

國立交通大學

材料科學與工程學系

博士論文

混摻鑷系有機金屬化合物與非線性光學有機分子於
以PQ 為光敏感劑之感光高分子材料在體積全像資訊
儲存之特性研究

Effect of Co-doping Lanthanoid Organometallic Compounds and
Nonlinear optic organic molecules on Volume Holographic Data
Storage Characteristics of Phenanthrenequinone-doped Photopolymers

研究生：陳玉芳

指導教授：黃華宗 教授

中華民國一百零二年七月

混摻鑷系有機金屬化合物與非線性光學有機分子於以PQ 為光敏
感劑之感光高分子材料在體積全像資訊儲存之特性研究

Effect of Co-doping Lanthanoid Organometallic Compounds and
Nonlinear optic organic molecules on Volume Holographic Data
Storage Characteristics of Phenanthrenequinone-doped Photopolymers

研究生：陳玉芳

Student : Yu-Fang Chen

指導教授：黃華宗

Advisor : Wha-Tzong Whang

國立交通大學

材料科學與工程學系

博士論文

A Dissertation

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineer

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Materials Science and Engineering

July 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

混摻鑷系有機金屬化合物與非線性光學有機分子於以 PQ 為光敏感劑之感光高分子材料在體積全像資訊儲存之特性研究

研究生：陳玉芳

指導教授：黃華宗 教授

國立交通大學

材料科學與工程學系 博士班

摘要

本論文的研究方向，主要在改善以Phenanthrenequinone (PQ)為光敏感劑的感光高分子材料在全像資訊儲存的特性表現，期望能研發出具有更佳全像記錄的材料。在本論文中首先藉由添加五種鑷系有機金屬離子鑷 (Lu^{3+})、鐿 (Yb^{3+})、鉺 (Er^{3+})、釹 (Nd^{3+})、鈾 (Ce^{3+}) 來改善 9,10-phenanthrenequinone (PQ) /Poly(methyl methacrylate)的全像儲性質。並利用波長為 532nm之雷射，量測繞射效率(Diffraction efficiency)與動態儲存範圍(M#)不同的光學實驗，探討所製備之材料在全像記錄上的特性。在結果中發現摻入鑷系 (Lanthanoid) 有機金屬化合物後，全像記錄儲存特性其結果-繞射效率與動態儲存範圍M#表示為： $\text{Lu}(\text{ac})_3 > \text{Yb}(\text{ac})_3 > \text{Er}(\text{ac})_3 > \text{PQ} > \text{Nd}(\text{ac})_3 > \text{Ce}(\text{ac})_3$ 。混摻 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 感光高分子的繞射效率與動態儲存範圍M#與原感光高分子PQ/Poly (HEMA-co-MMA) 相較之下都分別提升 3.4 倍與 2 倍。因此，全像體積特性增加的趨勢與原子序 (atomic number) 增加的次序是一致 ($\text{Lu} > \text{Yb} > \text{Er} > \text{Nd} > \text{Ce}$) 與金屬離子半徑次序是相反的 (Lu^{3+}

$\langle \text{Yb}^{3+} \langle \text{Er}^{3+} \langle \text{Nd}^{3+} \langle \text{Ce}^{3+} \rangle$)。為了更加瞭解摻入鑷系有機金屬化合物之感光高分子的記錄機制，在FTIR和XPS等光譜的分析，發現了 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 有機金屬化合物在曝光的過程中， Lu^{3+} 會與PQ分子上的氧產生鍵結 Lu-O 而使感光高分子曝光前後的折射率發生變化，使全像記錄的特性有顯著的提升。並利用UV-VIS的圖譜能階，嘗試了解樣品材料能隙 (energy gap) 與繞射效率的相關性。

另外，我們發現 DMNA : PQ/PMMA 感光高分子可以用紅光雷射 647nm 進行全像記錄其繞射效率最大值 $\sim 43\%$ ，對 2mm 厚的 DMNA : PQ/PMMA 感光高分子使用紅光雷射 647nm 記錄，其布拉格角度選擇率也非常接近理論預測的 sinc 平方函數；全像光學圖案具有非常好的重建影像品質。這些實驗結果都說明了 DMNA : PQ/PMMA 感光高分子其材料敏感度延伸到原本單波長全像記錄不敏感的紅光波段，這個材料也可利於應用在較長波段的體積全像應用上。

Effect of Co-doping Lanthanoid Organometallic Compounds and
Nonlinear optic organic molecules on Volume Holographic Data
Storage Characteristics of Phenanthrenequinone-doped Photopolymers

Student : Fang-Yu Chen

Advisor : Dr. Wha-Tzong Whang

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

This study describes an approach about improving the characteristics of photopolymer for holographic data storage. First of all, the diffraction efficiency (η_{\max}) and dynamic range (M#) of 9,10-phenanthrenequinone (PQ)-doped poly(methyl methacrylate) (PMMA) both improved significantly by co-doping five kinds of lanthanide organometallic ion lutetium (Lu^{3+}), ytterbium (Yb^{3+}), erbium (Er^{3+}), neodymium (Nd^{3+}) and cerium (Ce^{3+}) into 9,10-phenanthrenequinone (PQ) / Poly (hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) photopolymer. The diffraction efficiency and dynamic range (M #) was measured by 532nm

the laser. The experimental results indicated that the performance for holographic data recording follows the order as: $\text{Lu}(\text{ac})_3 > \text{Yb}(\text{ac})_3 > \text{Er}(\text{ac})_3 > \text{PQ} > \text{Nd}(\text{ac})_3 > \text{Ce}(\text{ac})_3$. This order is corresponding to that of their atomic number ($\text{Lu} > \text{Yb} > \text{Er} > \text{Nd} > \text{Ce}$), but to the opposite order of the ionic radius ($\text{Lu}^{+3} < \text{Yb}^{+3} < \text{Er}^{+3} < \text{Nd}^{+3} < \text{Ce}^{+3}$). Comparing that with the PQ singly doped P(HEMA-co-MMA) photopolymer samples, the maximal diffraction efficiency has been improved by 3.4 times to 98.3%, $M/\#$ had been improved by 2 times to 3.86, and the sensitivity was improved by 1.5 times. We also investigated the mechanism of $\text{Lu}(\text{ac})_3$ -induced improvement in optical storage performance using FT-IR and X-ray photoelectron spectroscopy analysis.

In addition, we found that DMNA: PQ / PMMA photopolymer can be recorded by the 647nm red laser for holographic storage recording its maximum ~ 43% diffraction efficiency. A sinc-squared Bragg selection curve has been obtained and an image hologram reconstruction are also demonstrated. These experimental results support recording material for volume holographic applications in extended red spectral range.

致謝

在博士求學期間，感謝黃華宗老師的諄諄教誨與關懷及勉勵，在老師的教導中習得了許多待人處事的道理，並讓學生在課業及研究生活上受益良多，使本論文順利完成，再此敬上萬分的謝意。研究期間特別感謝電物系林烜輝老師與光電所許根玉老師、林俊華學長及蕭義男博士在雷射量測與分析上提供的幫助與協助，使得研究工作得以順利進行，也感謝系辦余蕙馨小姐在行政事務上的熱心協助。感謝光電高分子實驗室中的伙伴：曾國倫學長、何美嬋、蔡宗哲、羅登元、黃奕嘉、林志謙，熱心協助與關心，讓我在求學生活中留下難忘的回憶。

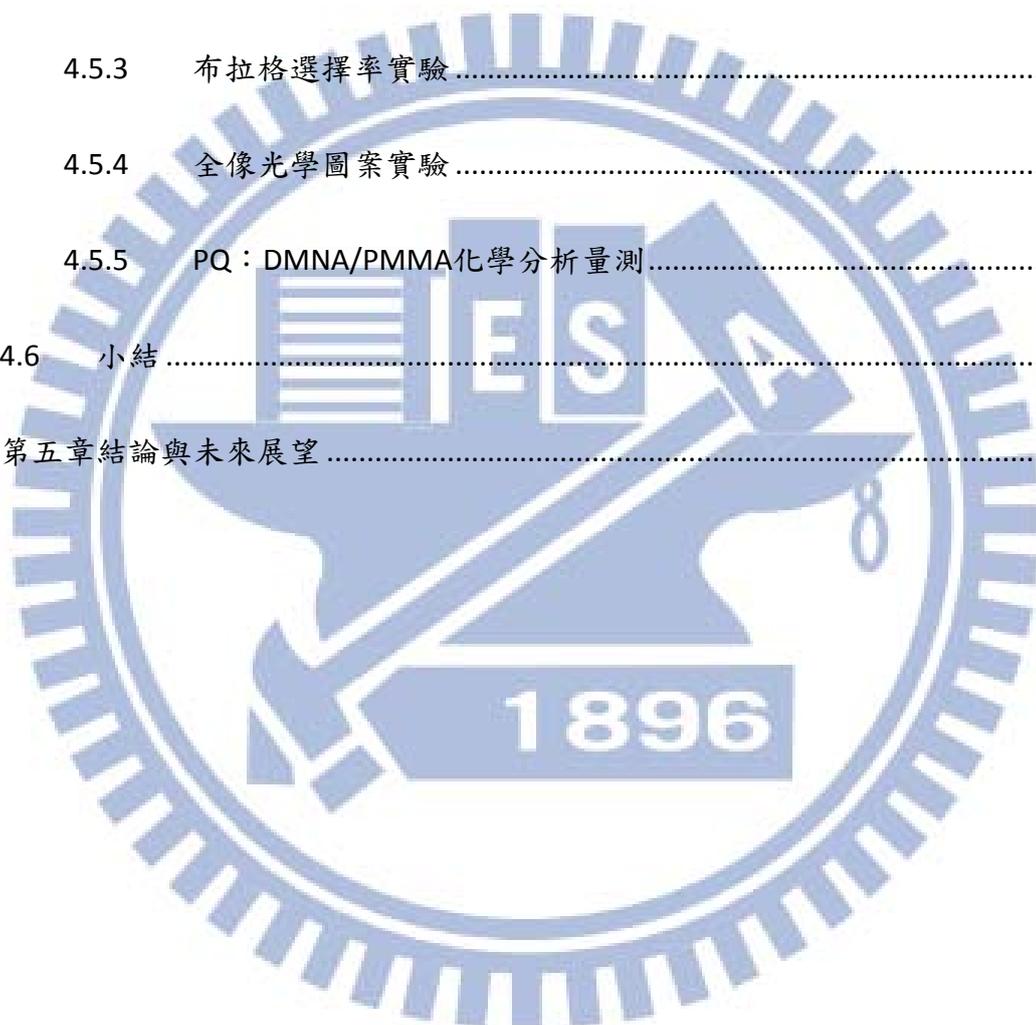
最後謹以此論文獻給我最愛的上帝（感謝主的恩典才能畢業）、父母親及家人們的支持跟鼓勵、教會的弟兄姊妹代禱及扶持與所有關心我的親友們（Tiffany Chen 與黃銘忠在我無數通宵做實驗日子的陪伴），感謝你們大家。

目錄

| | | |
|-------|------------------------------------------------------|----|
| 1 | 第一章 緒論 | 1 |
| 1.1 | 前言 | 1 |
| 1.2 | 全像儲存與多工原理 | 2 |
| 1.2.1 | 全像術簡介 | 3 |
| 1.2.2 | 多重儲存技術 - 體積全像術 | 4 |
| 1.2.3 | 數位資料儲存與重建技術 | 5 |
| 1.2.4 | 體積全像的發展 | 6 |
| 1.3 | 全像資訊儲存特性分析 | 7 |
| 1.4 | 體積全像記錄材料 | 10 |
| 1.5 | 章結內容簡介與摘要 | 12 |
| 2 | 第二章 文獻回顧 | 14 |
| 2.1 | 光聚合系統 (photopolymerizable system) | 15 |
| 2.2 | 光交鏈系統 (photocrosslinkable system) | 18 |
| 2.3 | 高分子摻雜系統 (Doped polymer systems) | 20 |
| 2.4 | 其他系統 | 24 |
| 3 | 第三章 混摻鏽系有機金屬化合物於PQ/Poly(HEMA-co-MMA)感光高分子之體積全像儲存特性研究 | 30 |

| | | |
|-------|-------------------------------------------|----|
| 3.1 | 前言 | 30 |
| 3.2 | 實驗部分 | 32 |
| 3.2.1 | 材料組成 | 32 |
| 3.2.2 | 全像材料之製備 | 33 |
| 3.2.3 | 全像量測 | 34 |
| 3.2.4 | 材料化學量測 | 35 |
| 3.3 | 結果跟討論 | 36 |
| 3.3.1 | 光學性質量測 | 36 |
| 3.3.2 | 全像記錄量測 | 37 |
| 3.3.3 | 感光高分子之化學特性分析 | 41 |
| 3.4 | 小結 | 49 |
| 4 | 第四章混摻非線性光學有機分子於PQ/PMMA感光高分子之全像儲存特性研究 | 50 |
| 4.1 | 前言 - 非線性光學材料的發展 | 50 |
| 4.2 | 二階非線性光學效應產生的原理 | 52 |
| 4.3 | 雙波長記錄發展與記錄原理 | 53 |
| 4.4 | 實驗部分 | 59 |
| 4.4.1 | 材料組成與樣品製備 | 59 |
| 4.4.2 | 全像記錄實驗方法 | 61 |

| | | |
|-------|--------------------------|----|
| 4.4.3 | 材料化學量測 | 62 |
| 4.5 | 實驗結果 | 62 |
| 4.5.1 | 光學性質量測 | 62 |
| 4.5.2 | 全像記錄量測 | 65 |
| 4.5.3 | 布拉格選擇率實驗 | 67 |
| 4.5.4 | 全像光學圖案實驗 | 68 |
| 4.5.5 | PQ：DMNA/PMMA化學分析量測 | 69 |
| 4.6 | 小結 | 73 |
| 5 | 第五章結論與未來展望 | 75 |



圖目錄

| | |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 1-1 各種資料擷取技術的資料堆疊密度比較..... | 2 |
| 圖 1-2 全像術的記錄和重建圖示..... | 4 |
| 圖 1-3 體積全像儲存示意圖..... | 6 |
| 圖 2-1 全像感光高分子材料的分類..... | 15 |
| 圖 2-2 感光材料曝光形成光柵示意圖(a)尚未記錄前的感光高分子(b)記錄時感光高分子的運動(c)全像片上對應的光強度分佈..... | 16 |
| 圖 2-3 金屬離子摻雜高分子系統記錄機制示意圖..... | 20 |
| 圖 2-4 偶氮分子的tran-cis光學異構化結構轉換示意..... | 22 |
| 圖 2-5 Spirooxazine的光致變色異構化結構變換示意圖..... | 22 |
| 圖 2-6 含偶氮感光分子與液晶分子於側鏈的高分子系統結構轉換示意圖... | 23 |
| 圖 2-7 Bacteriorhodopsin照光結構轉換示意圖..... | 24 |
| 圖 2-8 光譜燒孔式材料相關染料分子結構與記錄系統示意圖..... | 28 |
| 圖 3-1 所有化合物的化學結構..... | 33 |
| 圖 3-2 全像記錄的光學架構示意圖..... | 35 |
| 圖 3-3 各種不同的鏽系有機金屬混摻至PQ感光高分子的UV-Vis吸收光譜圖.. | 37 |
| 圖 3-4 各種不同的鏽系有機金屬混摻至PQ感光高分子的繞射效率對曝光能量的關係圖..... | 38 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 3-5 各種不同的鑼系有機金屬混摻至PQ感光高分子的光柵累積強度動態 曲線 | 40 |
| 圖 3-6 菲醌(Phenanthrenequinone)與烯烴分子鍵結的四種化學途徑紫外-可見 光圖譜 | 42 |
| 圖 3-7 未曝光之 (a) PQ/HEMA-co-MMA (b) Lu (ac) ₃ /HEMA-co-MMA與已曝 光之 (c) PQ/Lu (ac) ₃ /HEMA-co-MMA FT-IR圖 | 43 |
| 圖 3-8 未曝光之 (a) Lu (ac) ₃ (b) PQ+Lu (ac) ₃ /poly(HEMA-co-MMA) (c) 已曝光PQ+Lu (ac) ₃ /poly(HEMA-co-MMA) Lu 4f之XPS能階圖 | 46 |
| 圖 3-9 菲醌(Phenanthrenequinone)與lutetium(III) acetate hydrate [Lu(ac) ₃]在poly (HEMA-co-MMA) 的化學反應途徑..... | 47 |
| 圖 3-10 PQ + Lu(ac) ₃ 感光高分子曝光前後的UV-Vis吸收光譜圖 | 48 |
| 圖 4-1 非線性光學有機分子之π電子共軛系統示意圖 | 52 |
| 圖 4-2 二倍頻現象..... | 53 |
| 圖 4-3 雙波長全像記錄光學架構示意圖 | 54 |
| 圖 4-4 雙光子激發的典型兩種能階 (a) 三能階系統 (a) 四能階系統..... | 57 |
| 圖 4-5 PQ : DMNA/PMMA感光高分子組成的化學結構式 | 60 |
| 圖 4-6 單波長全像記錄與雙波長記錄光學架構圖(M: 鏡子, Sh: 電子快門, λ/2 : 半波片, Detector : 矽基底光偵測器, PBS : 偏極化分光鏡)..... | 62 |

| | | |
|--------|------------------------------------------------|----|
| 圖 4-7 | PQ/MMA與DMNA/MMA在MMA單體的UV-Vis吸收圖 | 64 |
| 圖 4-8 | PQ/PMMA樣品和PQ:DMNA/PMMA曝光前後的UV-VIS圖 | 65 |
| 圖 4-9 | PQ:DMNA/PMMA和PQ/PMMA感光高分子之繞射效率 | 67 |
| 圖 4-10 | 在有無光開光源曝照下，紅光繞射效率對曝光時間的動態變化圖 ... | 67 |
| 圖 4-11 | 波長 647nm記錄全像之布拉格選擇率圖形 | 68 |
| 圖 4-12 | 全像圖案儲存記錄實驗裝置圖 | 69 |
| 圖 4-13 | 全像光學圖案記錄實驗(a)原始影像(b)重建影像 | 70 |
| 圖 4-14 | PQ:DMNA/PMMA樣品未曝照質譜圖 | 71 |
| 圖 4-15 | PQ:DMNA/PMMA樣品使用 647nm雷射曝光質譜圖 | 71 |
| 圖 4-16 | PQ:DMNA/PMMA樣品使用 532nm雷射曝光的質譜圖 | 72 |
| 圖 4-17 | PQ:DMNA/PMMA樣品子N 1s 之XPS能譜圖 (a) 未曝光 (b)已曝光 ... | 74 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 表 1-1 PQ/PMMA與部分商業化有機全像記錄材料之特性比較..... | 13 |
| 表 2-1 光聚合系統材料..... | 18 |
| 表 2-2 光交鏈系統材料..... | 20 |
| 表 2-3 高分子摻雜系統..... | 24 |
| 表 3-1 混鑄系有機金屬混摻至PQ感光高分子之材料特性參數： $M\#$ 、 E_g 與敏感度 S | 41 |
| 表 3-2 混摻鑄系有機金屬/PQ感光高分子曝光前後的電子能隙..... | 48 |



第一章 緒論

1.1 前言

隨著科技的進步，資訊儲存容量與傳輸速度的需求與日增加，能記錄大量資料且可保存長時間的記錄方法也日益迫切，使得光儲存的研究倍受重視。1983 年，飛利浦與新力公司合作成功地開發光碟片(Compact Disk)，使資料的需求進入加速階段。到了 1990 年代，容量至少為光碟片 7.5 倍大的 DVD(Digital Video Disc)光碟片問世，開啟了高資料儲存容量需求的高成長性。近年來，隨之孕育出的藍光技術，也將藍光碟片(Blu-ray Disk)推出市面，其單層儲存容量約為 25GB。雖然提升讀取頭的透鏡數值孔徑(Numerical aperture)，與發展短波長記錄光源可以增加碟片的資料儲存密度，但是記錄光點尺寸始終受到「光波繞射極限」的限制。所以，光學儲存的發展重心也逐漸投入近場光學領域(每一位元的記錄光點比 CD/DVD 小的十倍)，使用更短的記錄波長與儲存密度愈高的記錄媒介也成為研究的重點。再者，機械式馬達的轉速限制讓 CD/DVD-ROM 等讀取設備的資料傳輸速率侷限於 8MB/sec，跟其他非光學得資料傳輸介面如 HD(Hard Disk Drive)、USB(Universal Serial Bus)或是 IEEE1394 等相比都略嫌不足。

如上所述，傳統的光學儲存方法是把資料儲存於媒介表面，大幅降低了整體材料的空間利用程度，且資料讀取的系統是建立在逐點掃渺方式之下，也限制了傳輸速率的進步。由於此種限制，科學家們力求創新以突破傳統儲存的框架，發展一種嶄新的光學方法來記錄資料，關鍵技術就在於「全像術」。

市售 Blu-ray Disc 厚度約為 1.2mm，其記錄層只占碟片厚度的百分之一，大約有 99.99%的碟片空間並未運用於記錄。全像術突破了傳統光學只能在二維空間上記錄的限制，將整個記錄媒體加以利用，不同於單一資料位元記錄的儲存技術，它可以實現將數百萬位元的資料同時加以讀取或是記錄，使得資料傳輸率大幅增加，比現今最快的 DVD 撥放器快上 30 倍。從圖 1-1 可以明顯的看出，全像記錄所能儲存的資料容量遠大於現今市場的記錄媒體[1]。因此，結合高資源儲存密度、快速的傳輸率、良好的穩定性與低成本的記錄材料製作，使得全像記錄成為下一世代最受注目的儲存技術。

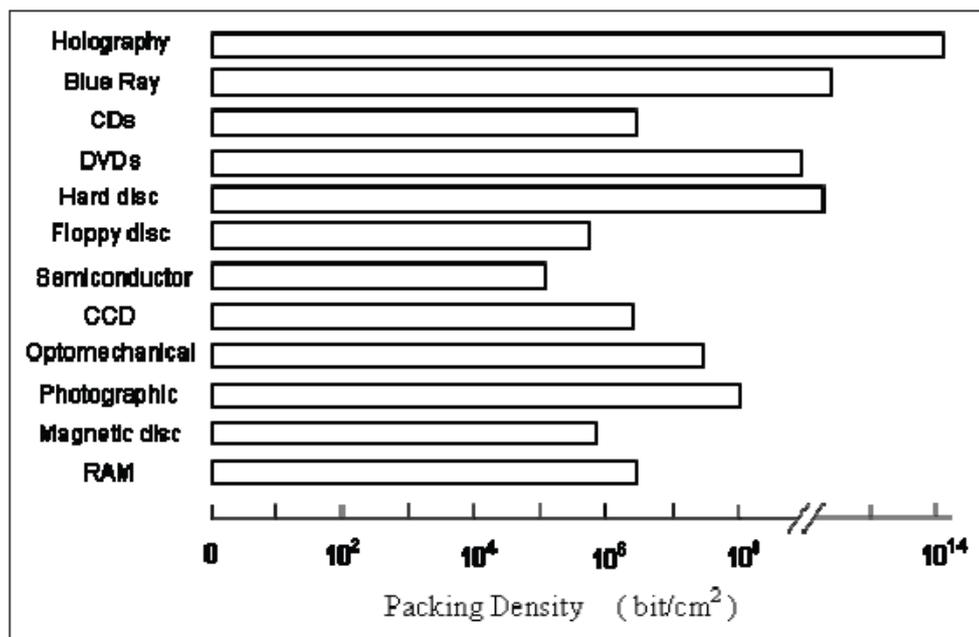


圖 1-1 各種資料擷取技術的資料堆疊密度比較

1.2 全像儲存與多工原理

全像資訊儲存因為儲存容量大與資訊存取速度快的明顯優勢，已經被考慮為下一

世紀的資訊儲存技術。若使用適當的多工設計，數千張的光學資料頁面可以被疊置，並且記錄儲存在記錄材料的單一位置上，被儲存的資訊可以快速以整頁的形式讀出。全像資訊儲存系統的高儲存容量、快速資訊讀取速度、影像品質佳和誤碼率低已經被提出和證實[2-5]

1.2.1 全像術簡介

1947年，Denis Gabor 在改善電子顯微鏡解析度時，他發明了全像術(Holography)，為日後光資訊的儲存與處理開啟了新方向。然而，在當時因為光源及光學元件的限制，全像術僅只於原理性的學術探討，其應用停滯了十多年之久。然而，Leith和Upatniks 在1962年，發明以非同軸的參考光及物體光來拍攝離軸式(off-axis)全像，Mamer也發明了高同調性雷射光源做為可用得激發光源，這兩樣新技術帶給當時全像術領域新的刺激，全像術的應用得以再次復甦。在同一時期，任職於拍立得公司的P.J. Van Heerde[6]提出，若以3D干涉來取代傳統的二維式光學儲存方法，可以大幅度提高固態記錄媒介儲存容量，當時估算儲存密度為 V/λ^3 ，這賦予了全像術一個全新的發展方向。1969年Kogelnik[7]更集其大成，發表了著名的「耦合波方程式」來分析體積厚全像，奠定了全像術應用在光資訊儲存上的基礎。從此，這種透過全像技術來建立高密度、高速度的資訊儲存系統，似乎在光學資訊儲存領域中衝擊著全世界科學家的思考方向。

全像術是利用同調光的干涉特性，將光源的振幅跟相位同時記錄在全像底片中。一般而言，單一的雷射光所輸出的光源會被分成兩道光束，即物體光跟參考光。其中物

體光挾帶著訊息，而參考光被設計得以重現訊息。這兩道同調光束相交所行程的干涉圖案（光強度變化之亮暗圖紋）則會被全像底片記錄下來。從圖 1-2 到這種全像儲存的配置。

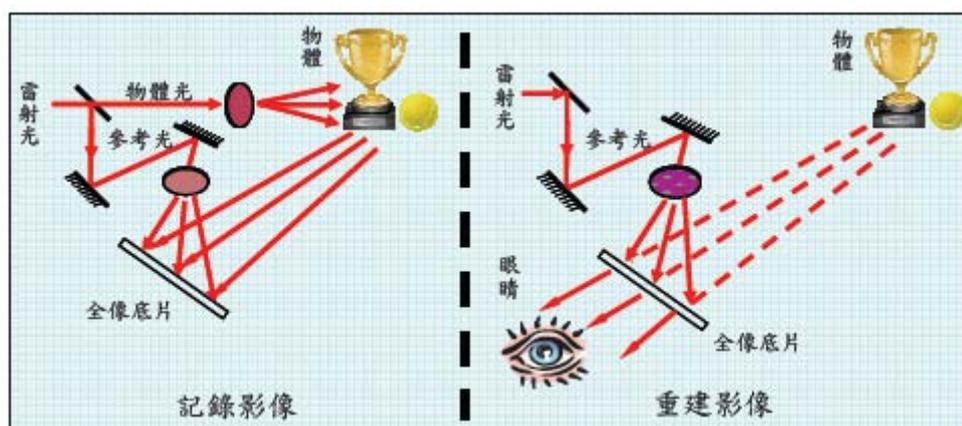


圖 1-2 全像術的記錄和重建圖示

利用干涉方法儲存資訊的特色是：當記錄後的全像底片經由讀取光源照射時，訊號光會被「重建」，這是一種可以重現光波波前（wavefront reconstruction）的技術；記錄的資訊（干涉亮暗紋）分佈在記錄媒介整個體積中，若材料有部分刮損，仍可以重建出資訊。若訊號光是由立體物體反射而產生，則讀取光源經過底片所繞射出來的光束，會在底片後方產生物體的虛像，因為物體光波波前完全地被重建出來，所以讓人眼感受底片後面為一立體物體，若全像被記錄在薄材料中，讀取光源可以與記錄時的參考光角度不同，依然可以重建影像[8]。

1.2.2 多重儲存技術 - 體積全像術

當全像記錄材料的厚度增加，全像片的繞射效率就會與讀取光和原參考光的相似

性（或相位失配量）相關。讀取的光源波長、角度或是相位的微小變化，就足以使材料的繞射的影像消失。在重建的過程中，讀取光對這些微小變化的敏感程度，幾乎隨著材料的厚度而線性增加，這個現象也就是厚體積全像得布拉格選擇率（Bragg Selectivity）。所以，使用厚儲存材料，我們可以利用這種角度或波長讀取敏感特性，在一個曝光點上來儲存多重影像以增加儲存密度。

以角度多工儲存的全像為例，在儲存的時候，我們以不同的角度來儲存不同的資料頁，相鄰的兩頁資料其角度變化量必須滿足上述的嚴格布拉格條件，使的第一張全像的重建有效的消失，而新的入射角與新的物體光被用來儲存第二張影像。那麼在重建資料時，這兩張全像可以經由改變讀取光的角度往前或是往後而各自被讀出。對於 2cm 厚度的材料，布拉格角度的選擇度只有 0.0015 度。所以在可容許範圍得參考光旋轉角度內（一般為 20-30 度），得以儲存好幾千張圖像。到目前為止，儲存在單一位置得全像張數已到達一萬張以上[9]。

1.2.3 數位資料儲存與重建技術

從目前的記憶體及週邊器件發展的趨勢來看，一個記憶元件若要能實際與週邊器件配合，資料數位化是必須的步驟。如此，我們在描述全像儲存資料數位化的技術，要使用體積全像來當作儲存技術，欲儲存數位資訊必須放入物體光上，來進行記錄的動作，讀取時經由重建物體光來重現影像。系統輸入的元件稱為空間光調制器或 SLM(spatial light modulator)，它的結構為一平面得陣列形式，具有數百萬個像素。每一

個像素為一獨立的光學開關，可以用來設定讓光通過或被阻隔，所以我們可以用此元件來產生 0 與 1 的數位資料。最簡單的方法就是直接將待儲存的數位資料直接以電信信號控制顯示在 SLM 上，亮代表 1，暗代表 0。而輸出的元件為一偵測像素的類似陣列，例如 CCD(光電耦合元件，charge-coupled device)或 CMOS 像素陣列，輸出器件上的每一點分別經由一組光學系統成像，使其對應到 SLM 每一點像素上，如圖 1-3 所示。

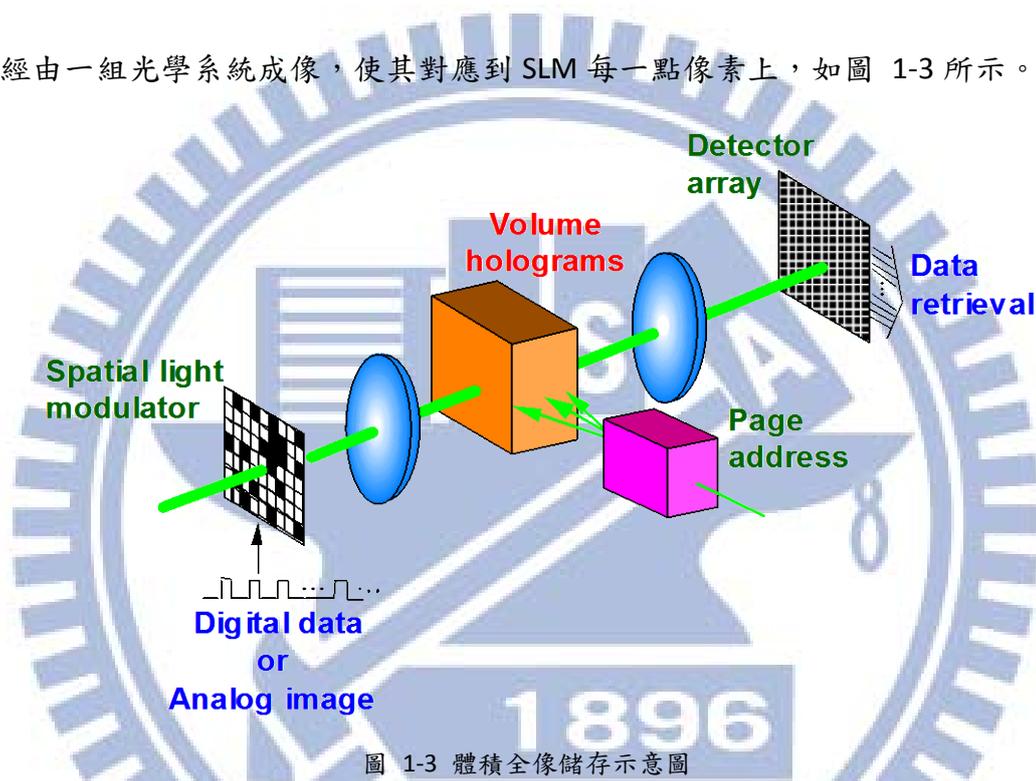


圖 1-3 體積全像儲存示意圖

全像可以在輸入像素陣列與輸出像素陣列間的成像路徑上的任一位置成像。為了使儲存密度最大，全像通常被記錄在物體光達到緊密聚焦的地方（或些許離焦位置）。當參考光重建全像時，物體光仍沿著原來的成像路徑到達 CCD 攝影機，並能平行的輸出且轉換成數位訊息。當每一個偵測的像素與 SLM 上的像素匹配時，儲存容量和讀取速度得以最佳化，但這必須經過非常小心的對光及高解析的光學系統來達成。

1.2.4 體積全像的發展

全像資訊儲存系統是由很多構件組合而成的巨大機構，主要包含雷射光源、成像光學系統、光機整合、光電介面（輸入/輸出）與儲存媒介.....等，其中重要的核心構件是：輸入元件---空間光調製器（SLM）、輸出元件---二維偵測器陣列（2D detector array）、與儲存媒介---體積全像記錄材料。上述前兩者屬於光電介面中掌管資訊進出的元件，隨著近年來光電子技術快速的發展，液晶顯示元件（LCD）、微型反射鏡元件（DMD）與光電耦合元件（CCD）有長足的進步，能提供在每個畫面百萬畫素以上的顯示能力與偵測能力，且影像品質與均勻度也符合全像記錄的要求，若以一個畫素顯示一個電腦資訊的位元，這些原件配合適當的光學系統，讓平行存取百萬位元的方法不再是夢想；相比較之下，體積全像記錄的材料發展就略嫌不足，雖然各種全像應用所要求的材料特性不盡相同，但理想的記錄媒介應該具有高感光性（微秒）、感光波長範圍大（~近紅外光）、高光學品質、製程簡單、可量產且可重覆讀寫.....等特性。到目前為止，並無同時滿足這些需求之完美的材料，正如光折變晶體雖具有不錯的光折變響應（~鋰酸鈦晶體），其缺點為光敏感度較小（毫米~秒）及儲存資料需要定影（fixing）的問題。而感光聚合高分子（photopolymer）則具有較高的光敏感度和動態範圍，但其散射效應較高，以及劇烈的化學反應所帶來的材料體積收縮（shrinkage），而影響到可實際應用的厚度（數百微米以下），尋找新的儲存材料是目前最迫切的課題。

1.3 全像資訊儲存特性分析

良好的體積全像記錄材料必須有下列的特性：曝光時的高敏感性（減少記錄或反

應時間)、動態儲存範圍大(繞射效率增加、單位面積可儲存的影像張數增加)、具有良好的光學品質(散射的雜訊低)。

材料敏感度與材料在曝光時的記錄速度有關係：全像儲存系統中，高敏感度的材料可以使用體積較小、輸出功率較低的雷射(數十至數百毫瓦)來記錄全像，並且可縮短記錄的曝光時間，使全像的記錄速度跟干涉圖像品質提高。所以高敏感度材料是實現微型化之高速資訊儲存系統的關鍵。

材料敏感度 (Material Sensitivity, S , 單位: cm^2/J)

在全像材料中有數種方法來定義材料的敏感度，但是背後蘊含的基本意義都很類似，其物理意義為：在某個希望到達的繞射效率(折射率變化)底下，所需要的曝光能量。若針對全像資訊儲存系統，敏感度則被定義為一張全像的繞射效率平方根除以所需的總曝光能量。而繞射效率的平方根被定義為此張全像的光柵強度 (grating strength)。若繞射效率不高的情況下，可近似為記錄此張全像所造成的折射率變化 Δn 。

動態儲存範圍 (Dynamic range, $M \#$)

動態儲存範圍是用來描述材料在全像記錄時，曝光可以造成總折射率的變化。若使用一次性寫入材料做全像記錄，將數百張全像重疊記錄在材料的同一位置，直到感光高分子消耗殆盡不再進行光化學反應。事實上，此情況下記錄的每一張全像一起分享了此記錄區域的可用折射率變化。若每張全像的繞射效率都是固定的，材料的動態範圍越大，意味越多張全像可以被記錄在材料同一位置上，動態範圍的數學表示方法為

$$M\# = \sum_{i=1}^n \sqrt{\eta_i} \quad (1-1)$$

$M\#$ 代表總記錄全像的光柵強度累加， η_i 代表每一張全像的繞射效率， N 代表可記錄的總張數。然而，每一張記錄的全像，其繞射效率最小數值取決於輸出光偵測器陣列敏感度和記錄光束的雷射功率。故此數值是經過設計的，若太小則會比CCD的熱擾訊號低，過大則是浪費材料的容量。若CCD敏感度為 10^4 電子/像素且光電轉換效率 100%，以 20mW 的記錄光功率來看，則此全像儲存系統對 η_i 數值的最小要求，至少要在 10^{-4} 等級左右。所以，材料的動態儲存範圍越大表示可以記錄的總張數 N 更多，在全像系統有最小的全像繞射效率要求之下，隨之變大的 $M\#$ 值意味著有較高的資料儲存密度，是評估材料動態儲存範圍的一個重要系統的參數[10]。

上述的兩種參數可經由設計實驗而得到，其方法為在材料的同一個位置中，以多工的方法記錄許多個平面波全像，直到感光高分子完全被消耗而不能記錄為止。記錄完畢過後，量測每一張被重建出來的全像之繞射效率數值，並且對其平方根累加數值和總曝光能量做圖，可繪出累加光柵強度對於總曝光能量的動態曲線，其數學函數可寫成：

$$C(E) = \sum_{i=1}^n \sqrt{\eta_i}$$

其中 E 代表總曝光能量、 n 代表在曝光能量 E 下已經記錄的全像張數。此動態曲線描繪全像多工記錄時，光柵強度的建立過程。當 n 接近 N 時，代表材料已經消耗至無法記錄任何全像，此時 C 趨近於飽和狀態，此飽和數值就是所謂的 $M\#$ 。另一方面，根據上述的定義，材料敏感度 S 是一張全像的累積光柵強度除以其所需的曝光能量，其數學表示

方法為：

$$S = \frac{\Delta C(E)}{\Delta E} \Big|_{\text{one-hologram}}$$

$\Delta C(E)$ 代表一張全像在 ΔE 曝光能量下的累積光柵強度。對於一次性寫入感光高分子，若在其中某一位置的體積內記錄很多全像，記錄時的累加能量 E ，通常呈現非線性函數關係。為了不失一般性，我們只考慮未曝光得新鮮材料，或是只有經過少次曝照的材料，對其進行全像多工儲存實驗，並且依照上式計算材料的敏感度。

可靠度 (Reliability)

可靠度這個名詞在光學儲存上有許多面向的解釋，可以指的是碟片保存期限、溫度穩定性.....等。對於體積全像資訊儲存，碟片良好的尺度穩定性是對記錄材料最嚴謹的要求。全像記錄時，光化學反應引發的材料收縮會導致重建全像時的布拉格條件不匹配，使得記錄完畢的資訊則無法正確被讀出。此收縮效應對應於重建資訊的破壞，隨著材料越厚而更趨嚴重。從材料實用性觀點來看，我們希望厚度在公分至公釐等級的樣品，在曝光的影響下仍可正確地重見光學影像，因此我們設計一種實驗方法來估算材料的光致收縮效應，在厚材料中記錄一個體積全像光學圖案，然後檢驗重建全像後的影像品質。

1.4 體積全像記錄材料

高動態範圍、高光敏感度、低曝光收縮、光學平整度、低散射、環境（熱）穩定度和製程容易.....等特性，都是成為一個良好全像記錄材料的必要條件。材料若有較大

的動態範圍與公釐等級的厚度，可提高資料儲存的密度，而大的動態範圍與光敏感度，可提生記錄與讀取的速度（~microseconds）。在實際的全像儲存應用中，材料良好的光學平坦度與低散射是一個關鍵議題，這可以降低記錄或是重建影像中的錯誤率；另外在記錄前後的曝光體積收縮變化要小，減少重建時布拉格角的不匹配，讓記錄資訊頁面可以完整重建出來。再者，材料組成的化學穩定也決定了材料保值期（shelf-life）和資料保存的長時間穩定性。其他諸如較寬的光敏感範圍、高空間解析度、光閘選擇性記錄、可大量製備良好的光學品質樣品與低成本等特性，則能增進應用與製做層面的使用與可行性。

事實上，次世代光學儲存技術的具體目標是至少達到 1TB/disc 的儲存容量和 1Gbps 的寫入速度。所以全像材料需要某些評估參數，以判別它是否可達到如此的高的資訊儲存容量和記錄速度，而這些材料參數的估算與全像儲存的系統參數有觀，如雷射功率、幾錄光點大小、輸入頁面像素（SLM）和 CCD 敏感度。在實際狀況下，若考慮一輸出功率為 200mW 的雷射光源，在經過光學系統後剩下 20mW 的能量（記錄平面上），且記錄光點為 5mm^2 ，資料輸入頁面為百萬像素的 SLM 元件（1Mbit/page），偵測繞射光的是敏感度為 $10^4\text{electron/pixel}$ 的 CCD 元件（假設光電轉換效率 100%）。有了這些系統參數，我們初步推估單張全像最少的曝光能量和繞射效率必須是 0.4mJ/cm^2 和 1.6×10^{-4} ，若將評估材料儲存容量和記錄速度的參數定義為：動態範圍（M#）= 單張全像造成折射率變化 \times 全像數目；敏感度（S）= 單張全像造成的折射率變化 / 所需曝光能量。則理想的全像材

料M#和S數值至少要達到 $20\text{cm}^2/\text{J}$ 與 $32\text{cm}^2/\text{J}$ ，才有可能使光學碟片承載 1TB的儲存容量與 1Gbps的寫入速度，因此M#與S為評估全像材料適用與否的兩大重要材料參數。此處我們也列出論文中研製的PQ/PMMA感光高分子樣品，與部分商業化有機全像記錄材料的記錄特性相比較。如表 1-1 所示。從表中可以看出，各種的樣品具有不同的記錄特性，而我們所製備的樣品其特點在於具有高厚度且非常小的收縮量，但與其他材料相比較，也明顯看得出來同樣厚度下較小的動態範圍與較低的敏感度，這也將是我們製力於改進的目標。

1.5 章結內容簡介與摘要

此章節除了闡述全像術的發展與潛力，以及其所面臨到的瓶頸。也帶出了實現體積全像的關鍵問題 - 適當的儲存媒介。在本論文的研究，我們以體積全像儲存材料為研究的主軸，在既有的基礎上進行相關的全像儲存特性探討。

第二章：主要介紹從文獻所提到的，不同種類全像有機感光高分子材料的種類和其記錄原理進行相關資料介紹。

第三章：探討混摻鏽系有機金屬化合物於 PQ/Poly(HEMA-co-MMA)感光高分子的全像儲存特徵，如材料的敏感度、動態範圍，與鏽系有機金屬化合物於全像記錄時的記錄反應機制。

第四章：非線性光學有機分子混摻於 PMMA 感光高分子的全像儲存記錄探討

第五章：對本論文的研究進行總結與未來的發展。

表 1-1 PQ/PMMA 與部分商業化有機全像記錄材料之特性比較

| Material | Thickness (mm) | M# | Sensitivity (cm ² /J) | $\Delta n, \max$ | Λ, nm | Shrinkage |
|----------------------------|-------------------|-------|-------------------------------------|--------------------|----------------------|-----------|
| Polarold CROP | 0.2~0.5 | 7~15 | 500~5000 | 5×10^{-3} | 480~540 | 0.1% |
| Lucent Acrylate | 1 | 40 | <500 | 9×10^{-3} | 500~532 | 0.35% |
| Dupont HRF-150 | 0.38 | 0.5~1 | ~4000 | 6×10^{-3} | 400~600 | 2.5%~3% |
| InPhase HDS5000 | 0.2~2 | 6_60 | 300 | - | 400~410 | <0.1% |
| NCTU PMMA/PQ | 0.5~20 | 1~45 | ~0.5 | 3×10^{-4} | 400~600 | <0.001% |

第二章 文獻回顧

在全像術發展得早期，傳統照相底鹵化銀感光乳化劑（silver halide photographic emulsion, SHPE）就被廣泛地應用在全像儲存的研究方面上，其特性已經有許多科學家做了詳細的研究跟討論。後來發現，這種記錄媒介的限制在於底片上不均勻的微粒子會造成散射雜訊（grain noise），而導致記錄圖像的訊噪比（SNR, signal-to-noise ratio）降低，而限制了圖像的品質與儲存容量，加上需要濕式製程，而限制了在全像記錄上的應用。因此，科學家們很快得放棄這種材料，並致力於尋找更好的記錄媒介（recording medium）。而在 1967 年，shankoff 和 Pennington[11]研發出用力二色性凝膠（Dichromated Gelatin, DCG）當作全像材料，然而二色性凝膠一再的被改良還是具有高的增益雜訊，環境穩定性不佳等缺點。

考量上述因素，再從全像儲存材料發展趨勢來看，光折變晶體及感光高分子是目前材料發展的兩大主流。光折變晶體的優點在於其具有較佳的光學品質，但是它的折射率變化、感光度都比不上感光高分子材料，且讀取時有抹除資訊的問題，磊晶過程也過於冗長，其製作成本也比較高。感光高分子則是近年來備受屬目的材料，感光高分子是利用光聚合、光交鏈等光所引發的化學反應，使材料產生亮區與暗區結構上的差異，進而產生折射率變化。而高分子材料的優點在於其容易製備、可塑性高、易改變組成等，可製作成碟片或是塊狀以符合不同系統的需求，這種特性使得它成為體積全像資訊儲存應用時很吸引人的材料。不過，在製作塊狀材料時，它的均勻度及散射粒子不易控制與

改善，往往使得材料的光學品質較差。

從近幾年來的文獻來看，感光高分子材料做為記錄媒介似乎是研究的趨勢，接下來會針對這一部分來做介紹。若以記錄機制來區分全像感光高分子材料，可以分為光聚合系統、光交鏈系統、摻雜式系統與其他系統，如圖 2-1 所示[12]。下面各節將詳細地逐一介紹其相關機制與研究。

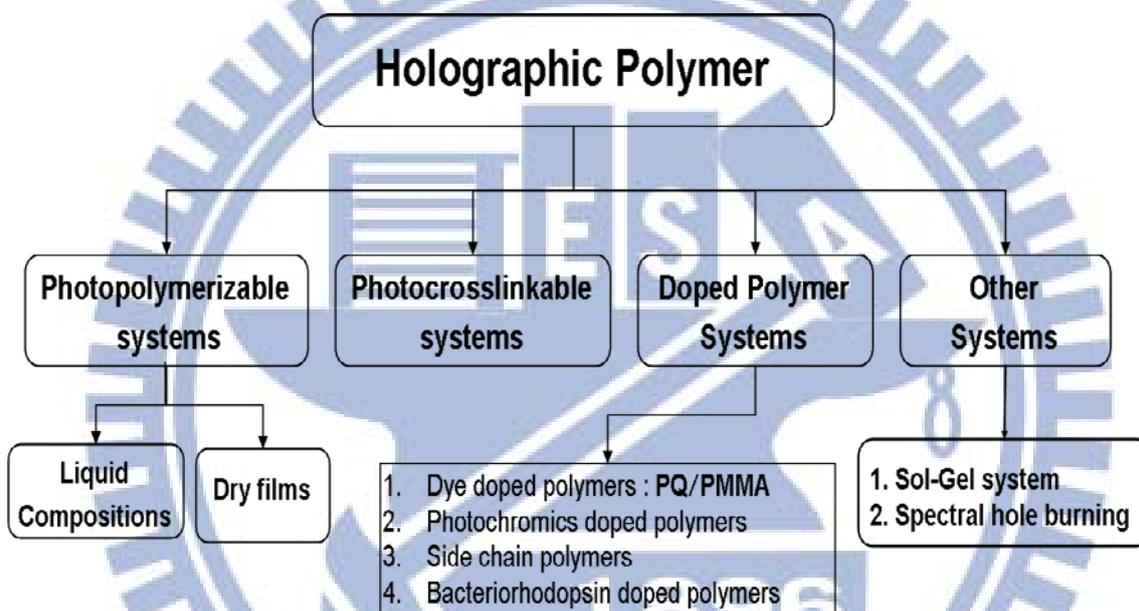


圖 2-1 全像感光高分子材料的分類

2.1 光聚合系統 (photopolymerizable system)

光聚合系統是由單體、光啟始劑、敏感劑依適當的比例混合在聚合物基材或寡聚體中購成整個系統。光起使劑在照光受激發之後產生自由基（透過已知的光裂解或是氫轉移反應），引發光聚合作用。受記錄光照射的區域，因為聚合反應而消耗單體，同時因為暗紋區未能經由光起使劑引發聚合（未受光照），產生了單體濃度的差異與擴散效應[13-14]，使聚合反應持續進行，直到最後藉由自由基的相互結合引發終止反應，也因

亮區暗區的高分子密度變化差異造成折射率隨光分佈產生了變化，記錄了相位全像。一般來說，整個系統一開始由單體，光起使劑均勻混和所構成；當曝光時，雷射光束干涉而在感光材料上形成亮暗條紋，造成了材料上有光能量強弱的分佈。亮紋區是因為受光激發誘導自由基的產生，使單體開始聚合，而暗紋區則因為沒有光化學反應產生。在亮紋區，單體大量聚合使得高分子鏈迅速增長，散佈的單體不斷得被消耗，因此使得暗紋區的單體有驅動力往亮紋區擴散。到最後，由於高分子密度或單體物質有濃度分佈，使得亮暗紋區呈現了連續式折射率差異，進而形成相位光柵結構[15-16]。相位光柵結構的形成機制如圖 2-2。

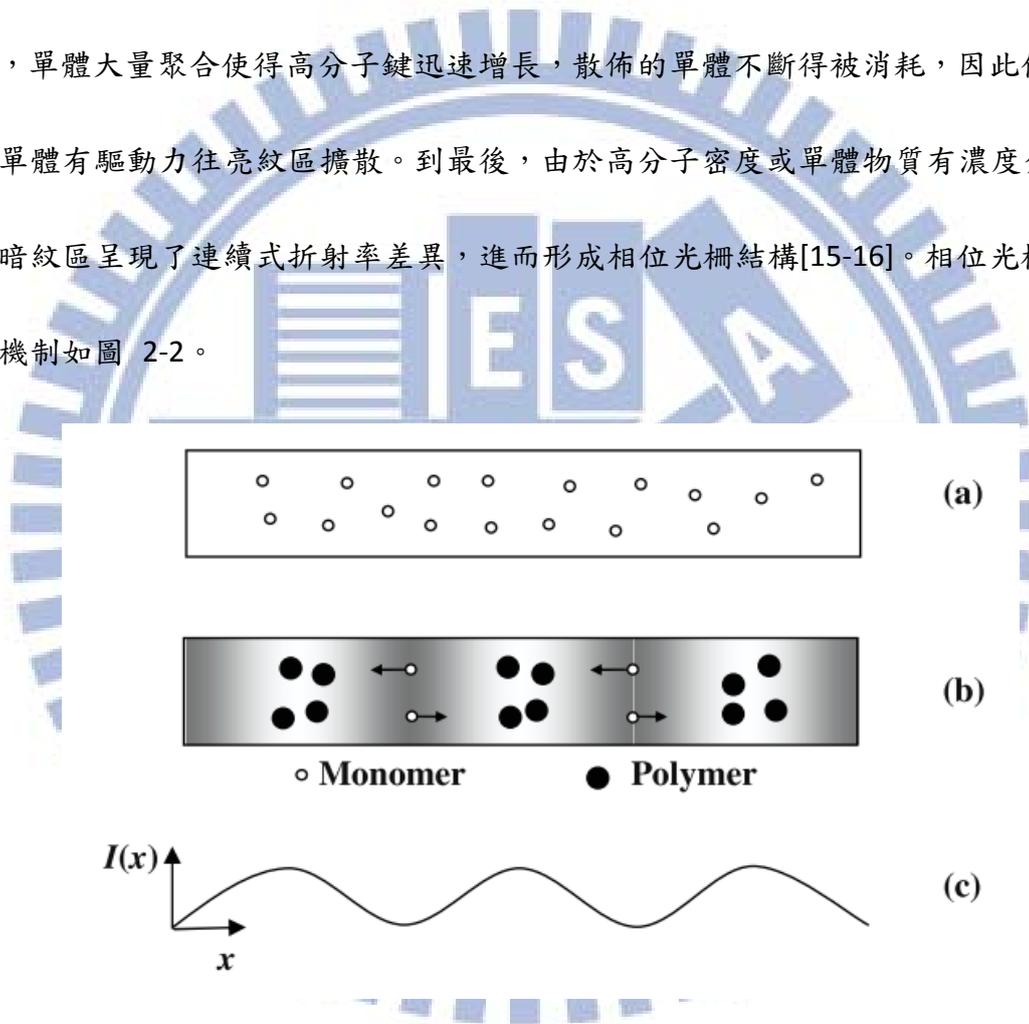


圖 2-2 感光材料曝光形成光柵示意圖(a)尚未記錄前的感光高分子(b)記錄時感光高分子的運動(c)全像片上對應的光強度分佈

另外，藉由化學合成技術調整光敏感劑的吸收光譜且加速整體反應的進行，使得聚合反應更容易發生。此系統大都運用在液態混合物或乾膜 (dry film) 中，前者的製作方式是以兩片光學玻璃把混合物夾為三明治結構，後者則是利用旋轉塗佈把所混合的黏

稠溶液(包含用來聚合的單體、光起使劑、用來當作基材的高分子與能溶解溶質的溶劑)塗佈於玻璃之上,再經由溶劑得移除之後可形成光聚合的乾式薄膜。摻混液晶光聚合系統, Wendorff[17]在 1986 年的文獻中提出了利用液晶高分子在側鏈接上偶氮官能基,並利用線性偏振的雷射來進行記錄。在 1995 年, A. Natansohn[18]和 J.Kumar[19], 利用了這一類偶氮高分子加以記錄全像表面光柵(surface relief grating), 開啟了相關材料的研究。而在材料中加入液晶高分子形成所謂的 H-PDLC(Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystal), 是利用光聚合造成濃度差與擴散效應使折射率增加, 加上可以利用不同結構的液晶分子的設計, 形成具有可調控式的光柵[20-22]。

表 2-1 所列出的為一些代表性的例子。其中以 acrylate 單體的系統為最大宗, 在過去較著名的商業化記錄材料有 Du Pont 感光高分子, Omnidex (杜邦子公司) 的 HRF-150 和 Polaroid 的 DMP-128 感光高分子[23-26], 其他常用的單體系統還有 Methyl methacrylate、Acrylamide[27]...等。然而, 感光聚合高分子的缺點在於: 材料在照光時, 其基本組成的單體會加入聚合反應, 待反應完畢後會造成材料體積很大的收縮效應, 被影響的記錄全像使得全像資訊無法有效重建。

摻混液晶光聚合系統, Wendorff[17]在 1986 年的文獻中提出了利用液晶高分子在側鏈接上偶氮官能基, 並利用線性偏振的雷射來進行記錄。在 1995 年, A. Natansohn[28]和 J.Kumar[29], 利用了這一類偶氮高分子加以記錄全像表面光柵(surface relief grating), 開啟了相關材料的研究。而在材料中加入液晶高分子形成所謂的 H-PDLC (Holographic

Polymer Dispersed Liquid Crystal)，是利用光聚合造成濃度差與擴散效應使折射率增加，加上可以利用不同結構的液晶分子的設計，形成具有可調控式的光柵[30-33]。

表 2-1 光聚合系統材料

| Material | Thickness (μm) | Recording Wavelength | Sensitivity (J/cm^2) | Resolution (lines/cm^2) | Diffraction efficiency(%) |
|----------------------------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------|
| Liquid photopolymerizable compositions | | | | | |
| Barium and lead acrylate | 10-20 | 694 | 0.3 | 3000 | 45 |
| Multifunctional acrylate | 55 | 450-550 | 0.1-0.2 | >2500 | 80 |
| Methacrylate | 120 | 457 | 0.5-0.7 | -- | 14 |
| Photopolymerizable dry film | | | | | |
| Du Pont's photopolymer | 1.25-200 | 350-550 | 0.1-0.4 | 3000 | 88-90 |
| Du Pont's Omnidex (HRF series) | 6-78 | 450-650 | 0.01-0.1 | 6000 | 99 |
| DMP-128 | 1-30 | 442-647 | 0.005-0.03 | 5000 | 80-95 |
| Methyl Methacrylate | 2000 | 325 | 50-150 | 5000 | 70 |
| Titanocene Chloride PMMA | 500-3000 | 514 | 3.9 | -- | 100 |
| Acrylamide | 100 | 633 | 0.1 | 3000 | 80 |

2.2 光交鏈系統 (photocrosslinkable system)

光交鏈系統也購成另一類型儲存材料。異於光聚合系統，其感光劑組成多為金屬離子與染料，其作用是使基材敏感化。當以適當的雷射光源照射時，感光劑會進行光化學反應，並且導致儲存材料局部的交鏈變化；這也就是折射率調制變化（增加或減少）和相位全像形成的原因。大部分這種材料是以乾膜的方式使用，部分材料則需使用到濕式製成，較常用的有常見的二色性凝膠系統 DCG (Dichromated gelatin) 與金屬離子摻雜系統 (Metal Ion doped Polymer)，如 Poly (N-Vinyl carbazole) 和 PMMA 等。

二色性凝膠系統，自從 1968 年 Shankoff[1]首度提出利用 DCG 為全像記錄材料以來 (ammonium dichromate 為光敏感劑)，DCG 已經被廣泛加以研究與探討。在適當的溫度、相對濕度與化學環境之下，DCG 可以形成具有極小吸收與散射且透明的全像片，大的調製折射變化率 (~ 0.08)、穿透式/反射式全像繞射效率均接近 100%與極寬的空間響應 (100-5000lines/mm)，其在全像記錄應用上具有很好的表現。藉由 Solano[34,35] (使用不同的光敏感劑摻雜來延伸其光敏感區段) 或是 Capolla 與 Blyth[36-38]等團隊不同的研究 (利用引入不同種類的 amines 等供電子的化合物來縮小其曝光能量等)，DCG 的特性也被大幅的改善，並應用於全像光學元件、抬頭顯示器、光纖耦合器等等許多不同的光學應用。然而，由於其對環境的敏感性，使其所對應的全像特性，如繞射效率與訊噪比 (signal to noise ratio) 產生了顯著得下降，卻限制了在全像資訊儲存上的應用。

金屬離子摻雜系統，此系統是以 Cr (VI) 與 Fe (III) 等離子摻雜於不同的高分子系統基材為主，通常都是塗佈在玻璃上，可做為即時全像記錄用途。這一類材料也廣為應用於蝕刻板、印刷模板與影印模板的製造，Ziping 首先利用這一種二色性高分子 Dichromate poly (vinyl achol) (DCPVA) 為記錄材料，以熱處理所記錄的全像其繞射效率可到達約 32%，Manivannan 則提出了 PH 值對這一記錄材料的影響，其記錄機制涉及從高分子基材至 Cr (VI) 的電子轉移，並形成 Cr (V) 與高分子自由基，進一步的轉換成 Cr (V) 與交鏈式的高分子，局部產生的折射率變化可將相位式全像記錄下來[39]，整個記錄機制如圖 2-3 所示。

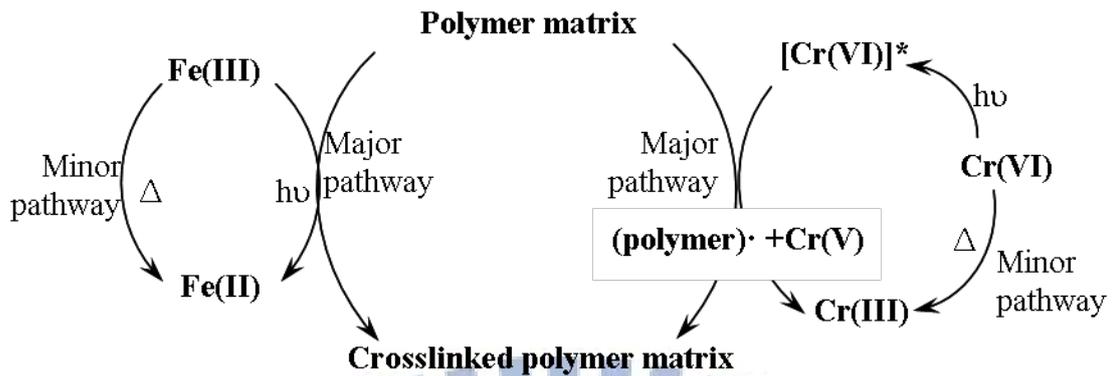


圖 2-3 金屬離子摻雜高分子系統記錄機制示意圖

不同的光敏感劑的摻雜 (DCPVA-xanthene dye (DCPVA-XD)) [40]或是不同的高分子基材的使用 (dichromated poly (acrylic acid) (DCPAA)) 等研究[41,42], 改進了其特性。在高濃度的PAA之下, 曝光能量在 $4\text{J}/\text{cm}^2$ 下到達最大繞射效率 $\sim 28.4\%$, 於DCPVA系統中添加DMF更是大幅度提昇性質 (曝光能量在 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 下到達最大繞射效率 $\sim 70\%$) 表 2-2 列有一些代表性的實例。

表 2-2 光交鏈系統材料

| Material | Thickness (μm) | Recording wavelength (nm) | Sensitivity (J/cm^2) | Resolution (lines/mm) | Diffraction efficiency (%) |
|-----------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| DCPVA | 30-60 | 488 | 0.5 | 3000 | 68 |
| DCPAA | 40-60 | 488 | 4.0 | 3000 | 28 |
| DCPAA-DMF | 40-60 | 488 | 0.2 | 3000 | 70 |
| FePVA | 60 | 488 | 17 | 3000 | 80 |
| PVCz | 1.4-7.1 | 488 | 0.05, 0.5 | >3500 | 96 |

2.3 高分子摻雜系統 (Doped polymer systems)

不同於上述的兩種系統，高分子摻合系統的製作方式為在聚合物材料中摻合某些感光材料，照光產生的反應主要是針對這些摻合分子產生作用，而聚合物基材本身並未參與作用。將這種材料依不同的摻合分子分類成下列數種系統。

A. 染料摻雜式高分子 (Dye doped polymers)

染料摻雜式高分子材料在早期被普遍使用在偏振全像 (Polarization holography) 儲存上，其特性包含有感光性高、空間頻率響應快、可洗除的繞射效率和高的 SNR，製備出可重覆使用記憶薄膜可記錄數千次的 WRE (Write/Read/Erase)，而不會有明顯的疲勞。偏振全像的用途包含：用單一空間頻率儲存多對的疊置 (superimposed) 全像、以兩個同時儲存在材料中的資訊陣列作邏輯運算、二次曝光象干涉儀和即時全像 (Real-time holography)。

1972 年 Kakichashvili[43] 首先研究光異向染料分子座於偏振全像的應用。1984 年 Todorov[44] 等人提出了 PVA (poly vinyl alcohol) 和 PMMA 中摻雜染料，可以經由染料的 tran-cis 光學異構化的作用來儲存偏振全像，發展出 Fluorescein (F) 和 orthoboric acid (OBA) (0.1 秒的反應速度)、MR (methyl orange) / PMMA 或是 MO (methyl red) / PVA (35% 繞射效率) 的材料系統，其光異向轉換完全可逆的特性，可超過 10^4 個循環仍無疲勞的現象。Azo dye doped polymer 是目前可重覆讀寫的染料摻雜高分子主流，其組成是以 PVA、PMMA、PS 等透光度佳的化學結構基材，其中分別引入類似 Disperse Red 1 (DR1) [45-47] 等具有偶氮基團的染料，圖 2-4 為此種染料的光異構化示意圖。此種材料具有即

時且可重覆讀寫的全像記錄特性、高折射率、自我洗除所記錄的全像、可以記錄多張全像與容易製造等優點，不過其光誘發雙折射效應小，需要摻雜較高的濃度的染料而會導致高吸收率，適合製做成薄全像材料。

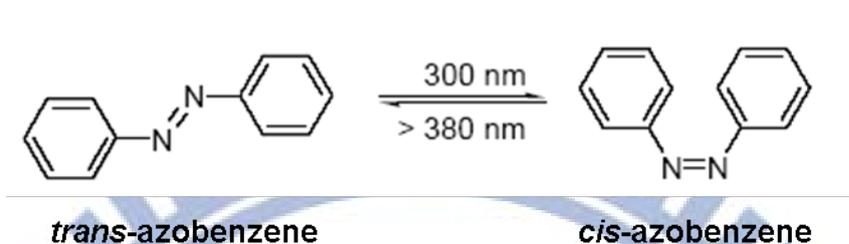


圖 2-4 偶氮分子的 tran-cis 光學異構化結構轉換示意

B. 光致色變摻合高分子 (Photochromics doped Polymers)

類似於染料摻雜式高分子，以無色的光異構化 Spirooxazine 分子摻入 PMMA 或是 PVCz[48, 49] 高分子基材薄膜中，形成具有快速記錄、高解析度與多重記錄能力的光致色變摻雜高分子材料，其機制是：當材料曝照 UV 光後，原本穩定的閉環分子會打開而形成介穩定的 merocyanine 分子，而改以適當的光源照射時，會回復到原來的穩定狀態，如圖 2-5 所示。也可以利用其熱不穩定性使其於黑暗中存放一天，也會轉回至穩定態的無色。

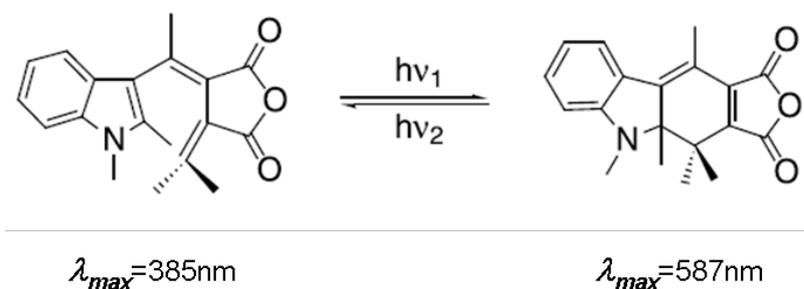


圖 2-5 Spirooxazine 的光致變色異構化結構轉換示意圖

C. 側鏈高分子 (Side chain Polymers)

由於受到飽和含量的限制，偶氮類染料分子摻雜過多會導致樣品相分離，為了解決此問題，化學家提出將它鍵結至高分子主鏈或是側鏈上。1972 年 Paik[50]首先研究了偶氮分子在高分子鏈的光異向性動力學，此種材料是利用短的 spacer 分子將偶氮類染料接到長鏈高分子的側鏈或主鏈上，形成非晶形 (amorphous) 高分子，可利用線性偏極化雷射光束造成薄膜的光學異向性來儲存光學資訊，所儲存資訊可藉由加熱薄膜到 Tg 點以上或是用偏極光整體曝照來消除，非常適合做為可逆光學儲存元件。

另外，也有人將高分子側鏈上接上液晶與偶氮感光基團的分子，此系統的染料基團之構型在玻璃物轉移溫度和透明溫度下不同；前者分子在液晶相會形成以 polydomains 為主而對於入射光產生散射，後者高分子呈現液態相而 polydomains 結構破壞使材料呈現澄清透明，整體結構如圖 2-6 所示：

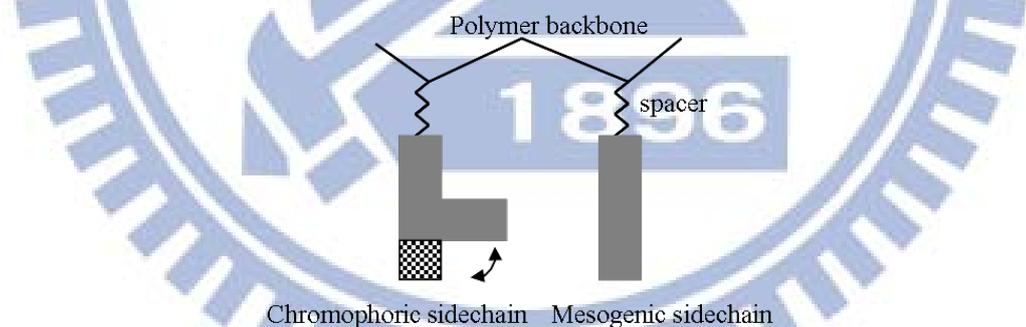


圖 2-6 含偶氮感光分子與液晶分子於側鏈的高分子系統結構轉換示意圖

D. 蛋白質分子摻合高分子 (Bacteriorhodopsin doped Polymers)

BR (Bacteriorhodopsin) 是一種光異構蛋白質，存在於嗜鹽菌 (Halobacterium halobium) 的紫色薄層中。它是由細菌在周遭氧氣含量太低無法進行氧氣循環的情況下所合成，由蛋白質與脂質以 3:1 的比例所構成。當它進行光循環 (photocycle)

反應時，以 bR (B) 和 M 為重要的光化學中間物，其結構轉換如圖 2-7 所示[51]。表

2-3 是一些重要的摻雜高分子材料的實例。

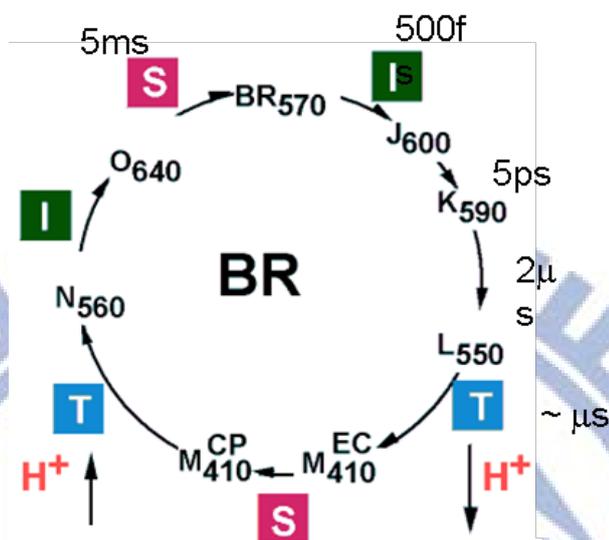


圖 2-7 Bacteriorhodopsin 照光結構轉換示意圖

表 2-3 高分子摻雜系統

| Material | Thickness (μm) | Recording wavelength (nm) | Sensitivity (J/cm^2) | Resolution (lines/mm) | Diffraction efficiency (%) |
|-------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| MO/PVA | -- | 488 | 0.6 | -- | 35.0 |
| Azo dye/PVA | 15-30 | 488 | -- | 500-4000 | 0.3 |
| Acidified MR/PVA | 30 | 488 | -- | 500-4000 | 1 |
| Azo dye/PMMA | 10 | 488 | -- | -- | 5.0 |
| Spiropyran/PVCz | 10 | 350 | 300 | -- | 10.5 |
| Azo-side chain | 0.5 | 514 | -- | 1000 | -- |
| Bacteriorhodopsin | 200-500 | 350-620 | -- | >5000 | 10 |

2.4 其他系統

A. 凝膠系統 (Sol-Gel system)

利用超短波 ($\sim 0.5\text{ps}$) 和可見光 ($\sim 602\text{nm}$) 脈衝雷射的照射而形成在 polymer-gel

複合薄膜上建立二維的永久儲存光柵，照光時主要反應為亮、暗紋內凝膠狀態的改變。

目前的研究成果如PPV/V₂O₅凝膠薄膜和PPV/silica薄膜，其建立之光柵的非零階的繞射效率總和可達48%[52]。近幾年隨著Sol-Gel系統的發展，以具有高透光且良好光學品質的Sol-Gel系統的發展，以具有高透光性且良好的光學品質的Sol-gel基材[53-54]並摻入前述acrylamide的光聚合系統或是偶氮基染料系統所製作出來的全像材料也被研究[55-57]。

B. 光化學燒孔系統 (Photochemical hole burning)

PHB (Photochemical hole burning) 是一種利用頻寬很窄的雷射當激發光源，並且把儲存介質致於超低溫之下 (<4.2K)，使照光區的光異色分子產生不同吸收波長的光化學產物，而在原來的吸收位置留下吸收頻譜上的孔洞，這也對應到資料儲存上的位元，此技術可達到高密度儲存的特性。此外也可以藉由加入不同震動的分子，使得可選擇的雷射光源增多，其使用之 naphthophthalocyanine/ halo-anthracene/PVB 薄膜材料與記錄方式如圖 2-8 所示[58-60]。以上是對光學儲存高分子材料的基本介紹。

綜觀上述所有的材料，雖然記錄原理與機制都有所差異，但最終都是讓材料在照光區與非照光區產生結構上的差異，以造成折射率調變而達到寫入全像的目的。然而，全像資訊儲存是把整個記錄材料的三維結構均加以充分運用，因此在數十年微米 (μm) 的厚度以下並無利於全像儲存及角度多工的使用，所以可達數公釐 (mm) 厚且具有好的光學品質、好的環境穩定性、對於曝光的雷射波長範圍具有適當的光學吸收，入射光的照射必須能夠產生永久的折射率改變與穩定性週期光柵結構等特性，方為具有權向資訊儲

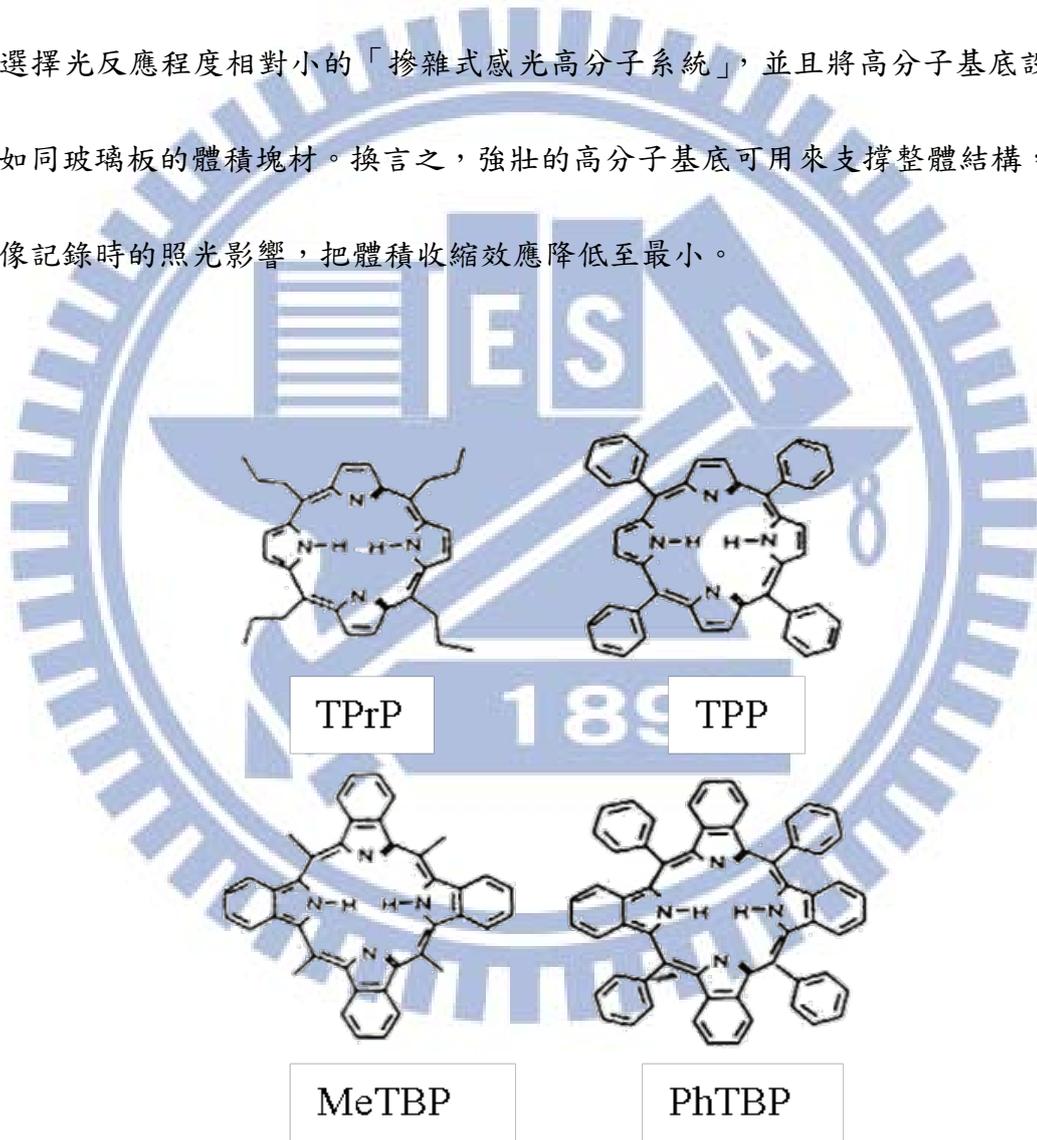
存可行性的材料。

1978 年普林斯頓大學RCA實驗室的Bloon[61-63]等人把一系列對光具有敏感性的 α -diketones 摻雜入未飽和的 polyester 中，並溶於含有少量 MMA、camphorquinone 與 styrene，製做出在曝光能量 $240\text{J}/\text{cm}^2$ 下有高於 70% 繞射效率得記錄材料，且厚度可以達 2mm。另一方面，Reich[64,65] 等人也在 PMMA 等基材中摻入 p-benzoquinone，並提出藉由照光區域的密度增加來造成折射率變化，由於這一系統的高分子基材不會受照光的影響（不參與反應），因此在光資料儲存記錄後，材料的體積不致產生太大的收縮量，使記錄資訊得以完整重建。

早期發展的感光高分子具有高敏感度、高折射率調變和製作容易的良好特性 [66-73]，至今仍是被普遍使用的一次性寫入（write-once）記錄材料。然而，光聚合（photopolymerization）系統雖然產生較大的折射率變化，卻也導致了材料的體積劇烈變化，而此效應隨著材料厚度增加而更趨嚴重。因此，1997 年後許多研究群開始致力於「低光致體積收縮」之感光高分子系統的研究，其解決方案多半是改良單體結構或配方而減緩收縮程度[74-78]，在此過程中也孕育出 InPhase 和 Aprilis 兩家全像材料公司，分別在數年後推出可用商業化記錄材料。但追根究柢，材料厚度限制與光致體積收縮問題仍是這些材料所面臨的重要議題。

光聚合型感光高分子材料，因受到收縮問題而使它無法做厚，限制了全像資訊用途的實用性；由於此種材料在記錄全像時，是利用染料起始亮區內單體的聚合反應，再

者，暗區內未反應的單體藉助著先天較軟的基底環境（溶劑+寡聚體），以及亮暗區間之單體濃度差異，可大幅擴散至亮區參與聚合反應，才會導致整體材料的劇烈體積收縮。承上得知，「擴散行為」與「光聚合反應」是造成光致體積收縮的兩大核心問題，材料若繼續往光聚合系統的方向發展，並不是有效率的具體解決方案。因此在策略上，我們選擇光反應程度相對小的「摻雜式感光高分子系統」，並且將高分子基底設計及製做出如同玻璃板的體積塊材。換言之，強壯的高分子基底可用來支撐整體結構，使之不受全像記錄時的照光影響，把體積收縮效應降低至最小。



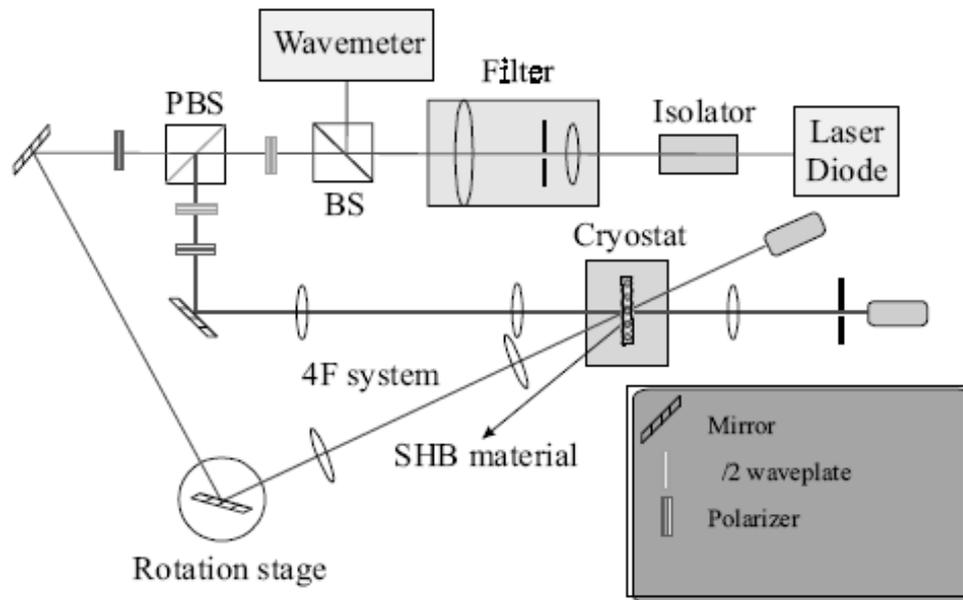


圖 2-8 光譜燒孔式材料相關染料分子結構與記錄系統示意圖

本實驗室製作出的PQ/PMMA體積全像記錄塊材，是一種將菲醌(PQ)分子摻雜於聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的高分子厚塊材中。因材料經過設計，其PQ光敏感劑在曝照光後，會與其中少數未反應的殘存單體(MMA)產生不可逆光化學反應，造成局部的折射率變化，若全像記錄時的干涉亮暗圖紋分佈對應於折射率調變，便會形成相位全像[79]；PQ/PMMA感光高分子樣品在製作過程中，大部分的MMA分子因為熱聚合而消耗，只剩下少量的單體分子殘存在塊材中。在全像記錄時，鄰醌(o-quinone)染料分子吸收光子會激發其羰基C=O雙鍵形成PQ自由基，並且與MMA分子的C=C雙鍵產生一對一的鍵結反應，這些新生成的光反應產物PQ-MMA，其分子共軛長度變的比原本短，以致於材料的折射率產生變化；所以在高分子基底的暗區和PQ-MMA產物生成的亮區之間的差異，造成相位全像被記錄下來。換句話說，此材料之全像記錄的物理機制主要是因為：在鍵結

成PQ-MMA過程中之分子結構改變，所引發的折射率變化。再者，其產物是一個PQ分子鏈接四個MMA分子的寡聚體，而此效應與一對一反應的PQ-MMA物種相比，還是佔非常少數的比例，故如此少的光致聚合反應發生在主體高分子基底中，對PMMA高分子鏈幾乎不構成影響，相對於傳統感光聚合高分子，此材料設計可以將光聚合誘發的體積收縮效應減至最低[80]。然而在其他研究中[80,81]，添加ZnMA有機金屬化合物於PQ/PMMA高分子，發現其全像光學記錄特性有明顯的改善效果，這意味著所添加的金屬離子與含有o-quinone的PQ在曝光時所產生的化學反應所而得到的光化學產物，使局部調致折射率增加且具有反應催化作用[82,83]。基於上述，本論文的研究方向，主要在改善以Phenanthrenequinone (PQ)為光敏感劑的感光高分子材料在全像資訊儲存的特性表現，期望能研發出具有更佳全像記錄的材料。首先藉由添加五種鐳系有機金屬離子鐳(Lu^{3+})、鐿(Yb^{3+})、鉕(Er^{3+})、釹(Nd^{3+})、鈰(Ce^{3+})來改善全像儲性質。另外，PQ/PMMA高分子的感光波段只位於可見光範圍(<550nm)，我們期待可以將PQ/PMMA的感光波段延伸至紅光或是近紅外光區域藉由添加非線性光學有機分子，使PQ/PMMA這個材料可應用在較長波段的體積全像應用，如資訊儲存、通訊、全像影像。

第三章 混摻鏽系有機金屬化合物於 PQ/Poly(HEMA-co-MMA)感光高分子 之體積全像儲存特性研究

3.1 前言

對全像儲存而言，記錄媒介是一個重要的環節。在各種不同的材料當中[84-88]，感光高分子被認為是一種有潛力的媒介，由於它具有數個優點，如：易於更改材料組成的成份、便宜、容易製造和高的折射率變化。有幾種方式可以用來製造高品質感光高分子的全像記錄材料，如芳香族單體包含重原子 (Heavy atoms) [89,90]、或混合具有不同功能 (functionalities) 的單體[91,92]，被使用來增加折射率的變化。光敏感劑 (photosensitizers) 也有其他不同種類的添加物，如 N-甲基二乙醇胺 (N-methyldiethanolamine) [93,94]和二硝基碘鹽(diphenyliodonium salt)[95-97]，用來改善全像記錄敏感度 (sensitivity)。不同的組成成份如環氧樹脂 (epoxy) [98-101]和溶膠-凝膠(sol-gel)[102-104]，或是感光高分子組成混有交聯(cross-linking)結構的單體[91,97]，已用於降低收縮(shrinkage)的影響在全像記錄過程。另外，為了改善敏感度(sensitivity)，不同的添加劑與光敏感劑已被應用於自由基和陰離子光聚合反應用以加快光起始過程，例如：溶膠-凝膠法[19,20]和兩步驟熱聚合反應[105-108]。中性成分，例如像溴萘 (bromonaphthalene) [86]，液晶 (liquid crystals) [87,88,109,110] 或奈米粒子 (nanoparticles) [111-114]被誘導進入感光高分子來提高繞射效率。本研究的目的是開

發一種材料具有折射率變化大，高敏感度(sensitivity)和良好的尺寸穩定性。

最近，為了改善感光高分子材料的全像記錄特性，混摻有機金屬化合物[106,115,116]是一個令人注意的方法。通過光化學反應存在於金屬離子(metal ions)與配位基(ligands)之間[117,118]，有機金屬化合物已被廣泛地應用當化學反應的催化劑[119,120]，奈米粒子(nanoparticle)的合成[121-123]與有機合成[124-128]。在我們之前的研究，藉由混摻雜有機金屬化合物，甲基丙烯酸鋅(zinc methacrylate: ZnMA)[106]，透過金屬離子(metal ion)和 PQ 分子的羰基官能基(carbonyl functional groups)[108]的反應來改善 PQ/PMMA 感光高分子的全像記錄特性。

在 PQ/PMMA 感光高分子的照光區域內，PQ 分子與殘餘的 MMA 單體反應以形成一對一的寡聚合體(oligomer)。其結果為，相位光柵在材料中形成是由於在亮區與暗區的折射率不同所產生的。其紀錄機制為在曝光下，PQ 分子吸收光子能量形成光激發的三重態(triplet state)。在激發態的 PQ 分子會進一步形成自由基(radicals)，會與殘餘單體 MMA 上的氫原子反應而形成一對一光產物的相位光柵。這個過程是可以通過電子與質子(proton)轉移發生的。

PQ 和金屬離子(metal ions)之間的光化學反應研究說明了，混摻有機金屬化合物的金屬離子(metal ions)可當做路易士酸(Lewis acids)，也可以用來加速電子轉移反應過程[25]。有機金屬化合物具有強的路易式酸可以很容易地與含有亞胺(imine)或羰基(carbonyl functionalities)的有機化合物反應。換句話說，混摻有機金屬化合物進入醌

類染料 (quinone-based dye) 摻雜在感光高分子在曝光之後，將會改善光反應速率。

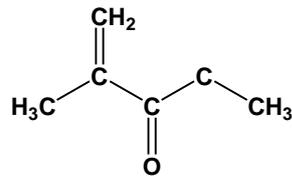
在這項研究中，我們為了改善PQ/Poly(HEMA-co-MMA)感光高分子的全像記錄特徵藉由混摻鑷系 (lanthanoid) 化合物。五種不同的鑷系 (lanthanoid) 有機金屬化合物、(Ce³⁺、Nd³⁺、Er³⁺、Yb³⁺、Lu³⁺) 與PQ混摻製造成五種不同的感光高分子。鑷系感光高分子全像記錄的特性，包括記錄材料的繞射效率 (Diffraction efficiency)、敏感度 (sensitivity) 與動態儲存範圍 (dynamic range) 都將在實驗中被探討，同時也會討論PQ與鑷系有機金屬化合物於全像記錄時的記錄反應機制。

3.2 實驗部分

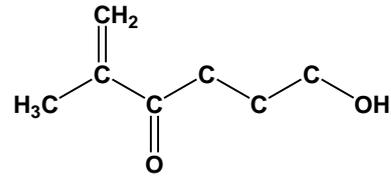
3.2.1 材料組成

單體HEMA(2-Hydroxyethyl methacrylate)和MMA(methyl methacrylate)，購置於Showa公司與Acros公司。單體在使用之前放置於冰箱中保存，其純化使用減壓蒸餾來除去單體中的抑止劑。2,2-azobis-isobutyronitrile(AIBN)為熱起使劑，購置於Tokyo Chemical Industry (TCI) 公司，經由再結晶純化即可使用。光敏感劑，9,10-phenanthrenequinone (PQ) 購置於TCI公司。鑷系 (lanthanoid) 有機金屬化合物，醋酸水合鑷、lutetium(III) acetate hydrate (99.9%) [Lu(ac)₃]，醋酸水合鑷、ytterbium (III) acetate tetrahydrate (99%) [Yb(ac)₃]，醋酸水合鉕、erbium (III) acetate tetrahydrate(99%) [Er(ac)₃]，醋酸水合釹、neodymium (III) acetate hydrate (99.9%)[Nd(ac)₃] 與醋酸水合鈾、cerium (III) acetate hydrate (99.9%) [Ce(ac)₃]，都購置於Sigma-Aldrich公司。圖 3-1 表示所有化合物的化學結

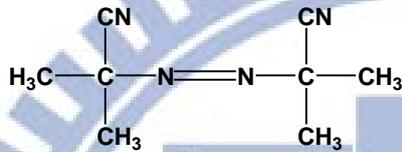
構。



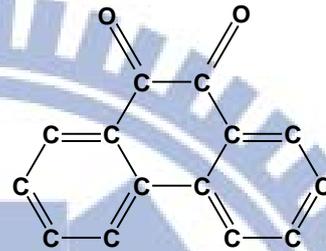
Methyl methacrylate



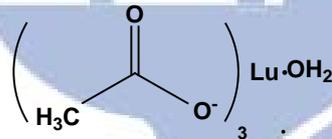
2-Hydroxyethyl methacrylate



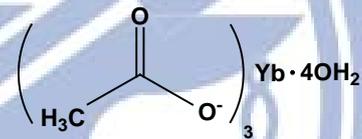
2,2-Azo-bis-isobutyronitrile



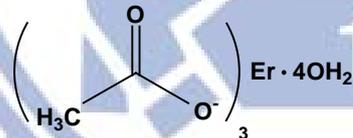
9,10-Phenanthrenequinone



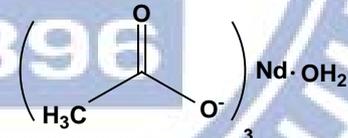
Lutetium(III) acetate hydrate



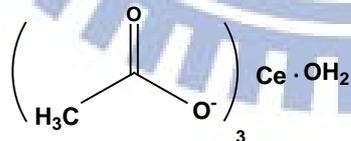
Ytterbium(III) acetate tetrahydrate



Erbium(III) acetate tetrahydrate



Neodymium(III) acetate hydrate



Cerium(III) acetate hydrate

圖 3-1 所有化合物的化學結構

3.2.2 全像材料之製備

首先，為了要增加鑷系 (lanthanoid) 有機金屬化合物的溶解度，我們誘導HEMA

單體進入我們的系統，單體MMA與HEMA以重量比例9:1混合，這是因為鑷系(lanthanoid)有機金屬化合物在HEMA單體有較好的溶解度。為更進一步了解摻雜鑷系(lanthanoid)有機金屬化合物的影響，其溶質都保持相同的莫耳濃度在樣品材料裡面。鑷系(lanthanoid)有機金屬化合物濃度為 $3.6 \times 10^{-3} \text{mol}\%$ ，PQ分子濃度為 $0.36 \text{mol}\%$ 。最後，把 $0.65 \text{mol}\%$ 的AIBN加入混合的單體溶劑裡，在室溫下用磁石攪拌直到所有的溶質分散和均勻混合。過濾器(filter)孔徑尺寸為 $0.2 \mu\text{m}$ 被使用來篩選出該溶液中的雜質。兩階段的熱聚合用來製造感光高分子。在第一階段中，混合溶液在 35°C 下攪拌12小時，直到它變得均勻黏稠。然後，把黏稠的溶液注入玻璃容器(模具) $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 2\text{mm}$ 。在第二階段中，將灌好黏稠單體的模具置於 45°C 的熱風循環烘箱中烘烤72小時，直到大部分的單體MMA與HEMA聚合形成堅硬的高分子塊材。所有的樣品都在暗室的環境中準備。我們可以使用這樣的方法來製造2mm厚的塊狀感光高分子，其具有良好的光學品質。

3.2.3 全像量測

全像記錄實驗中，我們使用四波耦合光學系統，如圖3-2所示。使用的記錄光源波長為532nm的DSSP雷射(Verdi-10)，從Coherent公司所購置。532nm雷射光束被分成兩道強度相同比例1:1的光束，兩道雷射光夾角 30° 的角度入射至樣品，使用快門控制其中一道光束的進入並做為讀取光源，以光偵測器讀取繞射光的強度。繞射效率被定義為繞射光與穿透光強度的總和對繞射光強度的比值。我們採用旋轉多工的記錄方

式來量測 2mm 厚的樣品。所謂旋轉多工的記錄方式，將樣品置放於旋轉平台上，量測樣品多工記錄時的動態儲存範圍。

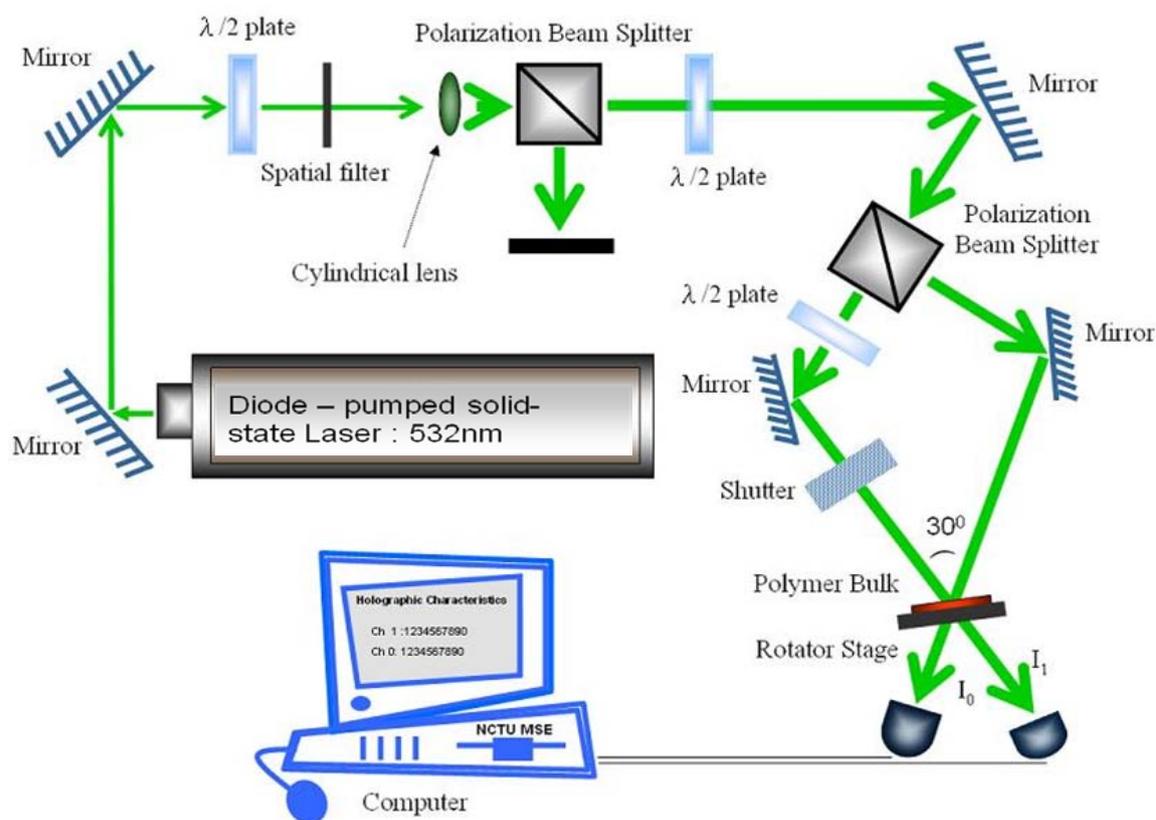


圖 3-2 全像記錄的光學架構示意圖

3.2.4 材料化學量測

為了更確認新材料的特性與記錄機制，我們使用四種儀器來進行分析。首先分別對六種樣品（ $PQ+Lu(ac)_3$ 、 $PQ+Yb(ac)_3$ 、 $PQ+Er(ac)_3$ 、 $PQ+Nd(ac)_3$ 、 $PQ+Ce(ac)_3$ 與 $PQ/Poly$ （ $HEMA-co-MMMA$ ））進行 UV-VIS 的光譜量測，分析 UV 儀器型號為 UV3600 購置於 Shimadzu Co 公司。其待測物有曝光前和曝光後的樣品，後者是使用 DSSP 雷射 532nm 曝

照樣品，光強度為 $40\text{W}/\text{cm}^2$ ，使樣品顏色由黃橘色轉變為透明，這可以瞭解摻入鑷系 (lanthanoid) 有機金屬化合物樣品的感光波段。另一方面，藉著UV-VIS圖譜來計算並了解樣品材料曝光前後的能隙 (energy gap) 變化與繞射效率的關連性。

傅立葉轉換—紅外光光譜儀 (FTIR; Nicolet Protégé-460 Fourier transform infrared spectrophotometer) 分析觀察樣品照光前後的官能基變化。這部分只討論 PQ+Lu(ac)₃ 樣品曝光前後官能基的改變，把曝光前後的混合溶液滴在 KBr 鹽片上，並將鹽片置於真空烘箱 45°C 抽真空 24 小時，將未反應的 MMA 和 HEMA 單體移除。

X 光光電子能譜儀分析 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 藉由 VG ESCA Scientific Theta Probe instrument 於室溫下進行分析，XPS 系統壓力低於 2×10^{-8} torr，X 光源為 Al K α (1486.6 eV)，通過樣品表面能量為 40eV，利用此技術分析可提供曝光後 PQ+Lu(ac)₃ 感光高分子材料的氧元素與 Lu 元素的化學組成。

3.3 結果跟討論

3.3.1 光學性質量測

感光高分子樣品使用 532nm 雷射 532nm 曝照，樣品曝光前後的典型光學吸收光譜如圖 3-3 所示。從圖 3-3 中可以看出的是未曝光前，混摻鑷系 (lanthanoid) 有機金屬至 PQ 感光高分子其吸收光譜與單一 PQ 感光高分子的吸收光譜是相同的。對我們的樣品而言，波長 $>540\text{nm}$ 是完全沒有吸收的。添加鑷系 (lanthanoid) 有機金屬至 PQ 感光高分子中並不會改變這個範圍的吸收波長。由此結果表示，PQ 分子為單一的光敏感劑

在混摻鑷系 (lanthanoid) 有機金屬/PQ 感光高分子。使用 532nm 雷射曝光後的樣品，其 UV 吸收光譜的範圍位於 390nm~540nm 之間。這些曝光後的樣品完全沒有任何的吸收在波長>500nm。大多數樣品的 UV 吸收曲線位置是重疊的，除了有些輕微的差異在波長 400nm~475nm 之間。比較 PQ 感光高分子與鑷系 (lanthanoid) 有機金屬/PQ 感光高分子的 UV 吸收峰，鑷系 (lanthanoid) 有機金屬的 UV 吸收峰有藍移 (blueshift) 的現象。這意味著混摻鑷系 (lanthanoid) 有機金屬會使 PQ 分子的光產物共軛減少。這結果可能是樣品經過曝光後，引起折射率很大的變化所造成的。因而，混摻鑷系 (lanthanoid) 有機金屬於 PQ 感光高分子表現出高潛能、記錄更強的相位光柵。

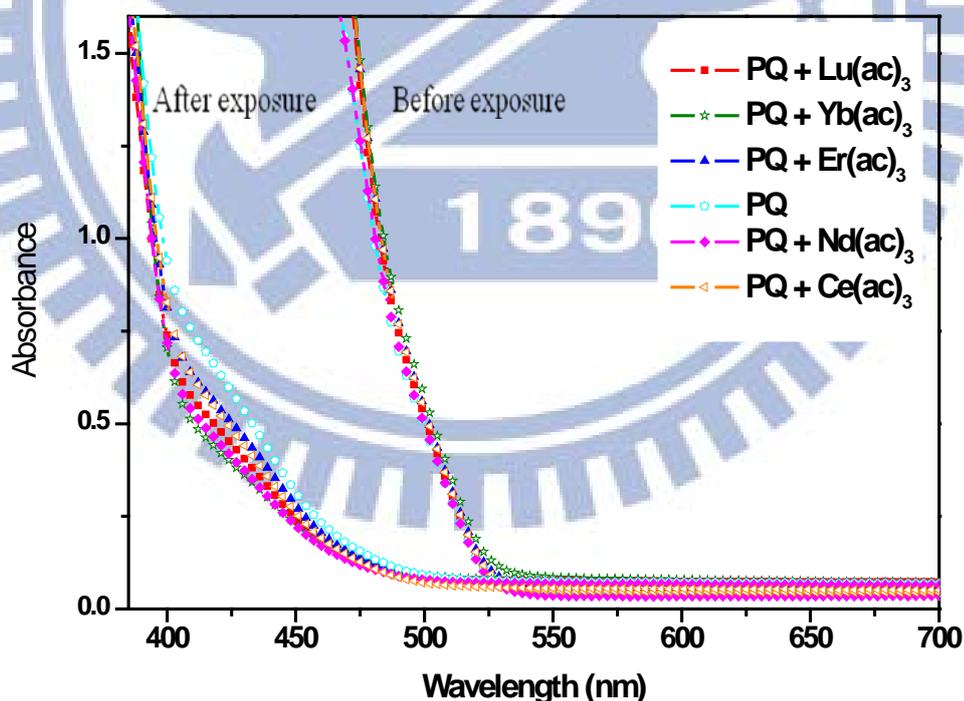


圖 3-3 各種不同的鑷系有機金屬混摻至 PQ 感光高分子的 UV-Vis 吸收光譜圖

3.3.2 全像記錄量測

這六種材料的繞射效率，其結果表示在圖 3-4。首先，可以看到所有樣品會到達最大繞射效率，而樣品持續地曝光其繞射效率會往下降。這也可以觀察到鑷系 (lanthanoid) 有機金屬/PQ感光高分子，其最大繞射效率的順序如下所示： $\text{Lu}(\text{ac})_3 > \text{Yb}(\text{ac})_3 > \text{Er}(\text{ac})_3 > \text{Nd}(\text{ac})_3 > \text{Ce}(\text{ac})_3$ 。繞射效率的這種趨勢相對應到與週期表內鑷系 (lanthanoid) 金屬元素離子半徑 (ion radius) 是相反的 ($\text{Lu}^{3+} < \text{Yb}^{3+} < \text{Er}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Ce}^{3+}$) 和其原子數 (atomic number) 數值相符合 ($\text{Lu} > \text{Yb} > \text{Er} > \text{Nd} > \text{Ce}$)。其中，可以看出樣品混摻鑷系 (lanthanoid) 有機金屬 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 、 $\text{Yb}(\text{ac})_3$ 、 $\text{Er}(\text{ac})_3$ 最大繞射個別為 98.3%、74.76%、61.31%。混摻 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 樣品的繞射效率與單一PQ感光高分子的繞射效率互相比較，得知添加 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 會使繞射效率提高了三倍以上。然而，混摻 $\text{Nd}(\text{ac})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{ac})_3$ 樣品的繞射效率只有 23.12% 和 22.70%，其繞射效率小於PQ單一感光高分子。

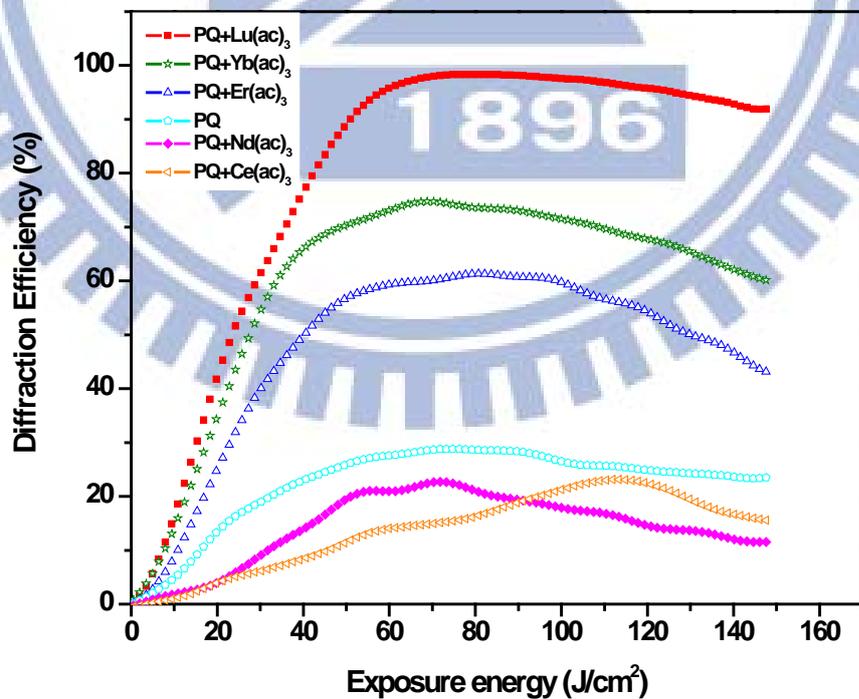


圖 3-4 各種不同的鑷系有機金屬混摻至PQ感光高分子的繞射效率對曝光能量的關係圖

從圖 3-4 也可以用來估計繞射效率 10%時所需要的曝光能量。越少的曝光能量意指著樣品在全像記錄中越敏感 (sensitivity)。我們發現樣品混摻Lu(ac)₃、Yb(ac)₃、Er(ac)₃比單一PQ感光高分子更敏感，但混摻Nd(ac)₃與Ce(ac)₃則是相反的情況。最好的實驗結果為Lu(ac)₃/PQ感光高分子，其所需的曝光能量是 7.427J/cm²不到單一PQ感光高分子所需的曝光能量的一半。單一PQ感光高分子所需的曝光能量為 16.34 J/cm²。

全像多工記錄的特徵包含了光柵強度動態曲線 (dynamic range) 與材料的敏感度 (sensitivity)，可以使用旋轉多工 (peristrophic multiplexing) 來進行量測。動態儲存範圍 (dynamic range) $M\#[45-47]$ 是單一點所記錄的所有全像其光柵強度的累加飽和值， $C(E) = \sum_{i=1}^n \sqrt{\eta_i}$ ， η_i 為每一個全像光柵(each holohram)的繞射效率， n 代表在總曝光能量 EJ/cm^2 下已經記錄的總全像光柵張數。此動態曲線描繪全像多工記錄時，光柵強度的建立過程。當 n 接近 N 時，表示材料已經消耗至無法記錄任何全像光柵，此時 C 趨近於飽和狀態，此飽和數值舊是所謂的 $M\#$ 。透過曲線模擬， $C(E) = C_{sat} \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{E_\tau}\right) \right]$ ，

飽和值 C_{sat} 與曝光能量常數 E_τ 可以分別計算出來。而材料的敏感度 (sensitivity) S ，它代表各自的累積光柵能量強度對曝光能量的數量，可以經由這公式 $S = \frac{C_{sat}}{E_\tau} = \frac{M\#}{E_\tau}$ 計算而得到近似值。實驗中，我們使用旋轉多工的技術，在材料的單一位置記錄了 190 張全像，每張的曝光能量約為 5.66J/cm²。圖 3-5 為五種不同的鑷系 (lanthanoid) 有機金屬混摻至PQ感光高分子的光柵累積強度動態曲線。從圖 3-5，材料的 $M\#$ 與敏感度 (sensitivity) S 可以被計算出來並列在表 3-1。

我們看到PQ感光高分子混摻Lu(ac)₃，Yb(ac)₃和Er(ac)₃的M#數值比單一PQ感光高分子的還要高。混摻Lu(ac)₃至PQ感光高分子使M#的數值得到較好的結果，M#從 1.87 上升到 3.86 也提昇了兩倍。M#數值大小的順序為Lu(ac)₃ > Yb(ac)₃ > Er(ac)₃ > Nd(ac)₃ > Ce(ac)₃。表 3-1 也表示材料的敏感度S。它可以看出，混摻Lu(ac)₃，Yb(ac)₃的感光高分子其敏感度（sensitivity S）各自為 0.0273cm²/J與 0.0296cm²/J。與PQ單獨摻入感光高分子的敏感度（sensitivity S）相比較，混摻Lu(ac)₃，Yb(ac)₃的感光高分子其S改善了 1.5 倍。然而，混摻Nd(ac)₃、Ce(ac)₃至感光高分子它們的敏感度（sensitivity S）是比較小。結果表示Lu(ac)₃提供了較好的敏感度S，在混摻鑰系有機金屬至PQ感光高分子。

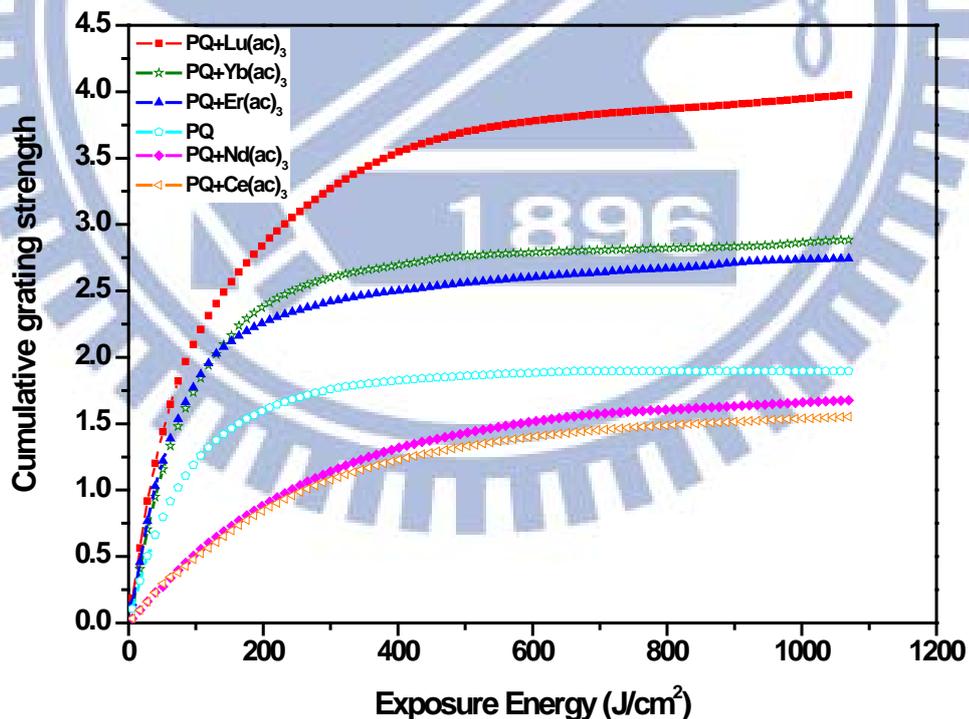


圖 3-5 各種不同的鑰系有機金屬混摻至 PQ 感光高分子的光柵累積強度動態曲線

從以上的實驗結果可以得知，全像體積儲存特性次序如下：Lu(ac)₃ > Yb(ac)₃ >

$\text{Er}(\text{ac})_3 > \text{Nd}(\text{ac})_3 > \text{Ce}(\text{ac})_3$ 。這順序相對應於鑷系 (lanthanoid) 金屬元素它們的原子數 (atomic number) ($\text{Lu} > \text{Yb} > \text{Er} > \text{Nd} > \text{Ce}$)，但與它們的離子半徑 (ion radius) 相反 ($\text{Lu}^{3+} < \text{Yb}^{3+} < \text{Er}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Ce}^{3+}$)。它意味著如果我們選擇的鑷系 (lanthanoid) 金屬元素的離子半徑越小的有機金屬化合物摻入PQ感光高分子，全像儲存改善的程度將會增加。所以，混摻鑷系 (lanthanoid) 有機金屬化合物和PQ在感光高分子提供了一個方法可以改善全像記錄特徵。

表 3-1 混鑷系有機金屬混摻至PQ感光高分子之材料特性參數： $M\#$ 、 E_r 與敏感度 S

| Doped component | $M\#$ | Sensitivity(cm^2/J) |
|------------------------------|-------|---------------------------------------|
| PQ | 1.87 | 0.0191 |
| PQ+ $\text{Lu}(\text{ac})_3$ | 3.86 | 0.0273 |
| PQ+ $\text{Yb}(\text{ac})_3$ | 2.81 | 0.0296 |
| PQ+ $\text{Er}(\text{ac})_3$ | 2.63 | 0.0175 |
| PQ+ $\text{Nd}(\text{ac})_3$ | 1.70 | 0.0021 |
| PQ+ $\text{Ce}(\text{ac})_3$ | 1.56 | 0.0025 |

3.3.3 感光高分子之化學特性分析

在先前的文獻中提到，PQ 分子會與殘存的 MMA 單體鍵結而形成 PQ-MMA 光產物 [48-50]。其中有四個可能的反應途徑 (圖 3-6)，這個過程導致 PQ 染料分子的共軛程度減少，使得材料的折射率可以藉由光化學反應而產生變化。鑷系 (lanthanoid) 有機

金屬化合物是屬於一種醋酸鹽類且容易解離，添加其到 PQ/Poly (HEMA-co-MMA) 感光高分子，因此會使材料在記錄的 $M\#$ 與敏感度 S 提昇。為了解記錄過程的光化學反應特性與機制，我們使用了一些化學分析進行一系列的分析。首先，我們嘗試用 FT-IR 與 XPS 分析說明了記錄過程的光化學反應特性與機制。UV-VIS 圖譜的能階變化來嘗試解釋動態儲存範圍 $M\#$ 增加的原因，

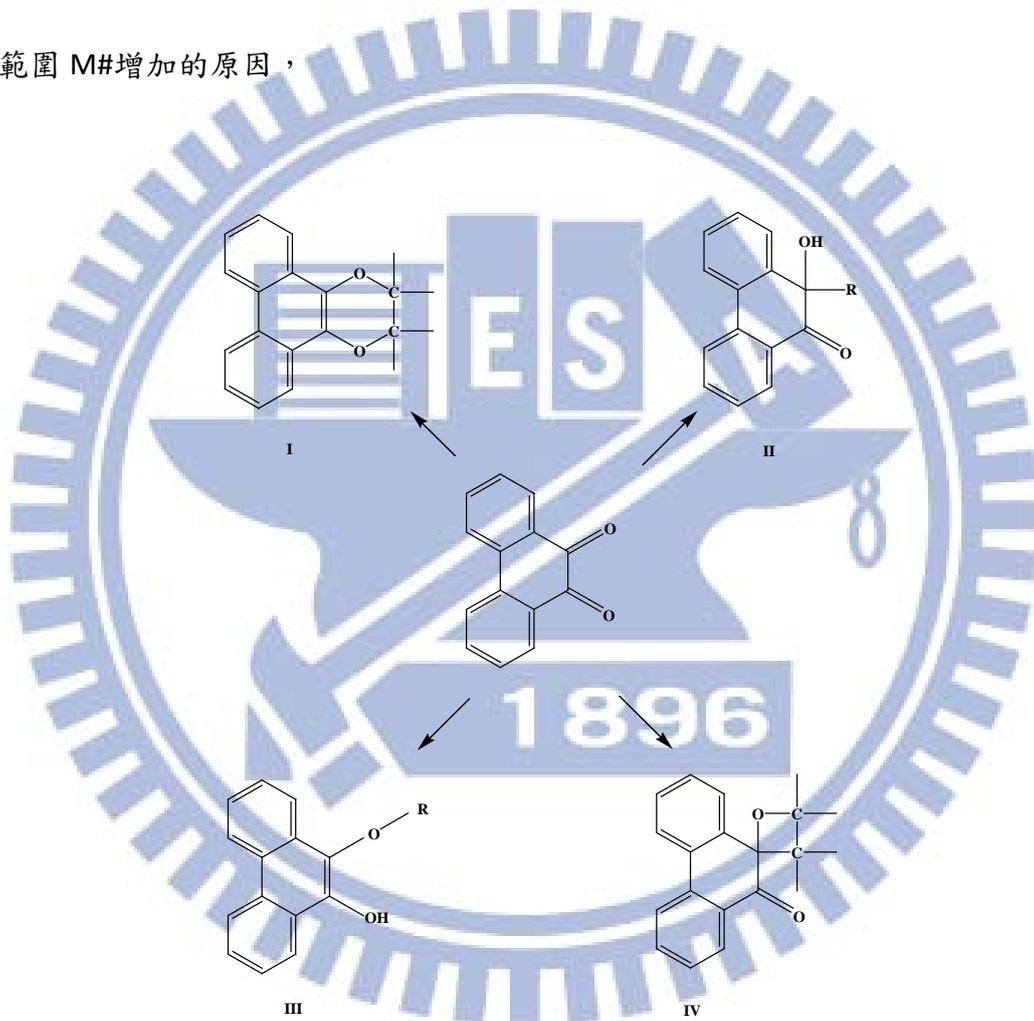


圖 3-6 菲醌(Phenanthrenequinone)與烯烴分子鍵結的四種化學途徑紫外-可見光圖譜

傅立葉紅外光譜量測(FTIR)

曝光前後的樣品使用 FTIR 進行分析化學結構，我們量測 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 、PQ 和 PQ+ $\text{Lu}(\text{ac})_3$

這三個樣品。PQ 和 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 為未曝光的、PQ+ $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 為已曝光的，其結果如圖 3-7 所示。圖 3-7 為曝光前後樣品的傅立葉紅外光譜。從圖 3-7 (a) 為 PQ/HEMA-co-MMA 未曝光的光譜圖，PQ 分子的 C=O 和 C=C 分別顯示在 1675 cm^{-1} 和 1593 cm^{-1} 處，但在圖中卻未明顯的發現 HEMA 和 MMA 單體 C=O 的訊號，這是因為在樣品製備時已被移除，由此結果得知，PQ 分子與 HEMA 和 MMA 單體在未曝光的環境中並不會產生反應。

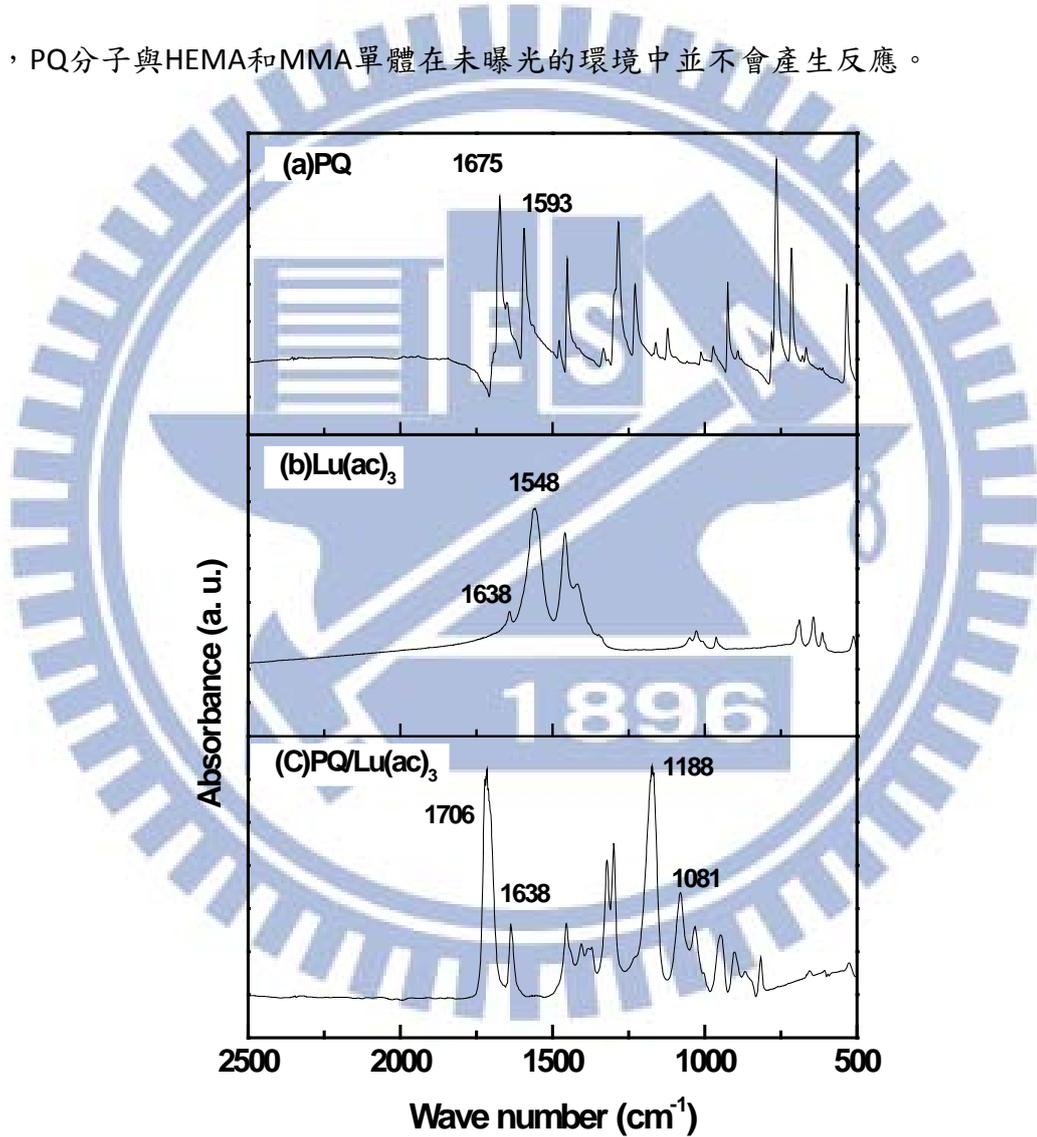


圖 3-7 未曝光之 (a) PQ/HEMA-co-MMA (b) $\text{Lu}(\text{ac})_3$ /HEMA-co-MMA 與已曝光之 (c) PQ/ $\text{Lu}(\text{ac})_3$ /HEMA-co-MMA FT-IR 圖

圖 3-7 (b) 為 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 在 HEMA 和 MMA 單體的光譜圖，吸收峰出現在 1638 cm^{-1} 和

1548 cm^{-1} 其為鑷系有機金屬化合物 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 的吸收。圖 3-7 (c) 為 $\text{Lu}(\text{ac})_3 + \text{PQ}$ 在 HEMA 和 MMA 單體曝光後的光譜圖。我們發現樣品曝光後出現四個波峰，它們分別位於 1706 cm^{-1} 、1638 cm^{-1} 、1188 cm^{-1} 和 1081 cm^{-1} 。將其與圖 3-7 (a) 比較可以得知，PQ 分子原來的兩個波峰位於 1675 cm^{-1} 、1593 cm^{-1} 曝光，這兩個波峰從原來的位位置形成的新波峰。在 1706 cm^{-1} 波峰是由於 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收在芳烴部分 (aromatic) PQ 的光產物。這表明 $\text{C}=\text{O}$ 官能團甲基丙烯酸甲酯 (MMA)，甲基丙烯酸 (HEMA) 酸羥乙酯和 $\text{C}=\text{C}$ 在 PQ 發生了變化，在光線照射下形成一種新的化合物。另一方面，第二個波峰出現在 1638 cm^{-1} 也是屬於光產物芳香環 (aromatic ring) 中的 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收，這表示 1638 cm^{-1} 處的波峰與圖 3-7 (b) 的波峰相重疊到。這些證據提供 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 和 PQ 分子可能有產生反應在全像記錄的過程裡。曝光照射所產生的兩個新的峰在 1188 cm^{-1} 和 1081 cm^{-1} ，這意味著 PQ 分子和 MMA，HEMA 形成新的官能基 $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 。

X 光光電子能譜儀分析(XPS)

我們進一步利用 XPS 針對曝光前後的樣品進行元素分析了解 $\text{Lu}-\text{O}$ [51,52] 的化學組成，圖 3-8 為 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 元素、曝光前後 $\text{PQ} + \text{Lu}(\text{ac})_3$ 感光高分子成份能譜圖。從圖 3-8 (a) 可以看出， $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 的原始峰被分為兩個波峰 $\text{Lu}-\text{O}$ ，這兩個波峰中心點位於 9.3eV 和 7.9eV。而 PQ 混摻 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 曝光前的分析在圖 3- (b)，它顯示了 PQ 分子上的氧會引起 $\text{Lu}-\text{O}$ 波峰形狀的改變，其 $\text{Lu}-\text{O}$ 波峰中心仍為 9.3eV 和 7.9 eV (面積比為 3:2)。PQ 混雜

Lu(ac)₃曝光後狀態如圖 3-(c)所示圖 3-8(c)可看出Lu-O波峰中心，有一個從 7.9 移到 8.4eV，另一個波峰仍保持原有位置 9.3eV，而Lu-O峰中心（9.3eV和 8.4 EV）的面積比是 1:1。

由FT-IR和XPS的光譜分析，提出了Lu(ac)₃在曝光的過程中會與PQ分子上的氧進行一對一的光化學反應形成新的光產物如圖 3-9 所示。再者，Lu(ac)₃/PQ/poly (HEMA-co-MMA) 感光高分子的全像記錄特性之所以提升，在記錄的過程中除了PQ分子與殘存在感光高分子中的單體進行光化學反應；而少許的PQ會與Lu(ac)₃產生鍵結使感光高分子材料變得更敏感（Lu(ac)₃混摻的量很少與 PQ分子相差了一千倍），使得全像記錄的性質較其他混摻鑰系有機金屬感光高分子提升。

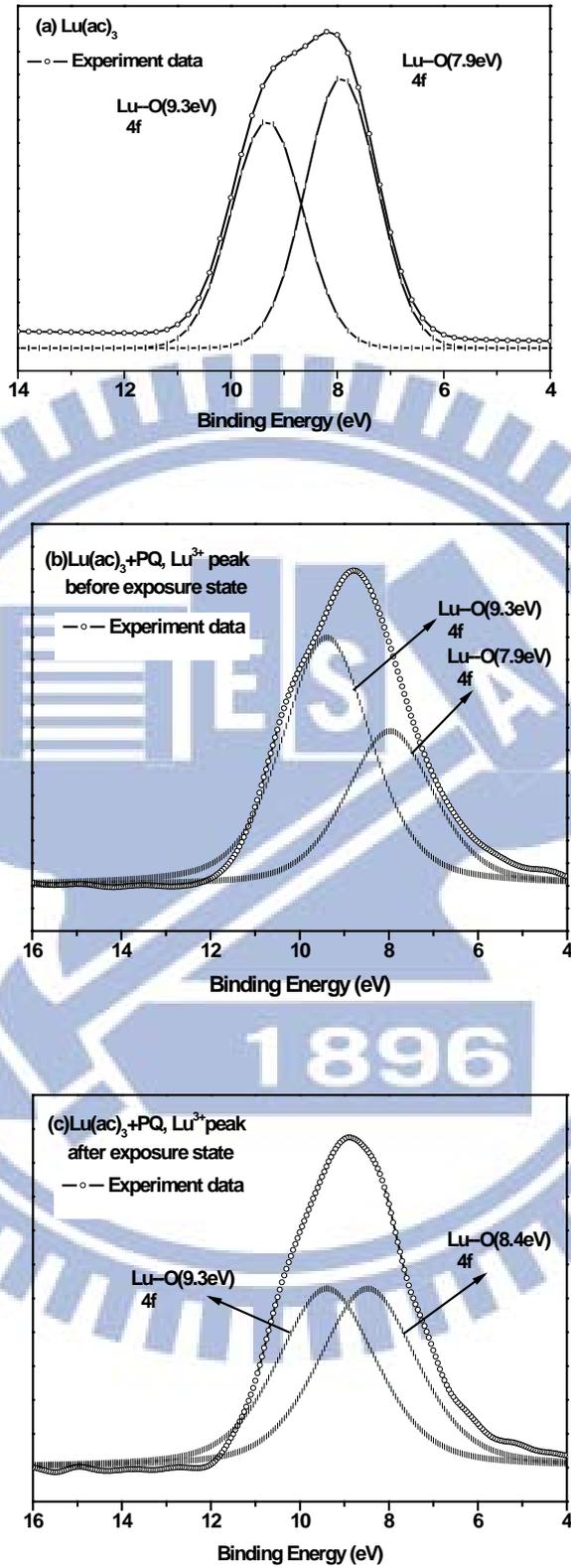


圖 3-8 未曝光之 (a) $\text{Lu}(\text{ac})_3$ (b) $\text{PQ} + \text{Lu}(\text{ac})_3/\text{poly}(\text{HEMA-co-MMA})$ (c) 已曝光 $\text{PQ} + \text{Lu}(\text{ac})_3/\text{poly}(\text{HEMA-co-MMA})$ Lu 4f 之 XPS 能階圖

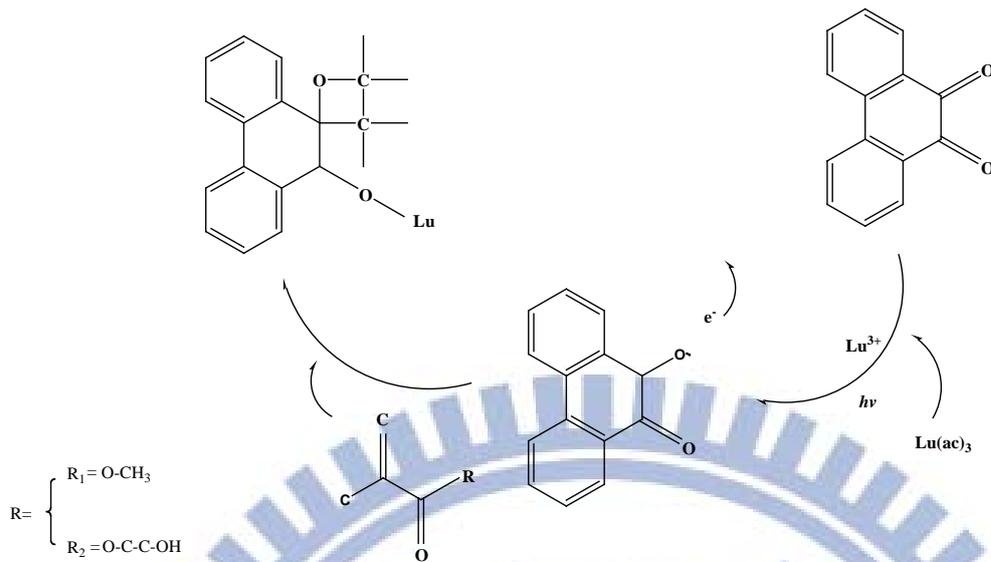


圖 3-9 菲醌(Phenanthrenequinone)與lutetium(III) acetate hydrate [Lu(ac)₃]在 poly (HEMA-co-MMA) 的化學反應途徑

UV-VIS 圖譜能隙 (energy gap)

我們使用公式 (1) 計算 PQ + Lu(ac)₃ 樣品在曝光前後的電子能隙 (the electron energy gap) 的變化，如圖 3-10 的例子所示。

$$\Delta E_{\text{before}} = 1240 / \lambda_{\text{before onset}} \quad (\text{eV}) \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{after}} = 1240 / \lambda_{\text{after onset}} \quad (\text{eV}) \quad (2)$$

$\lambda_{\text{before onset}}$: 曝光前的樣品，吸收曲線的開始有些微變化的位置

$\lambda_{\text{after onset}}$: 曝光後的樣品，吸收曲線的開始有些微變化的位置

將其計算圖 3-3 所得到的結果列於表 3-2。從表 3-2 數據可以看出 ΔE 的數值最小的是 PQ + Lu(ac)₃，與之前所量測的繞射效率和 M# 是相反。而且，這六種樣品的 ΔE 次序為：

PQ + Lu(ac)₃ < PQ + Yb(ac)₃ < PQ + Er(ac)₃ < PQ < PQ + Nd(ac)₃ < PQ + Ce(ac)₃，與鑷系金屬離子半徑的次序是一致的：

$\text{Lu}^{+3} < \text{Yb}^{+3} < \text{Er}^{+3} < \text{Nd}^{+3} < \text{Ce}^{+3}$ 。

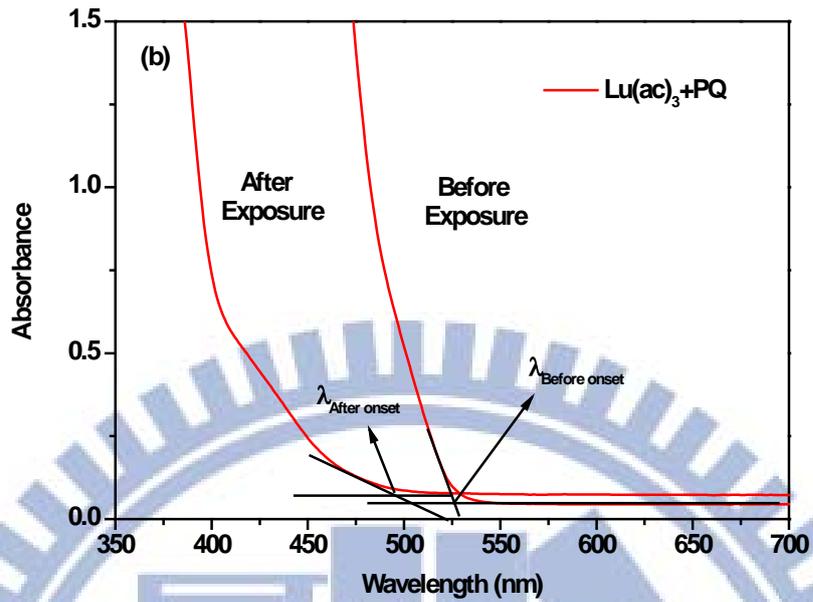


圖 3-10 PQ + Lu(ac)₃感光高分子曝光前後的UV-Vis吸收光譜圖

表 3-2 混摻鐳系有機金屬/PQ 感光高分子曝光前後的電子能隙

| Doped component | PQ | PQ + Lu(ac) ₃ | PQ + Yb(ac) ₃ | PQ + Er(ac) ₃ | PQ + Nd(ac) ₃ | PQ + Ce(ac) ₃ |
|----------------------------|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| ΔE_{before} | 2.352 | 2.351 | 2.338 | 2.331 | 2.347 | 2.359 |
| ΔE_{after} | 2.574 | 2.503 | 2.512 | 2.539 | 2.589 | 2.646 |
| 前後能隙差 | 0.220 | 0.150 | 0.170 | 0.210 | 0.240 | 0.290 |

從UV-VIS計算結果顯示，曝光前後的能隙差（energy gap）順序大小為PQ + Lu(ac)₃ < PQ + Yb(ac)₃ < PQ + Er(ac)₃ < PQ < PQ + Nd(ac)₃ < PQ + Ce(ac)₃，這也與到達繞射效率10%時所需要的曝光能量順序大小是一致的，即PQ + Lu(ac)₃感光高分子，其所需的曝光能量最小的；並與鐳系金屬元素離子半徑大小相符合： $\text{Lu}^{+3} < \text{Yb}^{+3} < \text{Er}^{+3} < \text{Nd}^{+3} < \text{Ce}^{+3}$ 。這也指出越少的曝光能量意指著樣品在全像記錄中越敏感（sensitivity: S），而S與M#（動態儲存範圍）成正比關係（ $S = \frac{C_{\text{sat}}}{E_{\tau}} = \frac{M\#}{E_{\tau}}$ ）。利用UV-VIS也可以解釋混摻Lu(ac)₃於PQ感

光高分子其M#數值增加的原因。

3.4 小結

在這章結中我們製作PQ/Poly (HEMA-co-MMA) 的感光高分子，混摻鑷系有機金屬化合物後，全像記錄儲存特性其結果繞射效率與動態儲存範圍M#表示為： $\text{Lu}(\text{ac})_3 > \text{Yb}(\text{ac})_3 > \text{Er}(\text{ac})_3 > \text{PQ} > \text{Nd}(\text{ac})_3 > \text{Ce}(\text{ac})_3$ 。混摻 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 感光高分子的繞射效率與動態儲存範圍M#與原感光高分子PQ/Poly (HEMA-co-MMA) 相較之下都分別提升 3.4 倍與 2 倍。因此，全像體積特性增加的趨勢與原子序 (atomic number) 增加的次序是一致 ($\text{Lu} > \text{Yb} > \text{Er} > \text{Nd} > \text{Ce}$) 與金屬離子半徑次序是相反的 ($\text{Lu}^{3+} < \text{Yb}^{3+} < \text{Er}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Ce}^{3+}$)。為了瞭解摻入鑷系有機金屬化合物之感光高分子的記錄機制，在FTIR和XPS等光譜的分析，發現了 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 有機金屬化合物在曝光的過程中， Lu^{3+} 會與PQ分子上的氧產生鍵結Lu-O而使感光高分子曝光前後折射率發生變化，使全像記錄的特性有顯著的提升；並藉由UV-VIS圖譜能隙，了解樣品材料能隙 (energy gap) 與繞射效率、動態儲存範圍的相關性。

第四章混摻非線性光學有機分子於 PQ/PMMA感光高分子之全像儲存特 性研究

4.1 前言 - 非線性光學材料的發展

1960年 Franken、Hill、Peters 與 Weinreich 等人用紅寶石雷射光（694.3nm）聚焦至一片石英板中，然後分析通過了光束，結果發現了倍頻的譜線（347.2nm）。其成因是由於平面偏極光進入石英板中，感應出倍頻的電極化分量，這個電極化分量之振盪於是產生了頻率為 2ω 之輻射，即二階諧波（Second Harmonic Generation, SHG）發生。

以往對於非線性光學方面的研究是以無機晶體為主，為 KDP (KH_2PO_4)、 LiNbO_3 、KTP (KTiOPO_4) 等等，但是無機晶體由於價格昂貴、長晶困難、響應時間慢 (slow response time)、高的吸收，對於光折變效應 (photorefractive effect) 容易緩解等等的因素，大大地限制在光電方面的應用性與發展性。

近年來，非線性光學有機高分子材料的研究與製備逐漸地被廣泛討論，其優點如下：

- 響應時間快~Subpicosecond
- 擁有較大的極化作用 (polarizability)
- 較低的介電常數 (Low DC Dielectric Constants)
- 可使用的波長範圍廣 (Broad band)

- 較低的吸收 (Low Absorption)
- 容易製備且易加工
- 在室溫下即可操作且對外在環境的穩定性高
- 易設計及製備成所需大小形狀

所以二階非線性的有機光學材料 (Second-order NLO Polymeric materials) 非常適合於光電裝置 (Optoelectronic device) 方面的應用[129]，如光波導 (waveguide) 與積體光學裝置 (integrated optics devices)。對於二階非線性光學高分子材料 (second-order NLO polymeric materials) 的研究有下列三種類型：(1) transparent polymers 摻雜一些 NLO 的有機分子，如 host/guest 複合材料[130-132]。(2) 高分子與二階 NLO 發色團 (chromophores) 形成共價官能基的結合[133,134]。(3) 高分子與 NLO 發色團形成共價鍵且在電場極化後之交聯 (cross-linked) [135]。在我們的實驗室，與 NLO 有機分子的相關研究是把 NLO 添加到聚亞醯胺 (polyimide) [136]、聚酯酸 (polyurethane) 及聚氨基甲酯 (polyester acid) [137] 探討其光導電性 (photo-conductivity) 的特性。最近，也把其他 NLO 有機分子如：硝基苯胺 (nitroaniline) 混摻於 PQ/PMMA 感光高分子做全像體積儲存方面的研究[138]。在這一章節中，我們討論混摻 NLO 有機分子進入 2mm 厚的 PQ/PMMA 感光高分子，期待可將全像寫入波段延伸至紅光波長使這個材料可應用在較長波段的體積全像應用，如資訊儲存、通訊、全像影像。實驗結果顯示：使用 647nm 紅光雷射記錄體積全像，2mm 厚的材料樣品 PQ : DMNA/PMMA 具有最大繞射效率約 43

%，其布拉格角度選擇性曲線和全像影像重建也被證實。這些實驗結果支持著樣品材料的體積全像應用擴展至紅光範圍區域。另外也探討雙波長記錄 PQ：DMNA/PMMA 的樣品與單波長（647nm）記錄樣品的差異。

4.2 二階非線性光學效應產生的原理

具二階非線性光學效應之有機高分子，受到重視的原因為分子大且含有非局部化之 π 電子（delocalized π electron），如苯環、C=C 雙鍵，因此容易極化。另一原因則是分子結構富有變化性，可經由電子給予者（electron donor）或電子接受者（electron acceptor）官能基的變化來增加極化之電子分佈，且增加分子不對稱性。其非線性光學有機分子如圖 4-1 所示。

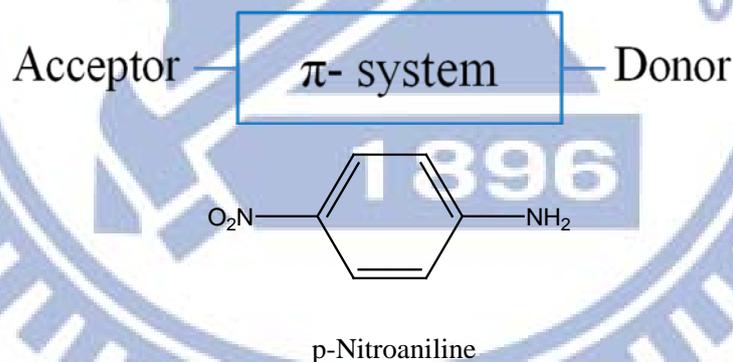


圖 4-1 非線性光學有機分子之 π 電子共軛系統示意圖

當強光通過非線性光學材料時，光之強磁場會造成材料極化，此感應極化 P

（induced polarization）為入射電場 E 之函數：

$$P = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E_i E_k + \chi^{(3)} E_i E_k E_l + \dots \right)$$

其中， P = 電極化密度， ϵ_0 = 自由空間電容率， $\chi^{(1)}$ = 一階非線性光學係數，

$\chi^{(2)}$ = 二階非線性光學係數， $\chi^{(3)}$ = 三階非線性光學係數， E = 分子所受電場， j, k, l

= 座標。方程式中第二項為二次諧波產生 (second harmonic generation, SHG)

的性質。這裡 SHG 是指當固定頻率 (ω) 的光進入材料後，其出射光除了原入射光

之穿透光 (頻率 ω) 外，亦包含在材料內產生之二倍頻光 (頻率 2ω) 之現象。如圖 4-2

所示。 $\chi^{(2)}$ 的數值越大，代表二次諧波產生效率越好，這也是大家尋找 $\chi^{(2)}$ 數值高的材料的原因。

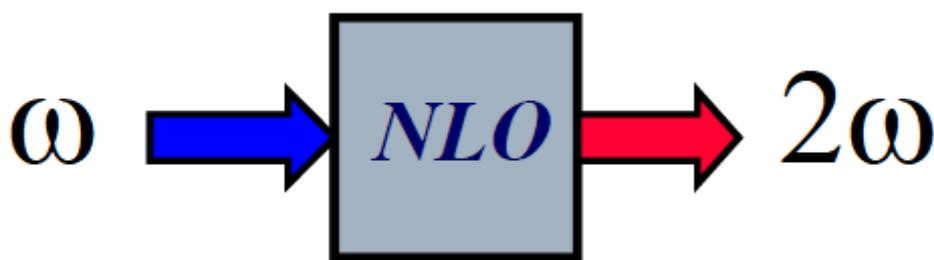


圖 4-3 二倍頻現象

4.3 雙波長記錄發展與記錄原理

體積全像繞射元件有相當嚴格的布拉格選擇率，可使用於窄頻濾波 (波長或是角度) 的光學元件上。近年來在文獻上和商業上，皆普遍地使用低成本、容易製備的感光高分子材料製作這種繞射元件。然而，這種記錄材料的感光波段大多位於可見光範圍 (藍光或是綠光)，對於需要比較長的工作波段 (如近紅外光) 的全像應用，在實際上的使

用較不方便。所以發展一種可用長波段光源記錄的全像材料，可以提供我們在設計體積全像繞射元件上使用的便利性。雖然，有許多市售的近紅外光吸收染料，如有機金屬螯合物[139]，其光反應甚少有自由基聚合的全像記錄機制且在使用上並不普及。不過，文獻上有一種全像記錄方法，可以延伸材料的敏感度至近紅外光波段，稱為雙波長全像記錄 (two-wavelength holographic recording)。此方法是把材料先曝照一道短波長光源，再用第二道長波長光源來寫入全像。由於材料本身對長波長（紅光或是近紅外光）並不感光，對長波長的光敏感度是以短波長光源來開啟，如一道光學閘門來控制材料敏感度的開與關，造成材料選擇性的記錄能力，故此光源又被稱為光閘光源 (gating light)，其全像記錄的光學架構示意圖如圖 4-4 所示。

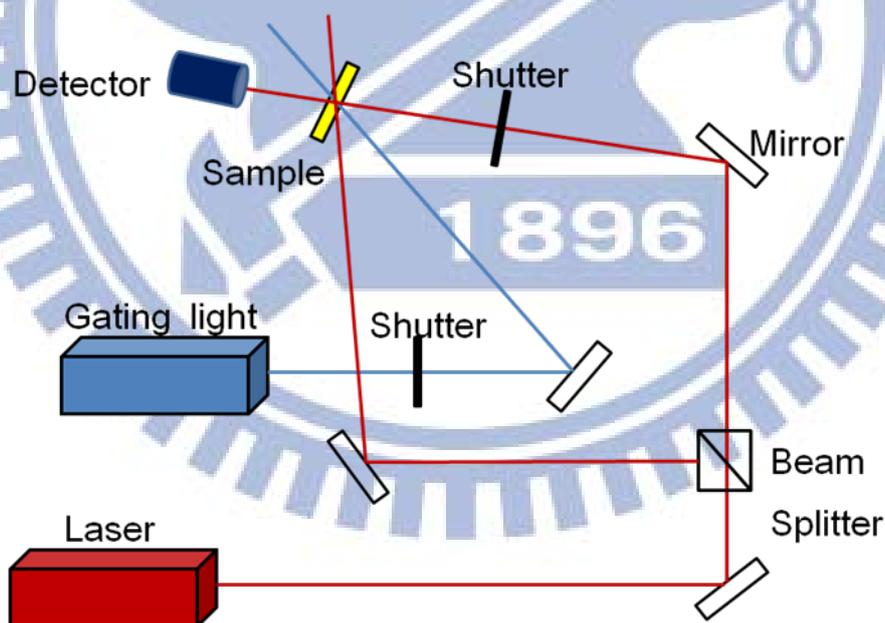


圖 4-5 雙波長全像記錄光學架構示意圖

有別於傳統的單波長全像記錄，雙波長全像記錄的方法有幾個重要特性：

- 可用較長波段的雷射光源寫入全像
- 材料飽和前可以讀取全像（非破壞性）
- 寫入全像可用光閘方法選擇材料的敏感度

上述的性質提供體積全像光學元件在應用上有更多的優點，特別是製備光通訊波段（ $1.3\ \mu\text{m}/1.55\ \mu\text{m}$ ）所使用的窄頻濾波元件，如高密度波長多工器（DWDM）：記錄材料必需在同波長寫入和重建體積全像，並避免布拉格失配問題，才能滿足多工器分波嚴格的布拉格選擇率。最近，這種長波段之光學器件被廣泛地應用於許多方面上，如全向資訊儲存、生物檢測、光通訊和全像影像…等[140-142]。

1980 年，IBM 實驗室的 G. C. Bjorklund 等人利用雙波長全像術（two-wavelength holography）的方法，首先在高分子材料上成功地記錄全像[143]。他們可以實現雙波長全像記錄，是使用一種四能階系統的有機染料分子，其特性是具有可連續激發之介穩中間態能階（cascade-excited metastable intermediate levels）。實驗上，其記錄材料為摻雜 carbazole 染料分子之 PMMA 高分子薄膜，光閘（gating）與寫入（writing）光源分別為紫外光（333.6nm）與藍綠光（488nm）雷射。隔年，同實驗群的 Bräuchle 也緊接著發表了一種近紅外光的記錄材料，其成分是摻雜 α -雙酮（ α -diketone）染料的聚氰基丙烯酸酯（(poly-cyanoacrylate)；瞬間膠）高分子薄膜（厚度 $400\ \mu\text{m}$ ）。此種材料可在光閘光源（汞燈紫外光波段）的曝照下，以近紅外波長（750nm-1100nm）寫入全像[144,145]。從此之後，雙波長記錄之感光高分子材料的開發和應用就少有人進行研究，尤其是適合

光通訊波段使用的記錄材料。然而，雙波長全像記錄方法卻被廣泛地使用在光化學領域，主要是用來研究有機染料分子的複雜光化學反應機制[146]。

直到 2007 年，Hirabayashi 等人以市售高分子材料 TP-1G (日本大曹化工) 為基底，摻雜一種稱為雙矽皖基五噻吩雙波長感光染料；bis(silyl)pentathiophene 和 Igacure651 或 2,2-雙烷氧基 2-基苯基乙醯苯；2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone，製作出一種厚 25 μm 的高分子薄膜並且對其進行雙波長 (410nm/ 660nm) 之全像記錄，展示這材料在多層光導全像記憶卡的應用[147]。一般而言，雙波長記錄材料均是以高分子為基底，另外摻入具有四能階系統的染料分子，此分子受到短波長之光閘光源的激發，會轉變成介穩中間態，可進而再次吸收長波長之寫入光源來進行全像干涉，在下段落將會介紹雙波長全像記錄原理。

雙波長全像記錄源自於早期科學家提出的雙光子激發 (two-photons excitation) 的觀念。不同於單光子激發，雙光子的激發必須兩個光子在空間與時間上均為同調，也就是三階非線性光學的效應，這意味著分子由基態 (ground state) 躍遷至激發態 (excited state) 的轉換效率相對較差 (可藉由快速的脈衝式雷射加以克服此問題，連續波形式的雙光子激發已經開發出來更加有助於實際的應用[148])。雙光子激發通常需要一種染料作為媒介，若做為雙波長全像記錄用途，表示它可以連續吸收兩種波長 (或頻率) 的光子進行光裂解反應 (photolysis) 和氫轉移 (hydrogen abstraction) 反應。此過程產生的自由基分子可與高分子基材或單體分子發生化學鍵結形成新的化學物種，在材料中形成

局部折率率的變化，是形成相位式體積全像光柵的主要原因。能滿足這些條件的染料分子，其分子能階至少為要具備三能階組態。圖 4-6 分別是可進行的雙波長激發兩種典型的染料分子能階：(a) 三能階 (b) 四能階系統。

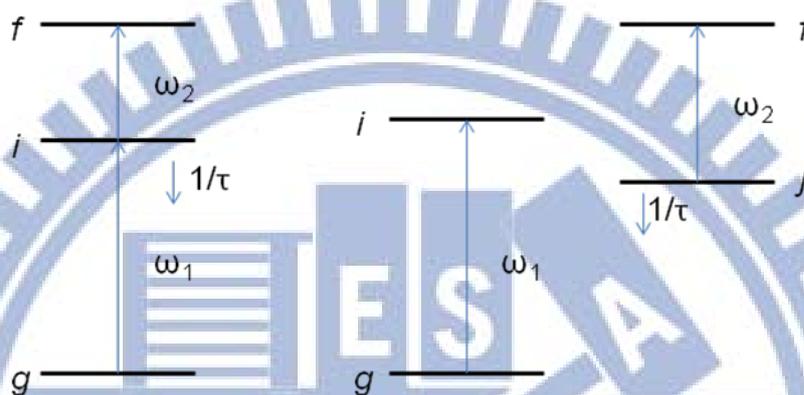


圖 4-6 雙光子激發的典型兩種能階 (a) 三能階系統 (b) 四能階系統

有機染料的雙波長光化學反應，原因是照光所引起之激發態分子（大部分為自由基）所產生的反應。不過，此過程牽涉到染料分子的電子躍遷。一般而言，未照光染料分子的初始態都位於基態g，若吸收某種波長（或頻率）的光子則可以躍遷到較高的能態，即沒有化學活性的中間態i和j；若吸收第二種波長（或角頻率）的光子，中間態會躍遷到具有化學活性的激發態f的位置。圖 4-6 (a) 為三能階系統，分子能階單重態（singlet state），若電子從基態g躍遷到中間態i必須吸收角頻率為 ω_1 的光子，且吸收面積為（absorption cross section，單位體積之分子吸收係數）和半生期為 σ_1 與 τ ，中間態i躍遷到激發態f必須吸收角頻率為 ω_2 的光子，且吸收面積為 σ_2 。故基態g進行雙光子吸收而躍遷到激發態f的速率會正比於 σ_1 、 σ_2 與 τ 三者間的乘積，這表示中間態分子

越多且存在的時間越長越容易吸收第二次光子進行光化學反應。然而，單重態能階的電子躍遷必須遵守電子自旋成對的規則，所以中間態分子的壽命是有限的。根據能量-時間測不準原理，g要遷到i的吸收截面積 σ_1 與中間態半生期 τ 的乘積必須遵守下列的關係 [151]：

$$(\sigma_1\tau)_{\max} = \frac{2\pi c^2}{\omega_1^2 \Delta\omega} = \frac{c}{(2\pi\nu)^2} \frac{c}{\Delta\nu} \quad (1)$$

方程式(1)說明 σ_1 與 τ 兩個參數呈現一種互相消長的關係，而且兩者乘積的極值由吸收光子的振動頻率(ν)和光源的同調長度($c/\Delta\nu$)決定，可見此系統是比較沒有效率的雙光子激發方式。通常染料首次吸收的光子為紫外光，振動頻率約為 10^{15} Hz，常用的氬-鎘氣體雷射同調長度約為10公分，所以 σ_1 與 τ 兩者乘積約為 $5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}$ 。

四能階系統如圖 4-6 所示，在數奈秒 (ns) 到數百皮秒 (ps) 的時間內，單重態的中間態 i 會透過內轉換機制 (intersystem crossing)，轉變為三重態 (triplet state) 之中間態 j，其半生期 τ 約在毫秒 (ms) 等級，在有些染料中甚至可到達數秒 [150-151]。相對於單重中間態，三重中間態存在的時間增加了數百萬倍，故在其他條件相仿的情況下，其躍遷到激發態的速率也隨之增加，故此系統屬於較有效率的雙光子激發方式。通常具有 α -雙酮結構的有機染料分子，如 carbazole、biacetyl、camphorquinone、phenanthrenequinone 和 benzil 就是屬於這種系統。

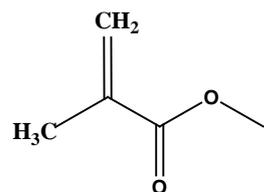
近年來，本實驗室研究 PQ/PMMA 感光高分子材料，其可製作成厚達數公分之高光學品質的塊狀材料，實驗上也顯示它具備曝光後體積收縮量不大的優點，非常適用於

體積全像的應用[152-154]。此外，為了改善 PQ/PMMA 感光高分子材料的儲存容量跟敏感度 S ，改變的高分子基材的組成成分，或混摻有機金屬化合物、摻雜硝基苯胺（notroaniline）[138]等相關研究也被探討。不過，無論混摻任何的化合物在 PQ/PMMA 感光高分子裡面，這種材料的感光範圍卻受限於 PQ 染料分子本身的吸收特性，只適用於短於 550nm 的記錄波長，為了可以將原本的全像寫入波段延伸至紅光或是近紅外光波長。對 2mm 厚的 PQ/PMMA 材料樣品進行雙波長全像記錄特性量測，以氬-鎘雷射（325nm）為光開光源，647nm 紅光雷射作為全像記錄的寫入光源，其單一全像的繞射效率最高可以到達 5%[150]。

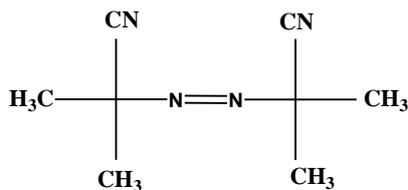
4.4 實驗部分

4.4.1 材料組成與樣品製備

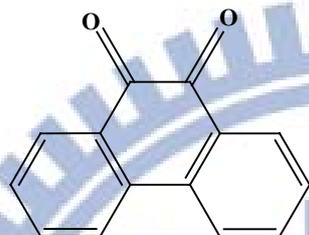
MMA(methyl methacrylate)單體購置於 Showa 公司並放置於冰箱中保存，其純化使用減壓蒸餾除去單體中的抑止劑。2,2-azio-bis-isobutyrolnitrile (AIBN) 為熱起使劑，購置於 Tokyo Chemical Industry (TCI) 公司，經由再結晶純化即可使用。光敏感劑，9,10-phenanthrenequinone (PQ) 與非線性光學有機高分子，N,N-dimethyl-4-nitroaniline (DMNA) 都購置於 TCI 公司。圖 4-7 表示所有化合物的化學結構。



Methyl methacrylate (MMA)



2,2-Azo-bis-isobutyronitrile (AIBN)



9,10-Phenanthrenequinone (PQ)



N,N-dimethyl-4-nitroaniline (DMNA)

圖 4-7 PQ : DMNA/PMMA 感光高分子組成的化學結構式

首先，把 DMNA 加入已純化過的 MMA 單體溶劑裡，其濃度為 0.56wt%，待 DMNA 完全溶解再依序加入 PQ 分子與熱起使劑 AIBN。PQ 分子濃度為 0.7wt%，AIBN 的濃度為 2wt%；DMNA 與 PQ 分子具有相同的莫耳數比例在感光高分子樣品。在 35°C 下用磁石攪拌直到所有的溶質分散和均勻混合，過濾器 (filter) 孔徑尺寸為 0.2 μm 被使用來篩選出 MMA 溶液中的雜質。我們使用兩階段的熱聚合用來製造 PQ : DMNA/PMMA 感光高分子。在第一階段中，混合溶液在 35°C 下攪拌 12~16 小時，直到它變的均勻黏稠。然後，把黏稠的溶液注入玻璃容器 (模具) 10cm×10cm×2mm。在第二階段中，將灌好黏稠單體的模具置於 45°C 的熱風循環烘箱中烘烤 72 小時，直到大部分的單體 MMA 聚合形成堅硬的高分子塊材。所有的樣品都在暗室的環境被準備。可以用這樣的方法來製造 2mm

厚的塊狀感光高分子，其具有良好的光學品質。

4.4.2 全像記錄實驗方法

寫入光源的波長為 647nm 氬離子雷射，把其分出兩道S-偏振態的光束以空氣中夾 28 度在 PQ : DMNA/PMMA 的樣品中寫入全像，每道寫入光束的能量密度為 $247\text{W}/\text{cm}^2$ ，藉由光偵測器測量光強度的變化，可繪出繞射效率和曝照時間的對應曲線圖。圖 4-8 是全像記錄的光學實驗架構圖。

另外，我們使用 325nm 氬-鎘雷射用來激發材料的光源光閘，其雷射光強度為 $368.85\text{W}/\text{cm}^2$ ，寫入光源的波長為 647nm 氬離子雷射，把其分出兩道S-偏振態的光束以空氣中夾 28 度在材料中寫入全像，藉由材料背面的矽基底光偵測器測量光強度的變化，可繪出繞射效率和曝照時間的對應曲線圖。樣品材料的布拉格選擇性曲線也被量測，把美國空軍解像力測試圖案(USAF resolution test chart)，做為記錄影像全像的資訊頁面並重建光學圖案，再以 CCD (640×480 畫素) 攝影器擷取經過透鏡放大後的影像。

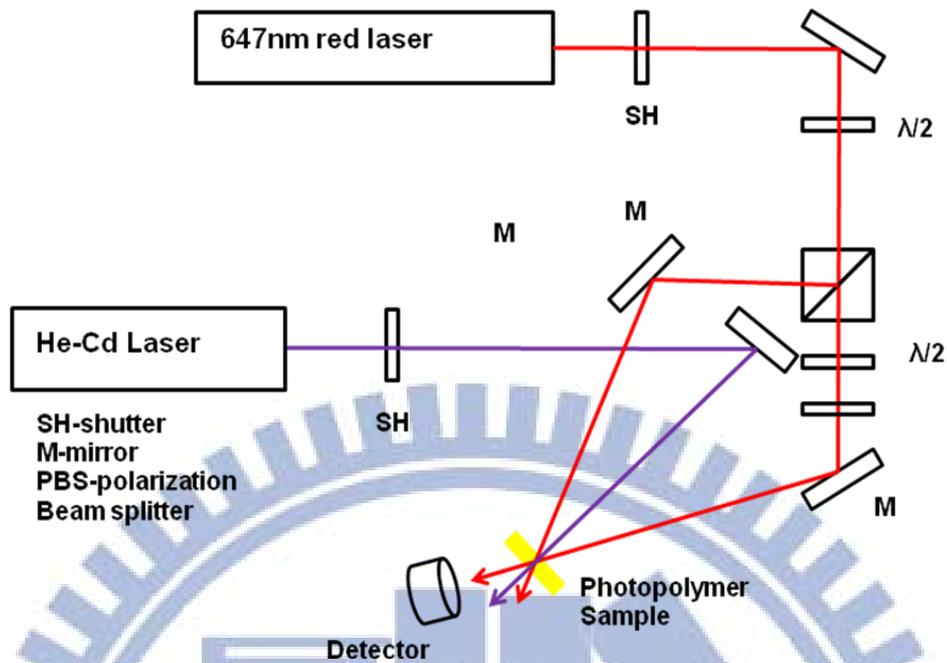


圖 4-8 單波長全像記錄與雙波長記錄光學架構圖(M：鏡子，Sh：電子快門， $\lambda/2$ ：半波片，Detector：矽基底光偵測器，PBS：偏極化分光鏡)

4.4.3 材料化學量測

質譜儀分析，利用VG Biotech TRIO-2000 質譜儀，來分析曝光前和曝光後的PQ：DMNA/PMMA 樣品，以確定在曝光後的樣品是否產生新的分子量的資訊。使用紅光雷射 647nm曝照我們的樣品其能量密度為 $247\text{W}/\text{cm}^2$ 。

X 光光電子能譜儀分析(X-ray photoelectron spectroscopy；XPS)，藉由Microlab 350 instrument於室溫下進行分析，XPS系統壓力低於 2×10^{-8} torr，X 光源為Mg $K\alpha$ (1253.6 eV)，通過樣品表面能量為 40eV，利用此技術分析可提供照光後的感光高分子材料的氧元素化學組成。

4.5 實驗結果

4.5.1 光學性質量測

在材料進行雙波長全像量測之前，必須了解 PQ : DMNA/PMMA 感光高分子的光敏感特性，分別對六種不同的樣品進行 UV-VIS 的光譜量測。此實驗中所用來量測的儀器為日本島津儀器儀器公司 (Shimadzu) 生產的 UV-3600 (UV-VIS-NIR) 光譜儀，其偵測波段可以從 185nm 掃描到 3.3 μm ，待測物為染料樣品溶於 MMA 單體與使用紅光雷射 647nm 曝光前後的塊狀感光高分子，觀察各種樣品的感光波段。

首先，把 PQ 分子和 DMNA 分別溶於 MMA 單體，PQ 分子在 MMA 單體內的濃度為 3×10^{-10} M，DMNA 的濃度為 3×10^{-9} M，以 MMA 單體溶液為空白的對照樣品組，裝滿兩種溶液的石英槽置入光譜儀在進行光譜掃描。圖 4-9 為 PQ 分子與 DMNA 在 MMA 單體的 UV 吸收圖，從圖中可以看出 PQ 分子與 DMNA 的吸收情況。由吸收曲線看來，未曝光的 PQ 染料分子在短於 500nm 的範圍有一個相當大的吸收帶，而此吸收帶約為在 320nm 與 410nm 附近的主峰與副峰所組成的。根據有機光譜學理論，此兩者的吸收峰為 α -雙酮 (α -diketone) 型染料分子能階上的 $n-\pi^*$ 與 $\pi^*-\pi^*$ 的電子躍遷[155,156]。一般而言， $n-\pi^*$ 電子躍遷是屬於藍綠光吸收波段，適合用於單波長全像記錄，若考慮記錄時在材料的厚度方向吸收不能太強，則必須選擇副峰尾端吸收較弱的記錄波長，如 488nm 與 514nm。

由於 PQ 染料分子在波長長於 550nm 的區域是幾乎沒有吸收的，所以 PQ 染料分子位於此波段內 (近紅外光範圍) 無法使用單波長全像記錄方法寫入全像。除非，藉由 $\pi^*-\pi^*$ 電子躍遷的紫外光波段的吸收，將 PQ 染料分子從基態激發到中間態，讓中間態吸收第二種波長的光子 (紅光或近紅外光) 至活性激發態，在進行光化學反應。另一個未

曝光的DMNA分子在短於 450nm的範圍有一個相當大的吸收帶，而此吸收帶的主峰約為在 380nm附近，由圖譜來看DMNA也會對紫外光波段有吸收，其波長長於 500nm區域是幾乎沒有吸收的。

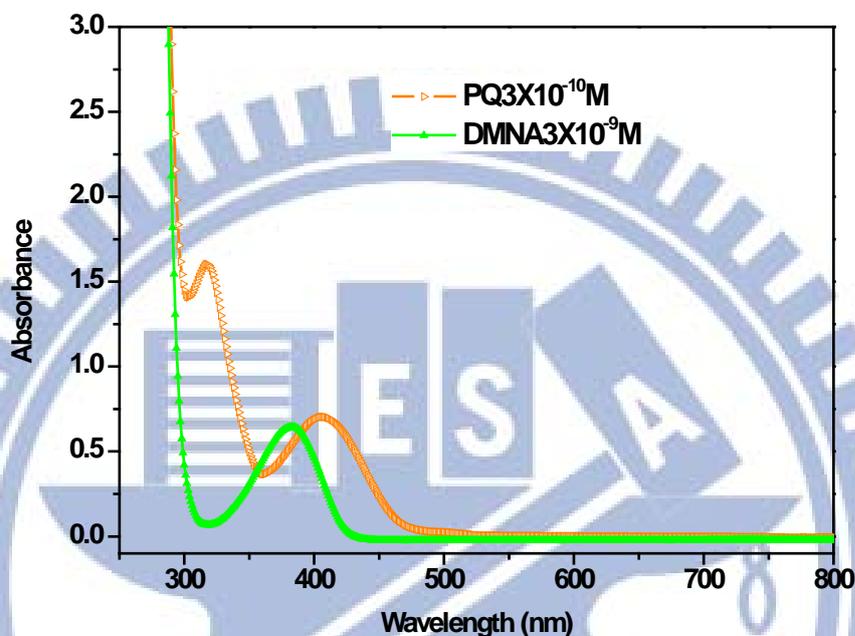


圖 4-9 PQ/MMA 與 DMNA/MMA 在 MMA 單體的 UV-Vis 吸收圖

圖 4-10 為 PQ/PMMA 樣品和 PQ : DMNA/PMMA 樣品曝光前後的 UV 吸收光譜圖。

PQ 分子和 NLO 有機分子 DMNA 的濃度在製作塊狀感光高分子已經提過在此不多敘述。

從圖 4-10 中，看到添加 NLO 有機分子 DMNA 至 PQ/PMMA 感光高分子，PQ : DMNA/PMMA

的吸收數值稍略有一些微變化與 PQ/PMMA 的樣品相比較下。使用紅光雷射 647nm 曝照

PQ/PMMA 和 PQ : DMNA/PMMA 兩個樣品，我們觀察到曝光後的 PQ/PMMA 和 PQ :

DMNA/PMMA 兩條 UV 吸收曲線是重疊在一起，這意指著 PQ 染料分子在 PQ :

DMNA/PMMA 塊材中可能是唯一的光敏感劑。另外，還有值得一提的現象是 PQ/PMMA

和 PQ:DMNA/PMMA 兩個樣品位於波長 600nm~700nm 是屬於可以忽略 (insignificant) 的吸收。從 UV-Vis 圖譜上來看，PQ/PMMA 和 PQ:DMNA/PMMA 在未曝光前，對紅光或近紅外區域相當不敏感。

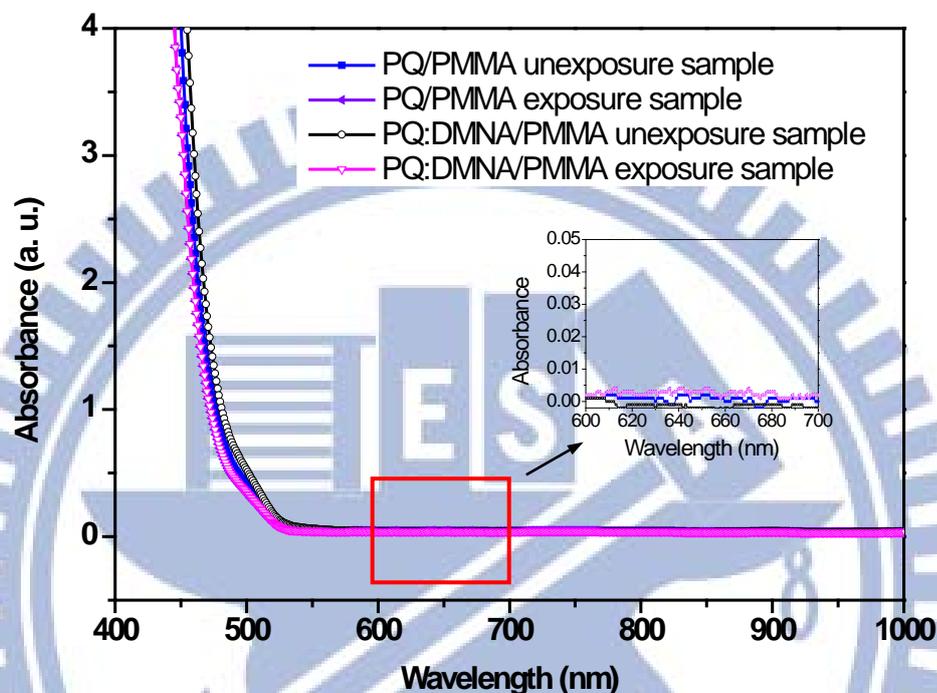


圖 4-10 PQ/PMMA 樣品和 PQ:DMNA/PMMA 曝光前後的 UV-VIS 圖

4.5.2 全像記錄量測

在之前的研究[150]得知 PQ/PMMA 要延伸至不感敏的紅光波段，需使用雙波長記錄方法其繞射約為 5%。混摻 DMNA 至 PQ/PMMA 感光高分子，並使用單波長紅光 647nm 進行全像記錄其結果如圖 4-11 所示。

從圖 4-11 顯示單波長 647nm 全像記錄在 PQ/PMMA (藍線) 和 DMNA:PQ/PMMA (黑線) 樣品，繞射效率對曝光時間的動態變化。比較這兩條曲線，發現添加 DMNA 於 PQ/PMMA 材料內，其繞射效率逐漸增加，達到最大值~43%，然後進一步曝照繞射效

率的數值會慢慢地往下掉。同時，PQ/PMMA的繞射效率是 $\sim 10^{-4}\%$ ，其繞射效率比PQ：DMNA/PMMA小 10^5 倍。因此，PQ/PMMA幾乎是對紅色波長完全不敏感。此外，全像實驗也對DMNA摻雜至PMMA（DMNA/PMMA）進行記錄，其並無觀察到繞射光。由這些實驗結果得知，PQ：DMNA/PMMA對紅色敏感的全像記錄會伴隨著PQ和DMNA一起參與光化學反應，相關的化學分析在後面的章節會繼續討論。

另一方面，我們使用雙波長記錄 PQ：DMNA/PMMA 樣品材料來解釋我們的假說，即紅光雷射 647nm 曝照 DMNA：PQ/PMMA 感光高分子，DMNA 本身會產生二倍頻的效應（二倍頻的效應只存在分子與分子之間 $647/2=323.5$ ），雙波長記錄 PQ：DMNA/PMMA 樣品材料其結果如圖 4-12 所示。使用雙波長全像記錄圖 4-12 黑線顯示單波長（647nm）全像記錄時，繞射效率對曝光時間的動態變化；紅線是指外加 UV（325nm）光閘光源曝照材料之結果。對照兩條曲線，發現無光閘光源開啟下進行全像記錄，PQ：DMNA/PMMA 樣品材料對 647 nm 的光敏感度有大幅度的提升，隨著記錄時間的增加，繞射效率逐漸上昇，大概在 310 分鐘時達到飽和數值 43%；之後，隨著曝光時間的增加而緩慢地下降。然而，開啟光閘光源時，PQ：DMNA/PMMA 樣品材料的繞射效率數值有劇烈地提昇，飽和數量級約在 52 %。此外，我們觀察光閘光源開啟時，材料敏感度增加非常地快速，曝光時間約為 120 分鐘其飽和數值已到達最大，這說明了 DMNA 分子對 UV 光敏感，使用雙波長記錄可以有效地改善材料的敏感度並使繞射效率也提升。

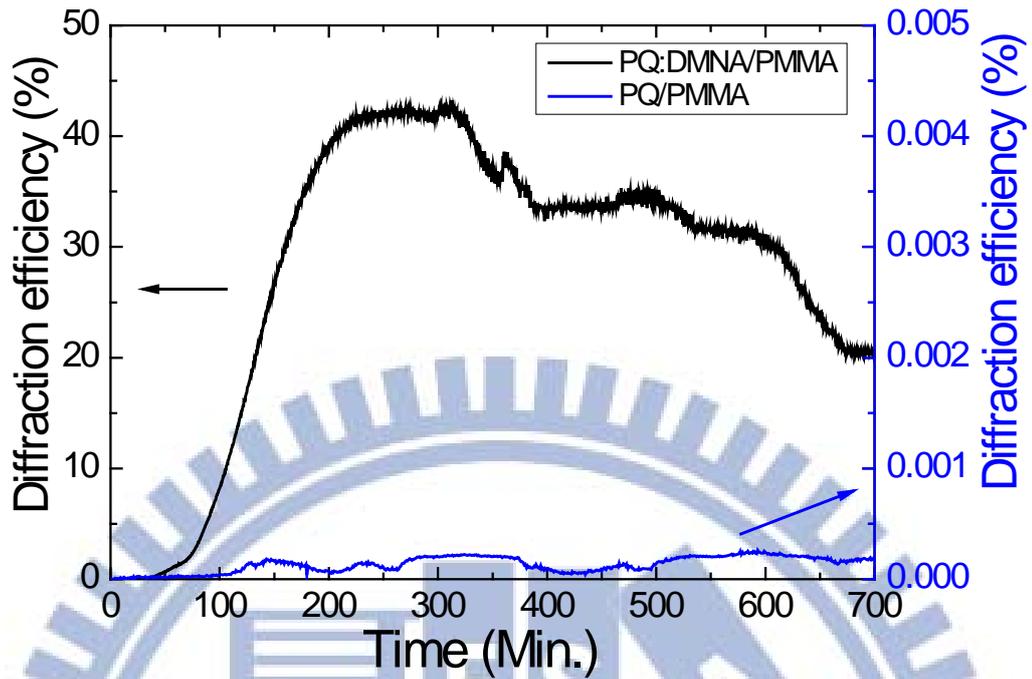


圖 4-11 PQ : DMNA/PMMA 和 PQ/PMMA 感光高分子之紅光繞射效率

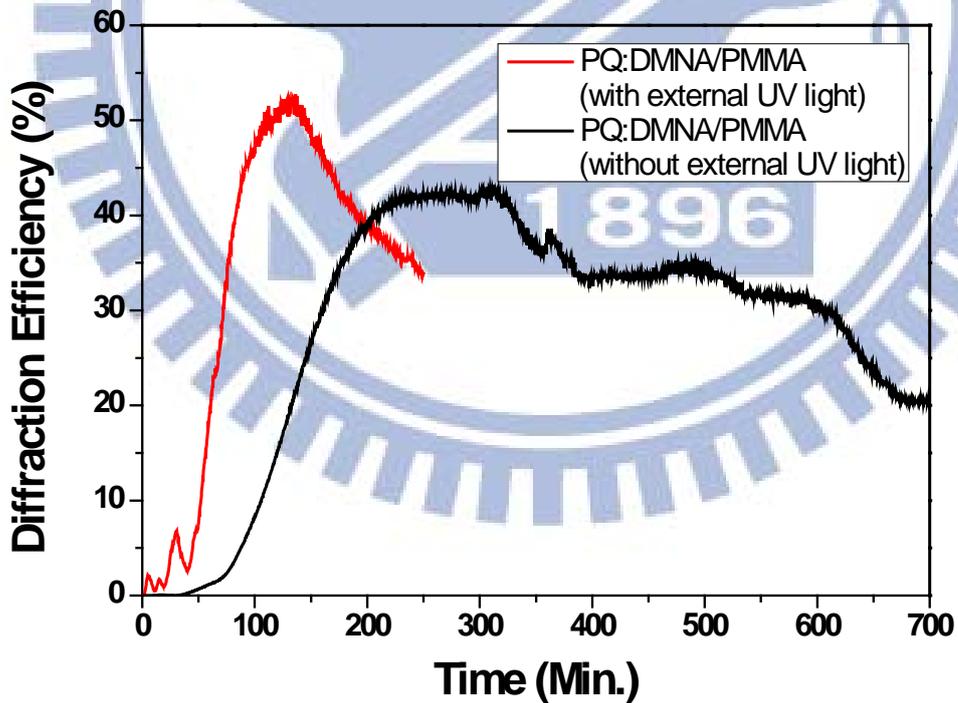


圖 4-12 在有無光閘光源曝照下，紅光繞射效率對曝光時間的動態變化圖

4.5.3 布拉格選擇率實驗

我們藉著使用旋轉平台轉動來量測樣品的布拉格角度選擇率。當樣品的繞射效率

~40%左右來量測其布拉格角度選擇率，每 0.005 度旋轉一次並測量其訊號結果表示在圖 4-13。在圖 4-13 中，空心圓圈是實驗數據，實線是理論模擬，而實線則是依據 Konlignik[157]理論模擬計算所繪的擬合曲線。實驗數據和理論模擬的一致性表明了 PQ:DMNA/PMMA 感光高分子在紅光區域是全像應用合適的材料。

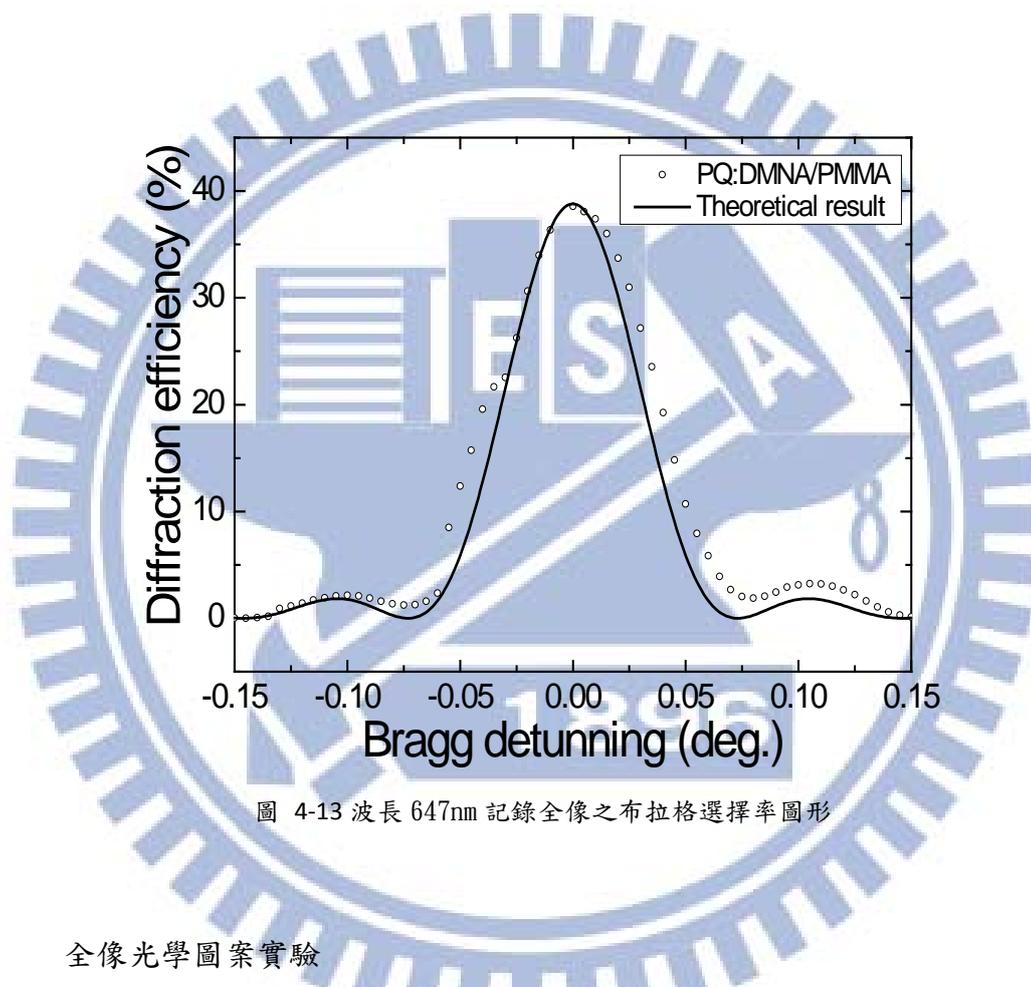


圖 4-13 波長 647nm 記錄全像之布拉格選擇率圖形

4.5.4 全像光學圖案實驗

全像圖案儲存的實驗裝置表示在圖 4-14，進行記錄全像圖案儲存在 PQ/PMMA/DMNA 樣品上的測試。實驗上是將材料稍放置偏離傅立葉平面；檢測到的原始圖像和重建圖像由 CCD 攝影頭（640x480 像素）觀察，如圖 4-15 所示。圖 4-15 (a) 及 (b) 分別為原始影像與重建影像，重建後的圖像幾乎沒有失真且具有相當高的保真度。這意味

著 PQ/ PMMA/ DMNA 的也是適合於體全息存儲和干涉。

4.5.5 PQ : DMNA/PMMA 化學分析量測

質譜 (Mass) 量測

從質譜圖我們可以得知樣品在曝光之後是否有新的產物出現，我們使用紅光雷射 647nm 曝照我們的樣品，其能量密度為 $247\text{W}/\text{cm}^2$ 。圖 4-16 是未曝光 PQ : DMNA/PMMA

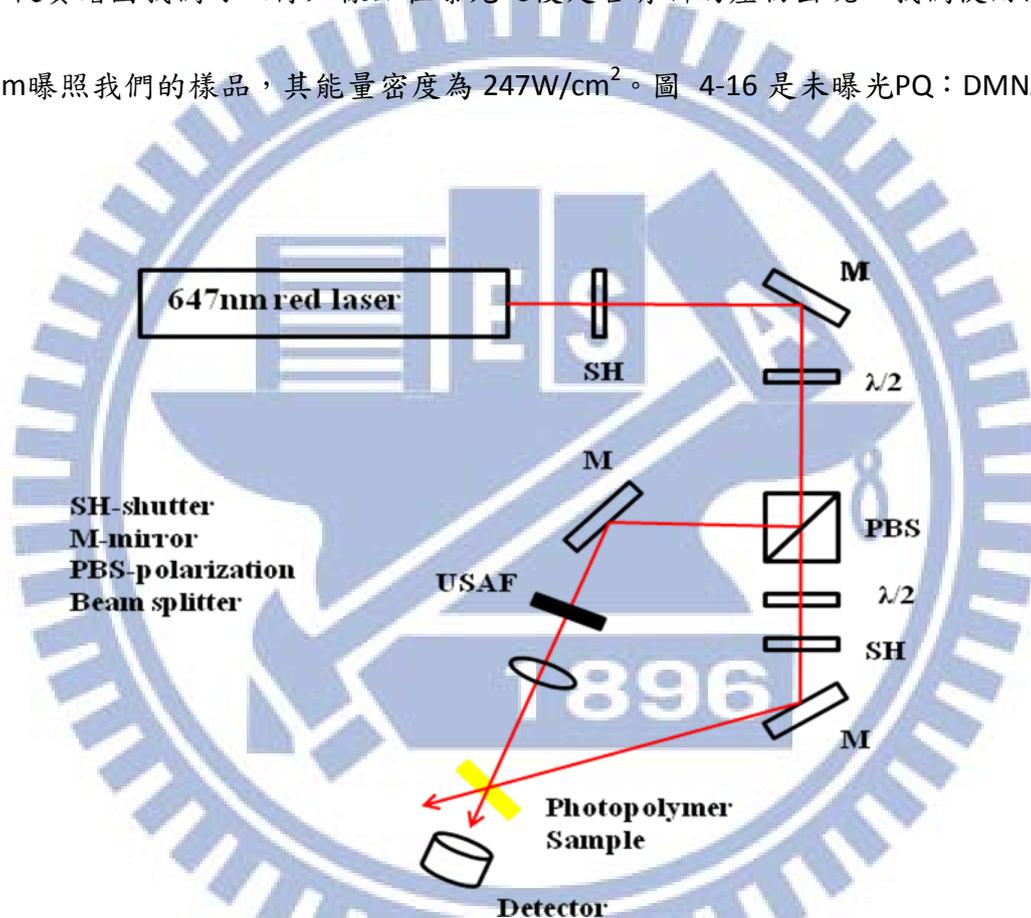


圖 4-14 全像圖案儲存記錄實驗裝置圖

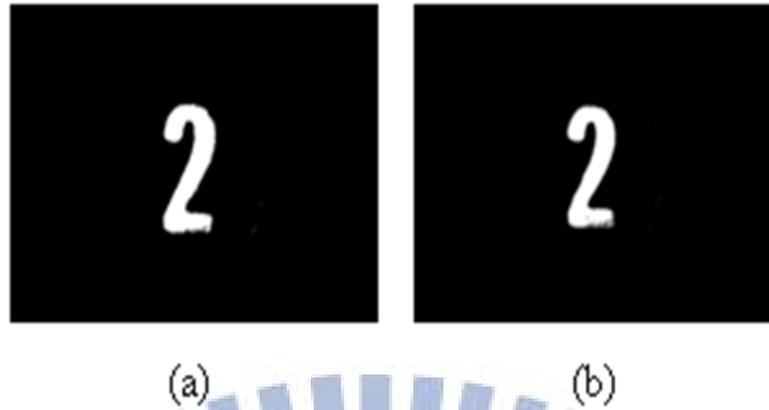


圖 4-15 全像光學圖案記錄實驗(a)原始影像(b)重建影像

感光高分子的質譜圖，曝光前仍可以看到 MMA、DMNA、PQ 的分子量訊號峰。樣品曝光後的質譜在圖 4-17，從圖中可以看出 PQ 分子已經消耗，DMNA 的訊號峰還在。另外也發現有三個新形成的訊號峰，PQ-MMA 的 308 特性訊號峰存在著[155]，332 特性訊號峰是 DMNA-DMNA；另一個特性訊號峰 373 是 PQ-DMNA。

之前的研究提出使用綠光雷射 532nm 曝照 PQ：DMNA/PMMA 感光高分子，DMNA 並不會與 PQ 和 MMA 反應[138]，為了更清楚探討 332 這個特性訊號峰，把 PQ：DMNA/PMMA 感光高分子用 532nm 雷射曝照其曝光能量與紅光雷射 647nm 相同，其結果在圖 4-18。從圖 4-18 的結果發現有兩個特性訊號峰，PQ-MMA 的特性訊號峰和 DMNA-DMNA332 特性訊號峰。這可能是雷射的曝光能量很高，使 DMNA 分子形成分子間的鍵結；而在圖 4-16 中發現並沒有 PQ-DMNA 這個特性訊號峰。

再者，之前的研究提出 DMNA 的 second harmonic generator(SHG)訊號被測量在不同的基材 (host) 上[158,159]，基材 (host) 的骨幹 (framework) 並不會影響到 DMNA 的

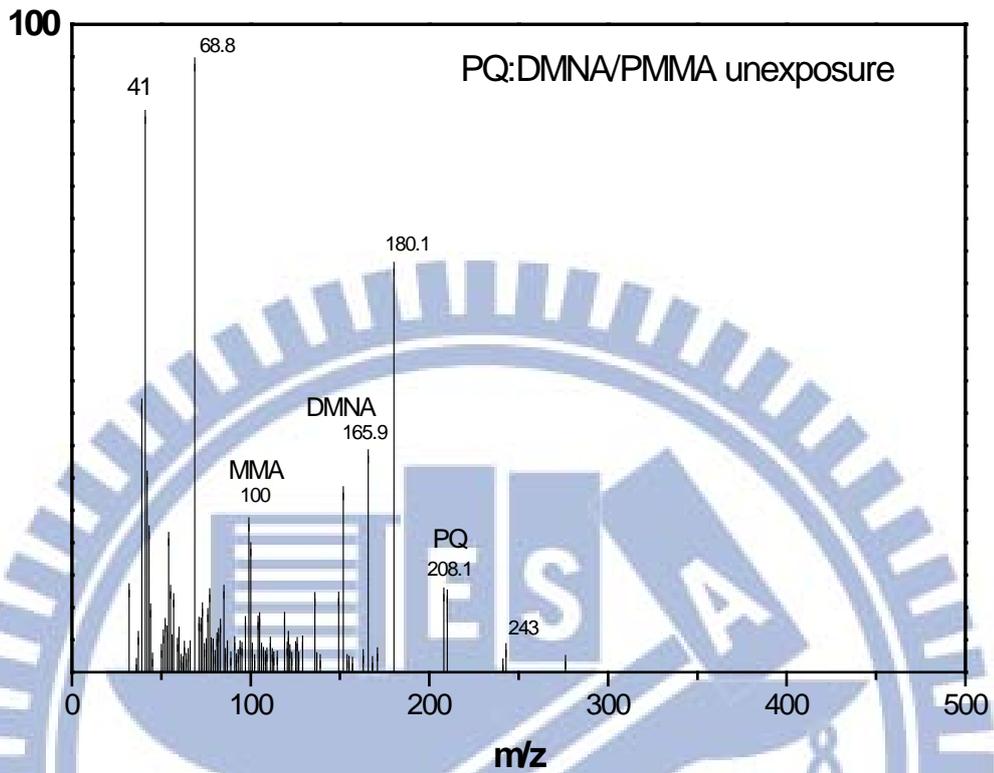


圖 4-16 PQ : DMNA/PMMA 樣品未曝照質譜圖

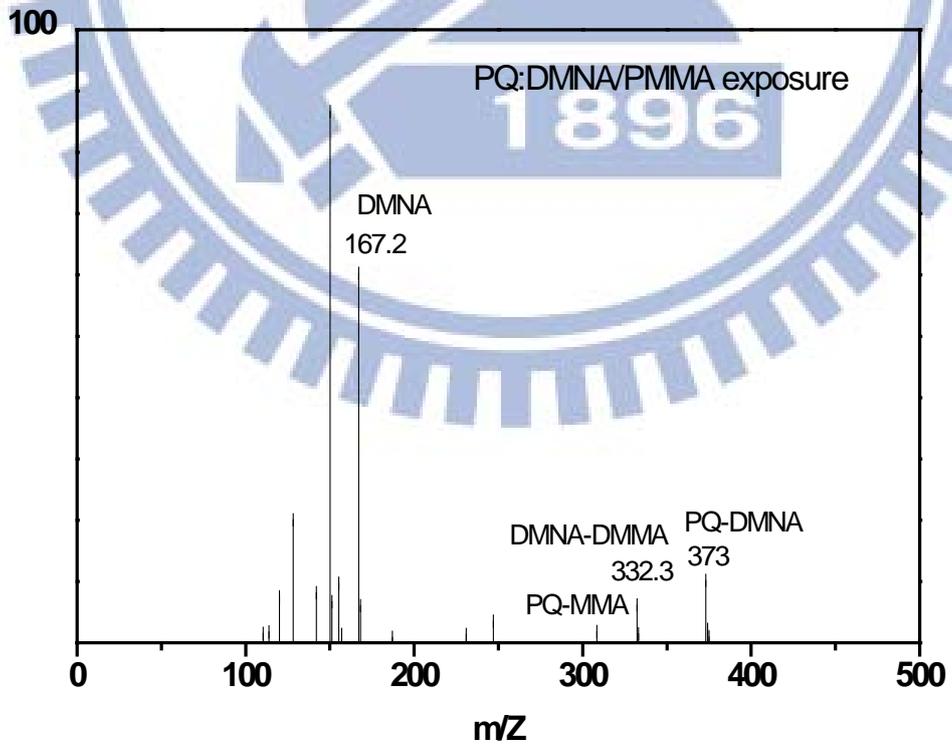


圖 4-17 PQ : DMNA/PMMA 樣品使用 647nm 雷射曝光質譜圖

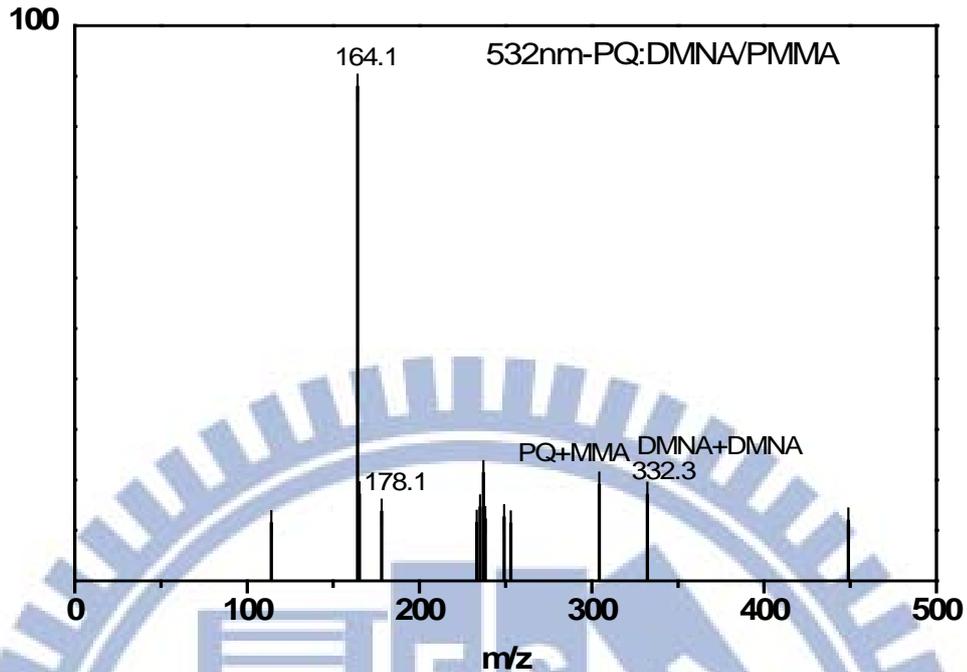


圖 4-18 PQ:DMNA/PMMA 樣品使用 532nm 雷射曝光的質譜圖

活性，SHG 活性是與 DMNA 分子的排列有關係，分子間鍵結扮演了很重要的角色來決定有機晶體的分子順向性(orientation)。在我們的模型 (matrix)，藉由高能量的紅光雷射 647nm 曝照 PQ:DMNA/PMMA 感光高分子，其可能會誘導雜亂的分子產生鍵結跟排列；而 DMNA 分子開始排列，形成分子間鍵結且具有偶極矩，產生二次 SHG。因此，使用 647nm 雷射曝光我們的感光高分子，DMNA 分子會產生規則的排列並有 SHG 的效應；而此 SHG 的效應只存在分子與分子之間並使 647nm 的波長轉變成 323.5nm 進而與 PQ 分子產生反應。

X 光光電子能譜儀分析 (XPS)

我們進一步使用 XPS 針對曝光後 PQ:DMNA/PMMA 感光高分子進行元素分析，圖

4-19 為曝光前後PQ:DMNA/PMMA感光高分子氮元素組成能譜圖，從圖中可清楚的看見 401 eV與 404.5 eV兩個位置的波峰，分別為DMNA分子上的N 與 NO₂ [160-163]，而曝光與未曝光的兩張圖譜對照發現，在DMNA分子官能基 - NC₂H₆組成位置是一致的，而 - NO₂的波峰在曝光後會分裂出兩個小的波峰，因此說明了DMNA分子是 - NO₂官能基參予反應。

4.6 小結

在本章節中我們發現了一個有趣的現象，DMNA:PQ/PMMA 感光高分子可以用紅光雷射 647nm 進行全像記錄其繞射效率最大值~43%，對 2mm 厚的 DMNA:PQ/PMMA 感光高分子使用紅光雷射 647nm 記錄，其布拉格角度選擇率也非常接近理論預測的 sinc 平方函數；全像光學圖案具有非常好的重建影像品質。這些實驗結果都說明了 DMNA:PQ/PMMA 感光高分子其材料敏感度延伸到原本單波長全像記錄不敏感的紅光波段，這個材料也可利於應用在較長波段的體積全像應用上。並使用雙波長全像記錄來解釋我們的假說，當紅光雷射 647nm 曝照 DMNA:PQ/PMMA 感光高分子，DMNA 本身會產生二倍頻的效應（二倍頻的效應只存在分子與分子之間 $647/2=323.5$ ）；在 325nm 光閘光源曝照下，樣品材料對 647nm 的繞射效率提升到~52%且其敏感度也增加，用此來說明 DMNA 本身對 UV 光會有反應。另外，我們也利用質譜儀與 XPS 提供證據說明了在紅光雷射 647nm 曝照 DMNA:PQ/PMMA 感光高分子，PQ 與 DMNA 會產生反應。

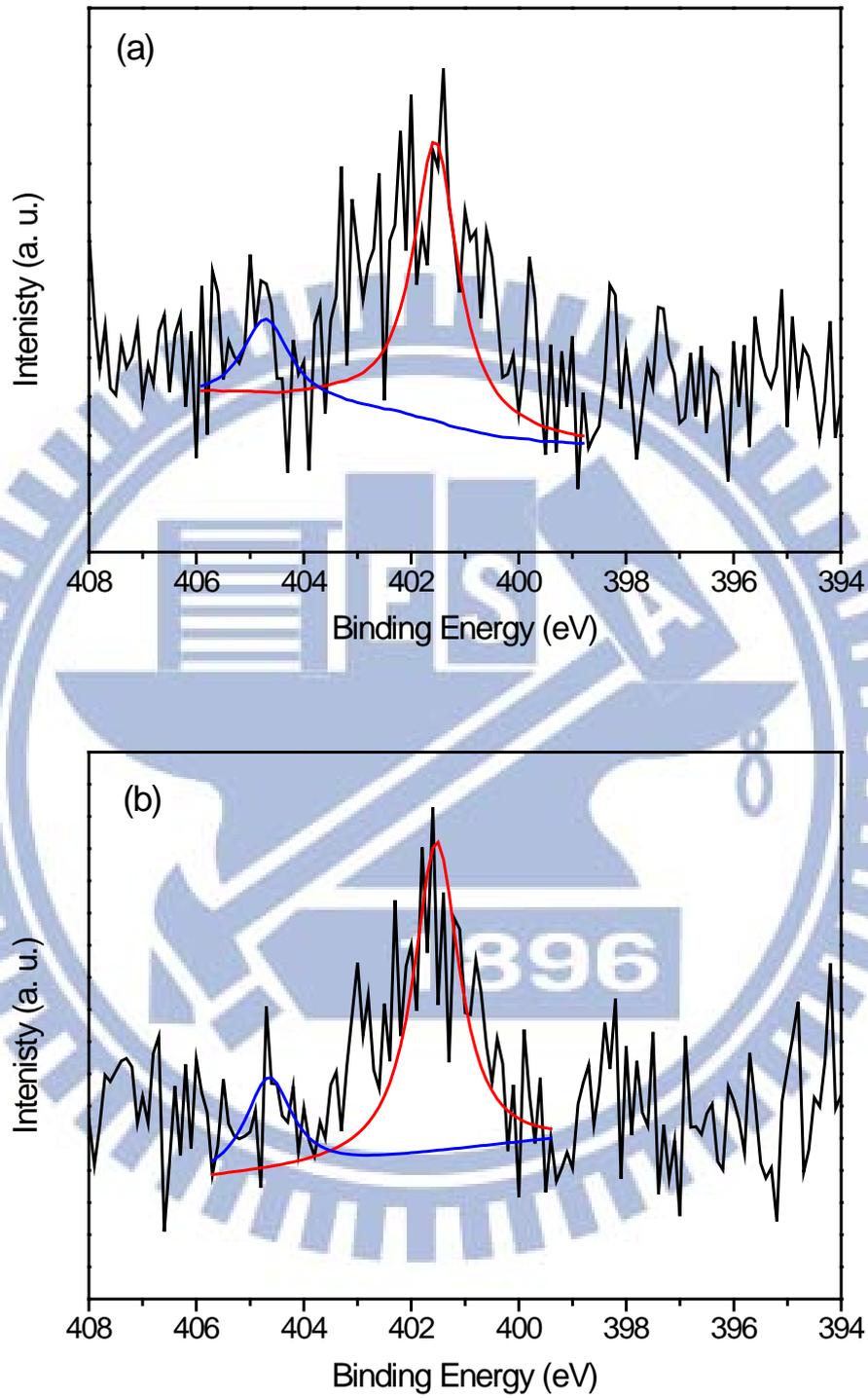


圖 4-19 PQ : DMNA/PMMA 樣品子 N 1s 之 XPS 能譜圖 (a) 未曝光 (b) 已曝光

第五章結論與未來展望

本論文的研究主要在於改善感光高分子材料的全像記錄特性(繞射效率、動態儲存範圍)的提升，藉由光學特性分析與化學分析，瞭解了所製備材料的優缺點與改善的方向。

因此在本章節對於前面章節的研究所得的結果進行總結。

1. 以PQ/Poly (HEMA-co-MMA) 系統的感光高分子，在混摻鑰系有機金屬化合物加入後，全像記錄的特性繞射效率與動態範圍M#次序為： $\text{Lu}(\text{ac})_3 > \text{Yb}(\text{ac})_3 > \text{Er}(\text{ac})_3 > \text{PQ} > \text{Nd}(\text{ac})_3 > \text{Ce}(\text{ac})_3$ 。體積全像特性增加的趨勢與原子序 (atomic number) 增加次序是一致 ($\text{Lu} > \text{Yb} > \text{Er} > \text{Nd} > \text{Ce}$) 與金屬離子半徑的次序相反 ($\text{Lu}^{3+} < \text{Yb}^{3+} < \text{Er}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Ce}^{3+}$)。混摻 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 感光高分子的繞射效率與動態範圍M#提升 3.4 倍與 2 倍。在 FTIR與XPS 等光譜的分析下，發現了 $\text{Lu}(\text{ac})_3$ 分子在曝光的過程中會與PQ 分子產生光化學反應，而使 $\text{Lu}(\text{ac})_3/\text{PQ}/\text{Poly}(\text{HEMA-co-MMA})$ 感光高分子的全像記錄特性提升，也使用UV-VIS和CV圖譜解釋了M#增加的原因。

2. 以 PQ/PMMA 系統的感光高分子，在混摻非線性光學有機材料 DMNA 後，用紅光雷射 647nm 對 2mm 厚的 DMNA : PQ/PMMA 感光高分子進行全像記錄其繞射效率最大值~43%，其布拉格角度選擇率也非常接近理論預測的 sinc 平方函數；全像光學圖

案具有非常好的重建影像品質。這些實驗結果都說明了 DMNA : PQ/PMMA 感光高分子在沒有紅光吸收的波段，其材料敏感度延伸到不吸收的紅光波段，此材料也可利於應用在較長波段的體積全像應用上。

對於未來的研究方向，非線性光學有機分子是一個相當有趣的主题，應用於全像材料上說不一定會有意外的收穫。第一：現有的材料 DMNA : PQ/PMMA 感光高分子可以嘗試用 1064nm pulse laser 進行全像記錄；另外也可以混摻其他非線性光學有機分子，如 N,N-diethyl-4-nitroaniline(DEMA)、N-cyanomethyl-N-methyl-4-nitroaniline(CMNNA) 與 p-nitroaniline(NA)於 PQ/PMMA 感光高分子，使用紅光雷射 647nm 記錄並探討之。



第一章 參考文獻

1. R. A. Lessard and G. Manivannan: Proc. SPIE **2405**, 2,(1995).
2. F. H. Mok, Opt.Letts. **18**, 915,(1993).
3. P. Gunter, J. P. Huignard Ed.,Springer Verlag **61**, Berlin (1988).
4. B. L. Booth,Appl. Opt. **11**, 2994,(1972).
5. C. P. Yang, S. H. Lin, M. L. Hsieh, K. Y. Hsu and T. C. Hsieh, Int'l J. of High Speed Electronics & Systems **8**, 749,(1997).
6. P. J. van Heerden,Appl. Opt. **2**,393,(1963).
7. H. Kogelnik,Bell Syst. Tech. J. **48**,2909,(1969).
8. P. Hariharan, Optical Holography: Principles, techniques, and applications, Cambridge,New York, 45,(1996).
9. G. W. Burr, "Doctoral Dissertation: Volume Holographic Storage Using the 90 °Geometry," California Institute of Technology, Pasadena, Calif.(1996).
- 10.K.Y. Hsu and S.H.Lin,Proc.SPIE **5206**,142,(2003).

第二章 參考文獻

11. Cheben P, Calvo ML, Del Monte F,Opt. Spect. 103, **855**, (2007) .

12. Passaro VMN, Magno F, Laser Phys. **17**, 231, (2007) .
13. Smimova TN, Sakhno OV, Strelets IA, Tech. Phys. **43**, 708 (1998) .
14. Ono H, Mohamad NRB, Sasaki T, Liqu. Cryst. **35**, 633, (2008) .
15. Bobrovsky A, Shibaev V, Wendorff J, Liqu. Cryst. **34**, 1, (2007) .
16. Manivannan G, Lemelin G, Changkakoti R, Appl. Opt. **33**, 34 (1994) .
17. Trepanier F, Manivannan G, Changkakoti R, *Can. j. phys.* **71**, 423, (1993).
18. Abbate G, Vita F, Marino A, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **453**, 1, (2006).
19. Park MS, Kim BK, Nanotech. **17**, 2012, (2006)
20. Mallavia R, Fimia A, Blaya S, J. mod. opt. **46**, 599, (1999).
21. Cokbaglan L, Arsu N, Yagci Y, Macro. **36**, 2649, (2003).
22. Aydogan B, Gundogan AS, Ozturk T, Macro. **41**, 3468, (2008).
23. Li SJ, Wu FP, Wang EJ, Photochem. Photobio A, **197**, 74, (2008)
24. Li CD, Luo L, Wang SF, Chem. Phys. Lett. **340**, 444, (2001).
25. Timothy JT, Joel E. B, Vicki L C, Chem. Mater. **12**, 1431, (2000).
26. Jeong YC, Lee S, Park JK 2007, Opt. Expre. **15**, 1497, (2007).
27. Liu GD, He QS, Luo SJ, Chin. Phys. Lett. **20**, 1733, (2003).
28. Chung DW, Kim JP, Kim D, J. Ind. Eng. Chem. **12**, 783, (2006).
29. Choi DH, Cho MJ, Yoon H, Opt. Mater. **27**, (2004).

30. Suratwala T, Hanna ML, Whitman P,J. non-cryst solid **349**, 368,(2004).
31. Carretero L, Murciano A, Blaya S, Opt. Expre. **12**, 1780,(2004)
32. Hsiao YN, Whang WT, Lin SH, Opt. Eng. **43**, 1993,(2004).
33. Hsiao YN, Whang WT, Lin SH,Japan. J Appl. Phy. **44**, 914,(2005).
34. Hsu KY, Lin SH, Hsiao YN,Opt. Eng. **42**, 1390,(2003).
35. Hsiao YN, Whang WT, Lin SH, Hsu KY,Japan. J. Appl. Phy. **45**, 8699,(2006).
36. Kim E, Woo J, Kim B,Liqu. Cryst. **34**, 79,(2007).
37. Suleiman YS, Ghosh S, Abbasov ME, J. Mater. Sci., Mater. Electron. **19**, 662,(2008).
38. Li X, Chon JWM, Gu M, Aust. j. chem. **61**, 317,(2008).
39. Suzuki N, Tomita Y,Opt. Expre. **14**, 12712,(2006).
40. Tomita Y, Furushima K, Ochi K, Appl. Phys. Lett. **88**, 071103-1,(2006).
41. Suzuki N, Tomita Y,Appl. Opt. **43**, 2125,(2004).
42. Naoki HAYASHIDA, Atsuko KOSUDA, and Jiro YOSHINARI,Japan.J. Appl. Phy. **47**, 5895,(2008)
43. Davidenko NA, Spitsyna NG, Lobach AS, High Ener. Chem. **42**, 45,(2008).
44. Mosinger J, Janoskova M, Lang K,J. Photochem. Photobio A **181**, 283,(2006).
45. Anbalagan V, J. Coord. Chem. **56**, 161,(2003).
46. Hayes JA, Schubert DM, Amonette, J. Photochem. Photobio_A **197**,245,(2008).

47. Park, HY; Lee, DW; Lee, HS, React. Kinet Cat. Lett. **79**, 245,(2003).
48. Suzuki N, Tomita Y, Appl. Opt. **46**, 6809,(2007).
49. Suzuki N, Tomita Y, Ohmori K, Opt. Expre. **14**, 12712,(2006).
50. Kim WS, Jeong YC, Park JK, Opt. Expre. **14**, 8967,(2006).
51. Annapoorna A, Sergei L. Sochava, Lambertus H, Opt. Lett. **22**, 919,(1997).
52. Judeinstein P, Oliveira PW, Krug H, Schmidt H, Adv. Mater. Opt. Elect. **7**, 123,(1997).
53. Hyo-jin Lee, Bhimrao D, Sarwade, Jiyoung P, Eunyoung, Opt. Mater. **30**, 637.(2007).
54. Kim MR, Choi YI, Park SW, Lee JW, Lee JK. J. Appl. Poly. Sci. **100**, 4811,(2006).
55. Pu A, Curtis K, Psaltis D, Opt. Eng. **35**, 2824,(1996).
56. Linke RA, Redmond I, Thio T, Chadi DJ, J. Appl. Phys. **83**, 661,(1997).
57. Kim YH, Sohn SD, Lee YH, Appl. Opt. **43**, 2118,(2004).
58. Y. N. Hsiao, W. T. Whang and S. H. Lin, Opt. Eng. **43**, 1993, (2004),
59. J. Mumburu, I. Solomatine, D. Psaltis, S. H. Lin, K. Y. Hsu, W. Z. Chen and W. T. Whang, Opt. Commun. **194**, 103, (2001).
60. S. Farid, D. Hess, G. Pfundt, K. H. Scholz and G. Steffan, Chem. Commun. **434**, 638, (1968).
61. B. D. Padalia, W. C. Lang, P. R. Norris, L. M. Watson, D. J. Farbian, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, Math. Phys, **354**, 269, (1977).
62. A. Zenkevich, Y. Lebedinshii, G. Scarel, M. A. Fanciulli, NATO Sci. Seri. II Math., Phys. Chem.,

220, 147, (2006).

63. R. A. Bartolini, A. Bloom, and H. A. Weakliem, *Appl. Opt.* **15**, 1261,(1976).

64. Y. L. Freilich, M. Levy and S. Reich, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **15**,1811,(1977).

65. A. Pu and D. Psaltis, *Appl. Opt.* **35**, 2389, (1996).

66. V. L. Colvin, R. G. Larson, A. Haris and M. L. Shilling, *J. Appl. Phys.* **81**,5914,(1997).

67. H. Ono, T. Tamoto, A. Emoto and N. Kawatsuki, *Jap. J. Appl. Phys.* **44**,1783,(2005).

68. U. V. Mahilny, D. N. Marmysh, A. I. Stankevich, A. L. Tolstik, V. Matusevich and R.Kowarschik, *Appl. Phys. B* **82**, 299, (2006).

69. D. H. Close, A. D. Jacobson, J. D. Margerum, R. G. Brault and F. J. McClung, *Appl.Phys. Lett.* **14**,159, (1969).

70. H. Franke, *Appl. Opt.* **23**, 2729,(1984).

71. C. Carre and D. J. Loughnot, *J. Phys. (Paris) III* **3**, 1445, (1993).

72. R. A. Lessard and G. Manivannan, *Proc. SPIE* **2405**,2,(1995).

73. D. A. Waldman, H. Y. S. Li and M. G. Horner, *J. Imag. Sci. Tech.* **41**, 497, (1997).

74. D. A. Waldman, H. Y. S. Li and E. A. Cetin, *Proc. SPIE* **3291**, 89, (1998).

75. J. Steckman, I. Solomatine, G. Zhou and D. Psaltis, *Opt. Lett.* **23**, 1310,(1998).

76. L. Dhar, A. Hale, H. E. Katz, M. L. Schilling, M. G. Schnoes and F. C. Schilling, *Opt.Lett.* **24**, 487, (1999).

77. M. L. Schilling, V. L. Colvin, L. Dhar, A. L. Harris, F. C. Schilling, H. E. Katz, T. Wysocki, A.

Hale, L. L. Blyler, and C. Boyd, Chem. Mater. **11**, 247, (1999).

78. P. Cheben and M. L. Calvo, Appl. Phys. Lett. **78**, 1490, (2001).

79. S. H. Lin, J. H. Lin, P. L. Chen, Y. N. Shiao and K. Y. Hsu, J. Non. Opt. Phys. Mater.

15, 239, (2006).

80. Y. N. Hsiao, W. T. Whang, S. T. Lin, Opt. Eng., **43**, 1993 (2004).

81. Y. N. Hsiao, W. T. Whang, S. T. Lin, Jap. J. Appl. Phys., **44**, 914 (2005).

82. F. D. Monte, O. Martínez, J. A. Rodrigo, M. L. Calvo, P. Cheben, Adv. Mater., **18**, 2014

(2006).

83. E. Kim, J. Park, C. Shin, N. Kim, Nanotech., **17**, 2899 (2006).

第三章 參考文獻

84. T. A. Shankoff, Appl. Opt. **7**, 2101, (1968).

85. R. A. Lessard y G. Manivannan, Proc. SPIE **2405**, 2, (1995).

86. N. Sadlej and B. Smolinska, Opt. Laser Technol. **7**, 175, (1975).

87. S. Calixto, Appl. Opt. **26**, 3904, (1987).

88. S. Yoshida and M. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 03A027, (2009).

89. M. R. Gleeson and J. T. Sheridan, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **11**, 24008, (2009).

90. B. L. Booth, Appl. Opt. **14**, 593, (1975).

91. K. Curtis and D. Psaltis, *Appl. Opt.* **33**, 5396, (1994).
92. R. T. Ingwall and M. Troll, *Opt. Eng.* **28**, 586, (1989).
93. D. A. Waldman, H. Y. S. Li and E. A. Cetin, *Proc. SPIE* **3291**, 89, (1998).
94. A. Fimia, N. Lopez and F. Mateos, *Proc. SPIE* **1732**, 105, (1992).
95. M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck and H. Ringsdorf, *Macromol. Rapid Commun.* **8**, 59, (1987).
96. P. Rochon, E. Batalla and A. Natasohn, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 136, (1995).
97. D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li and J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1166, (1995).
98. Y. H. Cho, C. W. Shin, N. Kim, B. K. Kim and Y. Kawakami, *Chem. Mater.* **17**, 6263, (2005).
99. V. K. S Hsiao, C. G. Lu, G. S. He, M. Pan, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, R. Jakubiak, R. A. Vaia and T. J. Bunning, *Opt. Exp.* **13**, 3787, (2005).
100. C. Solano, R. A. Lessard and P. C. Roberge, *Appl. Opt.* **24**, 1189, (1985).
101. C. Solano, R. A. Lessard and P. C. Roberge, *Appl. Opt.* **26**, 1989, (1987).
102. N. Capolla and R. A. Lessard, *Appl. Opt.* **27**, 3008, (1988).
103. N. Capolla, R. A. Lessard, C. Carre and D. J. Loughnot, *Appl. Phys. B* **52**, 326, (1991).
104. J. Blyth, *Appl. Opt.* **30**, 1598, (1991).
105. C. Pizzocaro, C. Lafond and M. Bolte, *J. Photoch. Photobio. A* **151**, 221, (2002).
106. G. Manivannan, G. Mailhot, M. Bolte and R. A. Lessard, *Pure Appl. Opt.* **3**, 845, (1994).

107. G. Manivannan, R. Changkakoti and R. A. Lessard, *Opt. Eng.* **32**, 671 (1993).
108. G. Manivannan, R. Changkakoti and R. A. Lessard, *Polym. Adv. Tech.* **4**, 569,(1993).
109. Sh. D. Kakichashvili, *Opt. Spektrosk.* **33**, 324,(1972).
110. T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova and V. Dragostinova, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-22**,1262,(1986).
111. H. Taunaumang, M. Solyga, M. O. Tija and A. Miniewicz, *Thin Solid Films* **461**,108,316,(2004).
112. Y. J. Zhang, Z. F. Lu, X. F. Deng, Y. C. Liu and Y. Y. Zhao, *Opt. Commun.* **220**,289,(2003).
30. Y. Zhao, S. Y. Bai, K. Asatryan and T. Galstian, *Adv. Funct. Mater.* **13**,781,(2003).
113. M. J. Kim, C. Chun, T. Nakayama and D. Y. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**,L169-171, (2006).
114. S. C. Fu, Y. C. Liu, L. Dong, Z. F. Lu, W. L. Hu and M. G. Xie, *Mater. Lett.* **59**,1449,(2005).
115. V. Weiss, A. A. Friesem and V. A. Krongauz, *J. Img. Sci. Tech.* **41**,371,(1997).
116. C. S. Paik and H. Morawetz, *Macromolecules* **5**,171,(1972).
117. Z. Chen, A. Lewis, H. Takei and I. Nebenzahl, *Appl. Opt.* **30**, 5188, (1991).
118. G. S. He, C. J. Wung, G. C. Xu and Paras N. Prasad, *Appl. Opt.* **30**, 3810, (1991).
119. V. I. Sukhanov, A. M. Kursakova, S. A. Kuchinsky, E. R. Gavrilyuk and T. W. Zerda,J. *Sol-Gel Sci. Tech.* **8**, 1111,(1997).
120. P. Judeinstein, P. W. Oliveira, H. Krug and H. Schmidt, *Adv. Mater. Opt. Electro.*

7,123,(1997).

121. I. G. Marine, D. Bersani and P. P. Lottici, Opt. Mater. **15**, 279,(2001).

122. S. Kucharski and R. Janik, Opt. Mater. **27**,1637,(2005).

123. L. Carretero, A. Murciano, S. Blaya, M. Ulibarrena, and A. Fimia, Opt. Express **12**,1780,(2004).

124. B. Plagemann, F. R. Graf, S. B. Altner, A. Renn and U. P. Wild, Appl. Phys. B **66**,109, 67,(1998).

125. A. V. Turukhin, A. A. Gorokhovskiy, C. Moser, I. V. Solomatin and D. Psaltis, J. Lumi.**86**,399, (2000).

126. A. V. Turukhin, R. S. Pandher, A. A. Gorokhovskiy, Z. Liu, I. V. Solomatin and D.Psaltis, J. Lumin. **98**, (2002),(2002).

127. A. Bloom, R. A. Bartolini and P. L. K. Hung, Polym. Eng. Sci. **17**,356,(1977).

128. A. Bloom, R. A. Bartolini and D. L. Ross, Appl. Phy. Lett. **24**,612,(1974).

參考文獻 第四章

129. Messier, J, Karjzar, F. Prasad, P., Ulrich, D. Eds. ASI Ser., Ser. E. **162** (1989).

130. Singer, K.D., Lalama, S.J., Sohn, J. E. Soc. Opt. Eng. Proc. SPIE **578**, 130 (1985).

131. Meredith, G.G., VanDusen, J.G., Williams, D.J. Macro., **15**,1385,(1982).

132. Hampsch H.L., Yang, J., Wong, G. K., Torkelson, J, M, Macro., **21**,526,(1988).

133. Hill, J. R., Panties, P., Abbasi, F., Hodge, P. J. Appl. Phys., **64**, 2749, (1988).
134. Singer, K. D., Kuzyk, M. G., Holland, W. R., Sohn, J. E., Lalama, S. J., Comizzol, R. B., Kata, H. E., Schiling, M. L. Appl. Phys. Lett. **53**, 128, (1988).
135. Eich, M., Reck, B., Yoon, D. Y., Willson, C. G., Bjorklund, G. C. Appl. Phys. **66**, 3241, (1989).
136. 羅景峰, 國立交通大學應用化學所, 碩士論文, 民國 82 年.
137. 陳建宏, 國立交通大學材料科學與工程研究所, 碩士論文, 民國 82 年.
138. C. J. Ko, Po-Lin Chen, Yi-Nan Hsiao, Shiu-an-Huei Lin, Wha-Tzong Whang, Ken Y. Hsu, Yu-Sheng Hsiao, Chun-Chao Chen, J. Appl. Poly. Sci., (2012).
139. <http://www.sigmaaldrich.com/taiwan.html>
140. A. S. Dvornikov, I. Cokgor, M. Wang, F. B. Jr. McCormick, S. C. Esener, P. M. Rentzepis, IEEE Transactions on components, packaging and manufacturing technology-Part A, **20**, 203, (1997).
141. R. R. Naik, L. L. Brott, F. Rodriguez, G. Agarwal, S. M. Kirkpatrick and M. O. Stone, Prog. Organ. Coat. **47**, 249, (2003).
142. G. Barbastathis and D. J. Brady, Proceedings of the IEEE **87**, 2098, (1999).
143. G. C. Bjorklund, Chr. Bräuchle, D. M. Burland, D. C. Alvarez, Opt. Lett. **6**, 159, (1980).
144. C. Bräuchle, U. P. Wild, D. M. Burland, G. C. Bjorklund, and D. C. Alvarez, Opt. Lett. **7**, 177 (1982).

145. V. Gerbig, R. K. Grygier, D. M. Burland, and G. Sincerbox, *Opt. Lett.* **8**, 404, (1983).
146. G. C. Bjorklund, D. M. Burland, D. C. Alvarez, *J. Chem. Phys.* **73**, 4321, (1980).
147. K. Hirabayashi, H. Kanbara, Y. Mori, T. Kurihara, M. Shimizu and T. Hiyama, *Appl. Opt.* **46**, 8402, (2007).
148. P. L. Chen, S. L. Cho, J. H. Lin, S. H. Lin, K. Y. Hsu and S. Chi, *Opt. Eng. Lett.* **51** (2012).
149. G. Björk, J. Söderholm, L. L. Sanchez-Soto: *J. Opt. B-Quant. Semi. Opts.* **6**, S478 (2004).
150. W. Heisenberg, *The Physical Principles of Quantum Theory*, Translated by Carl Eckart and F. C. Hoyt, Chicago, 1930.
151. D. E. Damschen, C. D. Merritt, D. L. Perry, G. W. Scott and L. D. Talley, *J. Phys. Chem.* **82**, 2268, (1978).
152. S. H. Lin, K. Y. Hsu, W. Z. Chen and W. T. Whang, *Opt. Lett.* **25**, 451, (2000).
153. K. Y. Hsu, S. H. Lin, Y. N. Hsiao, and W. T. Whang, *Opt. Eng.* **42**, 1390, (2003).
154. S. H. Lin, Y.-N. Hsiao, P.-L. Chen and K. Y. Hsu, *J. Non. Opt. Phys. Mats.* **15**, 239,(2006).
155. J. C. Dalton and N. J. Turro, *Annu. Rev. Phys. Chemistry* **21**, 499, (1970).
156. J. Chilton, L. Giering, and C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1865, (1976).
157. H. Kogelnik, "Coupled wave theory for thick hologram grating," *Bell System Tech. J.* **48**, 2909, (1969).
158. S. Cox, T. Gier, and G. Stucky, *Chem. Mater.* **2**, 609, (1990).

159. K. T. Holman, A. M. Pivovar, M. D. Ward, *Science* **294** 1907, (2001)
160. I. Roth, F. Simon, C. Bellmann, A. Seifert and S. Spange, *Chem. Mater.* **18**, 4730, (2006).
161. R. A. Ando, G. M. Nascimento, R. Landers and P. S. Santos, *Spectrochim. Acta. A* **69**, 319, (2008).
162. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Mullenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin – Elmer Corporation, Eden Prairie, (1992).
163. B. C. Roy, M. D. Gupta and J. K. Ray, *Macro.* **28**, 1727, (1995).

