2006.
- [6] Yi-Nan Hsiao, Wha-Tzong Whang Shiuan Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Fabrication and Characterization of Thick Zn₂ Methyl Acrylate / PhenanthreneQuinone Codoped Poly(Methyl Methacrylate) Photopolymers for Volume Holographic Recording," Japanese J. of Appl. Phys., **45** (11): 8699-8704, 2006.
- [7] D. Petrova, V. Marinova, R. C. Liu, S. H. Lin and K.Y. Hsu, "Characterization of doped Bi₄Ge₃O₁₂ single crystals by light-induced, electrical and photoelectrical measurements" J. of optoelectronics and advanced material, Vol. 9, No. 2, p. 282 – 285, February 2007.
- [8] V. Marinova, D. Petrova, S. H. Lin and K.Y. Hsu, "Light-induced and holographic properties of Fe+Mn doubly-doped Bi₄Ge₃O₁₂ crystals", Optics Communications, Vol. 281, pp. 37-43, January 2008.
- [9] Shiuan-Huei Lin, Po-Lin Chen, Yi-Nan Hsiao and Wha-Tzong Whang, "Fabrication and Characterization of poly (methyl methacrylate) photopolymer doped with 9,10-Phenanthrenequinone (PQ) based derivatives for volume holographic data storage", Optics Communications, Vol. 281, pp. 559-566, February 2008.
- [10] Shiuan-Huei Lin, Yi-Nan Hsiao, Ken Y. Hsu and Wha-Tzong Whang "Fabrication and Characterization of Poly (MethylMethacrylate-Co-Hydroxyethyl Methacrylate) Photopolymer Doped With Photoinitiator System Eosin Y Spirit Soluble/Triethanolamine for Holographic Data Storage" J. Optical Memory & Neural Networks, Vol., **17** (2), 119-125, 2008.
- [11] June-hua Lin, Yi-Nan Hsiao, Shiuan Huei Lin, and Ken Y. Hsu, "Experimental characterization of phenanthrenequinone-doped copolymer for volume holographic storage", Paper PA12, International Conference on Holography, Optical Recording and Processing of Information, Varna, Bulgaria, 21-25 May, 2005.
- [12] Shiuan-Huei Lin, and Ken Y. Hsu, "Investigation on new PQ:PMMA photopolymers for holographic recording", (**Invited paper**) Global Perspectives in Frontiers of Photonics, Computational Imaging, Biophotonics and Nanophotonics, May 18-20, 2005, Duke university, USA.
- [13] Yi-Nan Hsiao, June-hua Lin, Shiuan Huei Lin, and Ken Y. Hsu, "Volume holographic storage characteristics on Zn₂ Methyl Acrylate / PhenanthreneQuinone Codoped Poly(Methyl Methacrylate) Photopolymers", Paper PA17, International Conference on Holography, Optical Recording and Processing of Information, Varna, Bulgaria, 21-25 May, 2005.
- [14] P. Petkova, V. Marinova, T. Dimov, I. IlievS. H. Lin, and K. Y. Hsu, "Light-induced and holographic properties of transition elements doped BGO crystals", Paper PA20, International Conference on Holography, Optical Recording and Processing of Information, Varna, Bulgaria, 21-25 May, 2005.
- [15] Shiuan Huei Lin, Vera Marinova and Ken Yuh Hsu, "Doped Bi₁₂TiO₂₀ and Bi₄Ge₃O₁₂ photorefractive crystals for holographic applications", (**Invited paper**) Paper LA06, International Conference on Holography, Optical Recording and Processing of Information, Varna, Bulgaria, 21-25 May, 2005.
- [16] Ken Y. Hsu, Vera Marinova and Shiuan Huei Lin, "Bi₁₂TiO₂₀:Ru Crystals for two-wavelength holographic recording", (**Invited paper**), Photorefractive Fiber and Crystal Devices: Materials, Optical Properties, and Applications X, San Diego, USA, 31 July-4 August, 2005.
- [17] Shiuan-Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Investigations on doped PQ:PMMA photopolymers for volume holographic recording", Photorefractive Fiber and Crystal Devices: Materials, Optical Properties, and Applications X, San Diego, USA, 31 July-4 August, 2005.

- [18] Vera Marinova, Shiuan Huei Lin and Ken Yuh Hsu, "Role of Ruthenium on Optical, Photoelectrical and Holographic Properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Crystals", Paper MPC-1, *Photorefractive Effects, Materials and Devices*, June 19-23, 2005, Sanya, China.
- [19] Vera Marinova, M. Gospodinov, Shiuan Huei Lin and Ken Yuh Hsu, "Crystal Growth and Optical Properties of Relaxor Ferroelectric $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$ Crystals Doped with Ru and Rh", Paper MPC-2, *Photorefractive Effects, Materials and Devices*, June 19-23, 2005, Sanya, China.
- [20] Vera Marinova, Shiuan Huei Lin and Ken Yuh Hsu, "Light-induced and holographic properties of Fe, Mn and Fe+Mn doubly doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals", Paper MPC-4, *Photorefractive Effects, Materials and Devices*, June 19-23, 2005, Sanya, China.
- [21] 林俊華、蕭義男、林烜輝、許根玉, "9,10-Phenanthrenequinone 摻雜共基底感光高分子的體積全像特性研究", Paper PD-FR1-22, **Optics and Photonics Taiwan '05**, Tainan, Taiwan, Dec. 9-10, 2005.
- [22] 陳柏霖、蕭義男、林俊華、林烜輝、許根玉, "以 PQ 衍生物為光敏感劑的感光全像高分子材料製備與特性研究", Paper D-FR-VI 2-6, **Optics and Photonics Taiwan '05**, Tainan, Taiwan, Dec. 9-10, 2005.
- [23] 林俊華、蕭義男、林烜輝、許根玉, "摻雜 ZnMA 與 PQ 分子之 PMMA 的感光高分子塊材的製作與其全像記錄的特性量測", Paper D-SA-VI 4-5, **Optics and Photonics Taiwan '05**, Tainan, Taiwan, Dec. 9-10, 2005.
- [24] Shiuan-Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Eosin Y/triethanolamine doped poly(hydroxyethyl methacrylate/methyl methacrylate) photopolymer", 7th International Symposium on Display Holography, North Wales, UK, 2006.
- [25] Shiuan-Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Doped photopolymers for volume holographic applications", Paper **6314-7**, Photorefractive Fiber and Crystal Devices: Materials, Optical Properties, and Applications XI, San Diego, USA, 14-17 August, 2006.
- [26] Ken Y. Hsu and Shiuan-Huei Lin, "Multilevel photorefractivity in doped sillenite crystals", Paper **6314-8**, Photorefractive Fiber and Crystal Devices: Materials, Optical Properties, and Applications XI, San Diego, USA, 14-17 August, 2006.
- [27] Shiuan-Huei Lin, Der-Ching Su and Ken Y. Hsu, "Eosin Y/triethanolamine dispersed poly (hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) photopolymer for volume holographic recording", Paper **HO-P-161**, ICO Topical Meeting on Optoinformatics/ Information Photonics, St. Petersburg, Russia, 4-7 September, 2006.
- [28] Ken Y. Hsu, Der-Ching Su and Shiuan-Huei Lin, "Investigation on Doped PMMA Photopolymers for Volume Holographic Storage", Paper **HO-P-160**, ICO Topical Meeting on Optoinformatics/ Information Photonics, St. Petersburg, Russia, 4-7 September, 2006.
- [29] Shiuan Huei Lin and Ken Y. Hsu, "PMMA-based photopolymer materials for holographic data storage," (**invited talk**) Asia-Pacific Data Storage Conference 2006, Hsin Chu, Taiwan, August 28 ~ 30, 2006
- [30] Shiuan-Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Holographic memory and applications using doped photopolymer", (**invited talk**) 5th International Conference on Optics-Photonics Design & Fabrication, Nara, Japan, December 6-8, 2006.
- [31] Shiuan-Huei Lin, Yi-Nan Hsiao and Wha-Tzong Whang, "Fabrication and characterization of poly (methyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) photopolymer doped with photoinitiator system Eosin Y Spirit Soluble/Triethanolamine for volume holographic data storage", 5th International Conference on Optics-Photonics Design & Fabrication, Nara, Japan, December 6-8, 2006.
- [32] Shiuan Huei Lin and June-Hua Lin, "Phenanthrenequinone doped poly(methyl-methacrylate) copolymers for holographic data storage", 5th International Conference on Optics-Photonics Design & Fabrication, Nara, Japan, December 6-8, 2006.

- [33] Po-Lin Chen, Shiuan-Huei Lin, Yi-Nan Hsiao, Wha-Tzong Whang, "Fabrication and Characterization of poly (methyl methacrylate) photopolymer doped with quinone-based molecules for volume holographic data storage", 5th International Conference on Optics-Photonics Design & Fabrication, Nara, Japan, December 6-8, 2006.
- [34] Pochi Yeh, Ren-Chung Liu, Ken-Yuh Hsu and Shiuan-Huei Lin "Non-absorptive Polarizers with Chirped Periodic Birefringent Layered Structures", 5th International Conference on Optics-Photonics Design & Fabrication, Nara, Japan, December 6-8, 2006.
- [35] 陳柏霖、蕭義男、林烜輝、許根玉, "EY/TEA 雙分子感光系統摻雜於丙烯酸類共聚合高分子之體積全像記錄材料的研製與全像記錄特性分析", Paper DO-04, **Optics and Photonics Taiwan '06**, Tainan, Taiwan, Dec. 15-18, 2006.
- [36] 陳柏霖、蕭義男、林烜輝、許根玉, "醌基類感光分子摻雜於聚丙烯酸酯高分子之體積全像記錄材料的研製與特性分析", Paper DO-15, **Optics and Photonics Taiwan '06**, Tainan, Taiwan, Dec. 15-18, 2006.
- [37] 陳立偉、林烜輝、許根玉, "反射式體積全像技術製作拉曼濾波器的分析與研究", Paper DO-10, **Optics and Photonics Taiwan '06**, Tainan, Taiwan, Dec. 15-18, 2006.
- [38] 曾士芄、林烜輝、許根玉, "以全像方法在鍍有負光阻 SU-8 的玻璃基板上製作週期性結構", Paper EO-27, **Optics and Photonics Taiwan '06**, Tainan, Taiwan, Dec. 15-18, 2006.
- [39] 劉仁崇、林烜輝、許根玉、葉伯琦, "以多層週期性介電材料研製非吸收性偏光片", Paper EO-06, **Optics and Photonics Taiwan '06**, Tainan, Taiwan, Dec. 15-18, 2006.
- [40] Ken Y. Hsu, Shiuan-Huei Lin, Yi-Nan Hsiao, and Po-Lin Chen, "Fabrication and Characterization of poly (methyl methacrylate) photopolymer doped with quinone-based photosensitive molecules for volume holographic recording," (**invited talk**) Paper ThH1-1, The 7th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, Seoul, Korea, August 26 - 31, 2007
- [41] Shiuan-Huei Lin, Yi-Nan Hsiao, and Ken Y. Hsu, "PMMA-based photopolymer materials for holographic data storage," IEEE LEOS - Summer Topicals 2007, Portland, USA, July 23-25, 2007
- [42] Shiuan-Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Low-Shrinkage Doped PMMA Photopolymer for Holographic Data Storage Applications", (**invited talk**), conference proceeding, p. 86, 6th International Symposium on Modern Optics and its applications, Bandung, August, 6-10, 2007.
- [43] Shiuan-Huei Lin, Polin Chen, and Ken Yuh Hsu, "Fabrication and characterization of phenanthrenequinone-doped copolymers materials for volume holographic memory," Paper 5.5, International Forum on Holography Expo-2007, Moscow, 25-27, September, 2007.
- [44] Ken Yuh Hsu, Yi-Nan Hsiao, and Shiuan-Huei Lin, "Investigation on new doped PMMA photopolymers and their applications on multiplexed holograms," Paper 5.6, International Forum on Holography Expo-2007, Moscow, 25-27, September, 2007.
- [45] Chun-I Chuang, Shiuan Huei Lin, and Yu-Faye Chao, "Real-time measurement of PQ:PMMA photopolymer by phase modulated ellipsometer" Paper 5.7, International Forum on Holography Expo-2007, Moscow, 25-27, September, 2007.
- [46] 蕭義男、許根玉、林烜輝, "Irgacure 784 光敏感劑摻雜於丙烯酸類共聚合高分子之體積全像記錄材料的研製與特性分析", Paper DO-011, **Optics and Photonics Taiwan '07**, Tainan, Taiwan, Nov. 30~Dec. 1, 2007.
- [47] 劉晟齊、林烜輝, "體積全像光學相干器之理論推導與光學模擬", Paper DO-013, **Optics and Photonics Taiwan '07**, Tainan, Taiwan, Nov. 30~Dec. 1, 2007.
- [48] 陳柏霖、許根玉、林烜輝, "菲醌摻雜於共聚丙烯酸類感光高分子之體積全像記錄材料的研製與全像記錄特性分析", Paper DO-002, **Optics and Photonics Taiwan '07**, Tainan, Taiwan, Nov. 30~Dec. 1, 2007.

- [49] 林俊華、林烜輝、許根玉、鄭超仁, "廣視角數位全像之系統設計", Paper DP-002, **Optics and Photonics Taiwan '07**, Tainan, Taiwan, Nov. 30~Dec. 1, 2007.
- [50] 粘容蓉、林烜輝, "穿透式體積全像作為光譜儀分光光柵之模擬與應用", Paper DP-008, **Optics and Photonics Taiwan '07**, Tainan, Taiwan, Nov. 30~Dec. 1, 2007.
- [51] Po-Lin Chen, Yi-Nan Hsiao, Shiu-an-Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Doped photopolymers for volume holography applications," 6th International Conference on Optics-Photonics Design & Fabrication, Taipei, Taiwan, June 9-11, 2008.
- [52] Shiu-an-Huei Lin, Yi-Nan Hsiao, Ken Yuh Hsu, "Volume holographic data storage characteristics of a epoxy-resin matrix based photopolymer," 6th International Conference on Optics-Photonics Design & Fabrication, Taipei, Taiwan, June 9-11, 2008.
- [53] Shiu-an Huei Lin, Sheng-Qi Liu and Ken Y. Hsu, "Volume Holographic Multi-channel Correlator using Photopolymer Cube," ICO-21 2008 Congress, July 7-10, 2008.
- [54] Shiu-an Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Advances in Doped Photopolymers for Information Storage and Processing," (Invited paper) International Topical Meeting on Information Photonics 2008, 16-20, November 2008.