

五、結果與討論

樣品的分析分為兩方面來進行，首先針對新材料(PQ 衍生物)在 PMMA 當中的光化學反應進行分析，其機制是否與已經確定的 PQ/PMMA 類似，由質譜分析顯示，在照光過程中，感光物質和殘存單體大部分進行一對一的反應；再針對全像儲存的基本特性進行分析比較，已決定合成的樣品之全像紀錄特性優劣，以儲存應用之依據與發展方向。

5.1 材料特性及反應機制分析

1,4-dioxene 的反應已經做了很多研究，實驗室學長所發表的文獻中也對 PMMA/PQ 的光化學反應機制與原理進行探討【3,4】，所以本論文以此材料為出發點，進一步瞭解有其他官能基團的此染料(PQ 衍生物)其光化學反應原理與機制，因此做一些相關的研究。逐項說明如下：

5.1.1 紫外與可見光光譜分析

為了瞭解新材料的感光波段，直接以合成好的 PQ 衍生物/PMMA 樣品進行紫外光及可見光吸收光譜的分析是最接近真實的情況，但從文獻上【3,4】得知若以 PQ 分子溶於 MMA 單體去照光所得的反應與 PMMA/PQ 照光所得之結果相同(殘純單體與染料的反應)，雖然不能直接以 PMMA/PQ 的行為套用在新系統上，但由後續的質譜分析顯示，新系統(代換類似結構的染料)光化學反應是類似的。所以在實際

的塊材中的反應，可以由圖 22~25(從左到右為 PQ、PQ1、PQ2、PQ3) 中可以看到照光前後的 PQ 衍生物溶液、塊材狀態的吸收帶，由於不同的取代官能基，不同的推拉電子基團使的 quinone 在光反應中的活化狀態中共振的有效長度有了改變也影響了活化態與單體的反應程度，分子能階的變化使的吸收波長有位移和對光的敏感程度不同的情況發生。在下列各個吸收圖譜的照片中也顯示出他們照光前後的顏色變化。PQ 和 PQ1、PQ2、PQ3 分子的引入，使的 MMA 單體的短波長吸收(200~300nm)，延伸到 520~540nm(PQ、PQ1、PQ2)，甚至到 570nm(PQ3)。這讓我們可以使用波長 532nm 的綠光固態雷射來做資訊的儲存，此一現象符合材料對曝光波長有所吸收的要求。

【液態溶液】

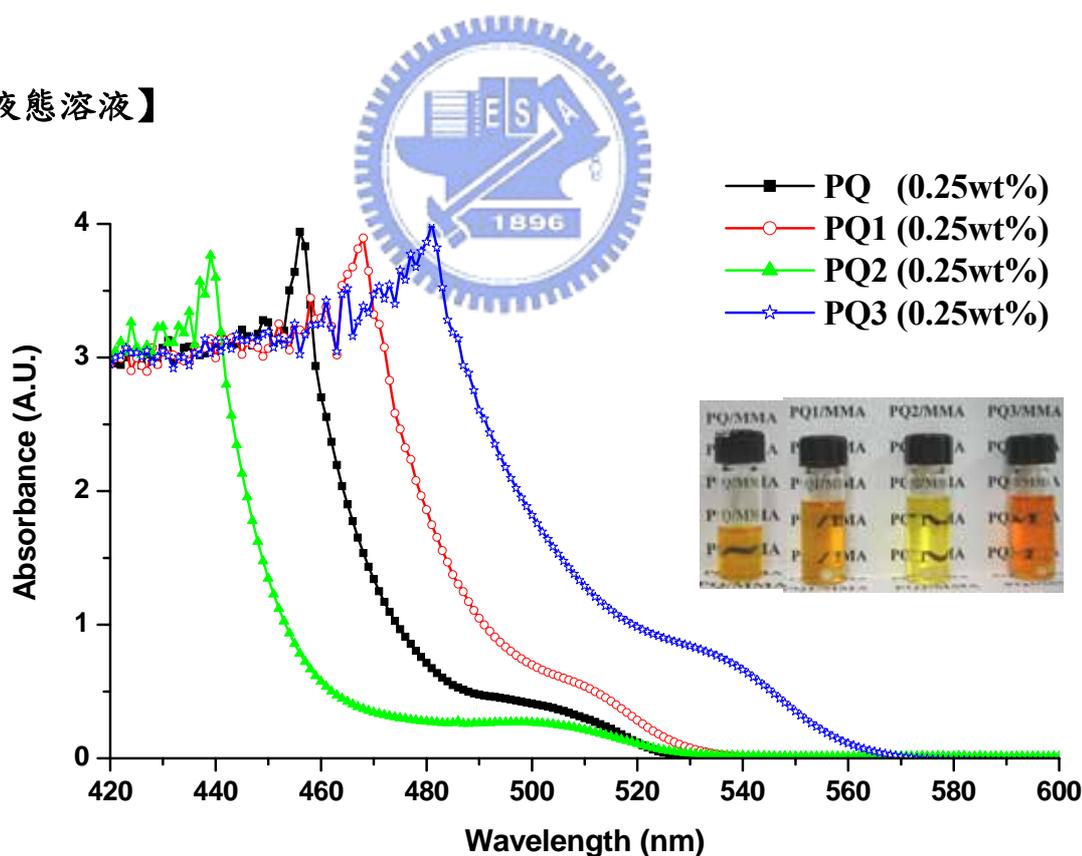


圖 22 . MMA/PQ 衍生物曝光前樣品(由左至右為 PQ,PQ1,PQ2,PQ3)

使用雷射波段為 514nm，功率 3.54W/cm²，照射 15 小時。

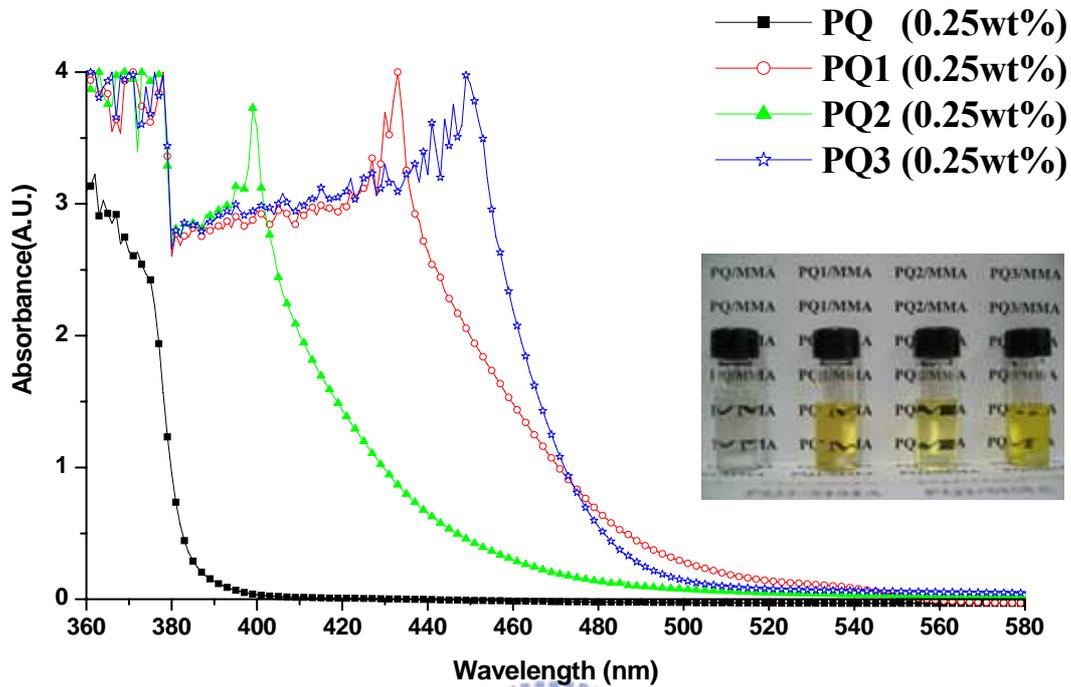


圖 23 . MMA/PQ 衍生物曝光後樣品(由左至右為 PQ,PQ1,PQ2,PQ3)

【塊狀材料】

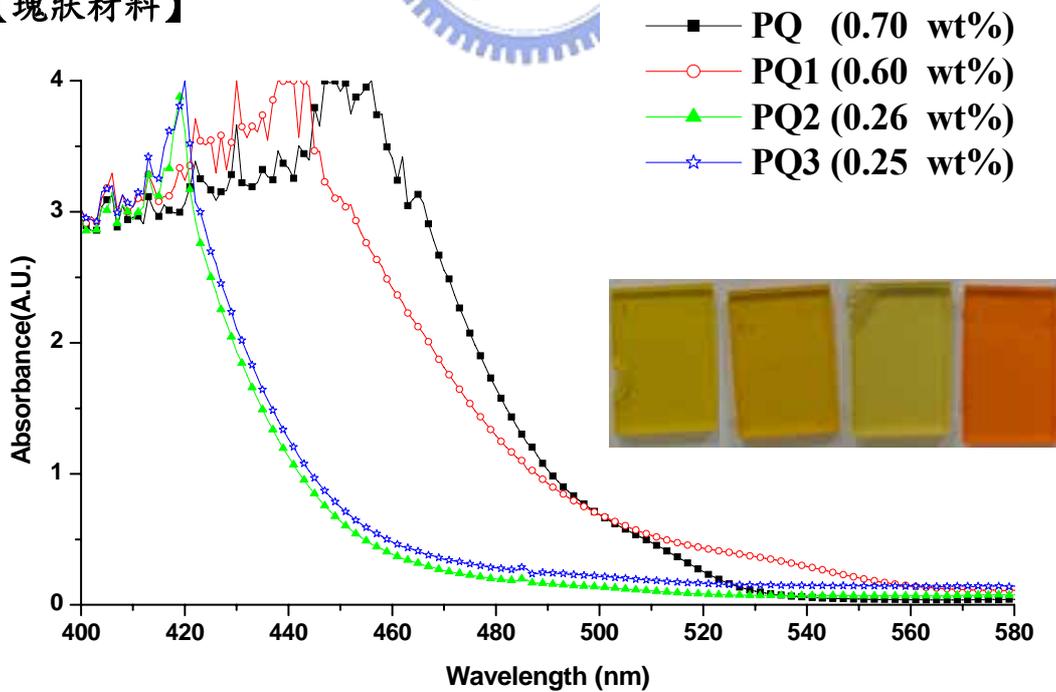


圖 24 . PMMA/PQ 衍生物曝光前樣品(由左至右為 PQ,PQ1,PQ2,PQ3)

使用雷射波段為 532nm，功率 $0.38\text{W}/\text{cm}^2$ ，照射 40 分鐘。

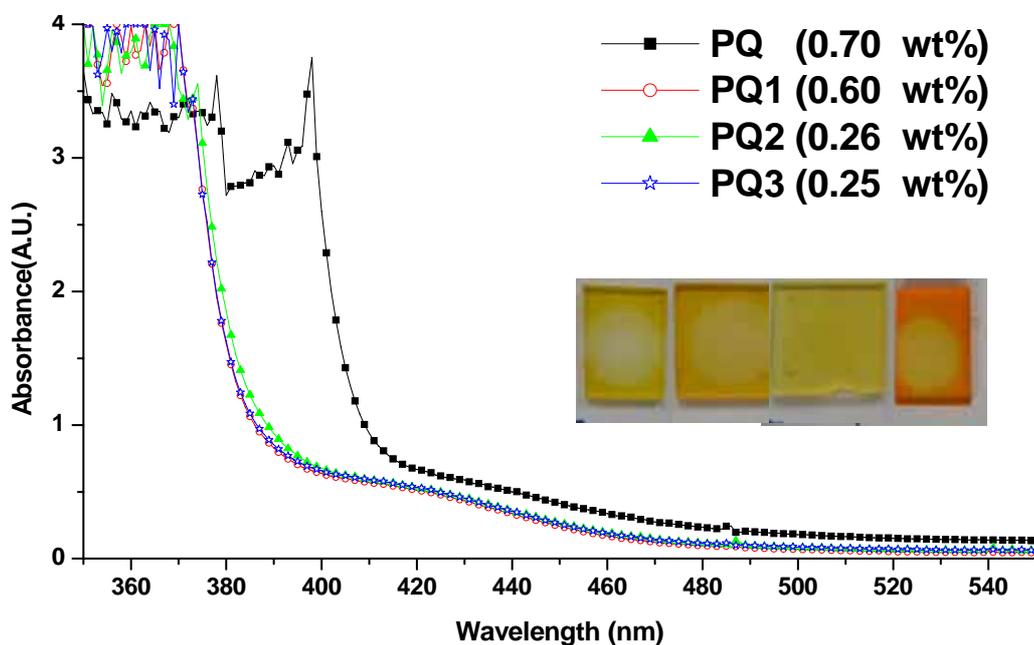


圖 25 . PMMA/PQ 衍生物曝光後樣品(由左至右為 PQ,PQ1,PQ2,PQ3)

5.1.2 氣相層析質譜儀分析

Mass 是以電子撞擊的方式使分子離子化，形成分子離子及碎片離子，再利用偵測器量測不同分子量的電流強度，以標定某一分子量的相對值。我們再根據這些數據來判斷原來化合物的組成結構。在本實驗中，我們是以四級質譜儀、EI 游離的方式來做分析。

我們使用功率為 $3.54\text{W}/\text{cm}^2$ 、直徑 0.5cm 的 514nm 雷射源照射 MMA/PQ、MMA/PQ1、MMA/PQ2、MMA/PQ3，照射 15 小時後，把樣品抽真空，移走未反應的液態 MMA 單體，把抽完真空後的殘餘的粉末溶入溶劑 DMF 或 THF 中，送測質譜。從圖 26 的質譜中我們可以看到，在 PQ/MMA 中最多的是 180 分子量的碎片，其次是 152 和 308 的分子量碎片，181、153 和 309 則分別為其 M+1 分子量。180

應該是 quinone 的一邊羰基(C=O)被游離所剩下的分子量，而 152 是 quinone 的兩邊羰基都被游離所剩下的分子量。308 則是 1 對 1 反應所形成產物所應具有的分子量。其餘的分子量都佔的非常少，皆是游離過程中其他結合的產物。再從分子量大於 310 的來看，幾乎看不到任何訊號，如果放大圖譜來看，也是非常微量(0.1%)的數值，這證明二聚合反應在此光化學反應中扮演一個比較非主要的反應，而主要反應是一對一加成反應，這些結果跟實驗室學長發表的文獻內容相符合【3,4】。

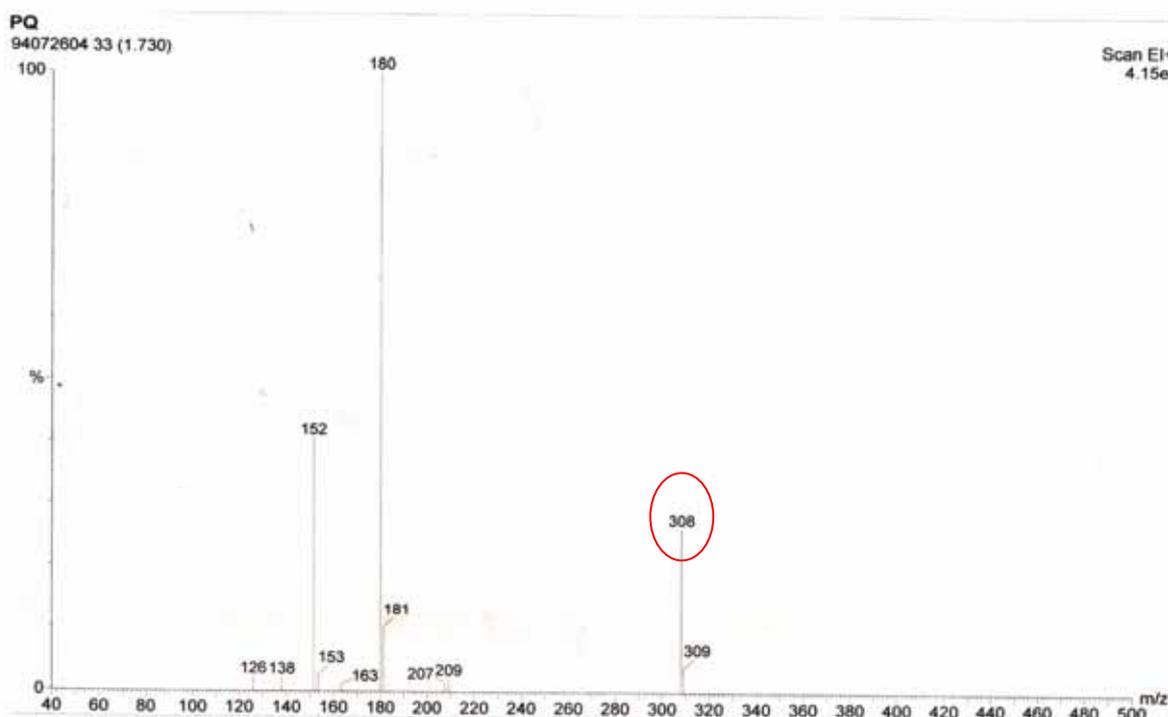


圖 26 . MMA/PQ 曝光後質譜分析圖

我們以此為出發點，既然以 PQ/MMA 的主要反應為一對一加成反應，我們猜想 PQ 衍生物(PQ1、PQ2、PQ3)類似的結構跟 MMA 的主要反應也許是類似，所以我們也做了一系列 PQ 衍生物/MMA 的質譜

分析，如圖 27 為 PQ1/MMA 曝光後的質譜分析結果，最多的分子量碎片為 69 和 100，其次是 230 和 358。其中 100 為 MMA 單體，69 為 MMA 游離掉一個氧烷基(O-CH₃)所形成的 Acylium ion (RCO⁺)的分子量碎片，358 則是 1 對 1 反應所形成產物所應具有的分子量，其中苯環上的甲基(-CH₃)和異丙基(-CH(CH₃)₂)，分別會游離掉 H 原子形成相對穩定的 Benzyl carbocation，在重新排列(rearrangement)形成更穩定的七碳環離子產物(Tropylium ion)，使原本分子量應該是 364 的 1 對 1 反應所形成產物，游離掉幾個 H 原子，使這個離子產物更加穩定，而 230 為 PQ1 含有七碳環離子(Tropylium ion)的中間產物繼而游離掉 quinone 一邊的羰基(C=O)，所形成的分子碎片，這個分子破碎情形在 PQ/MMA 的質譜圖中也能觀察到。

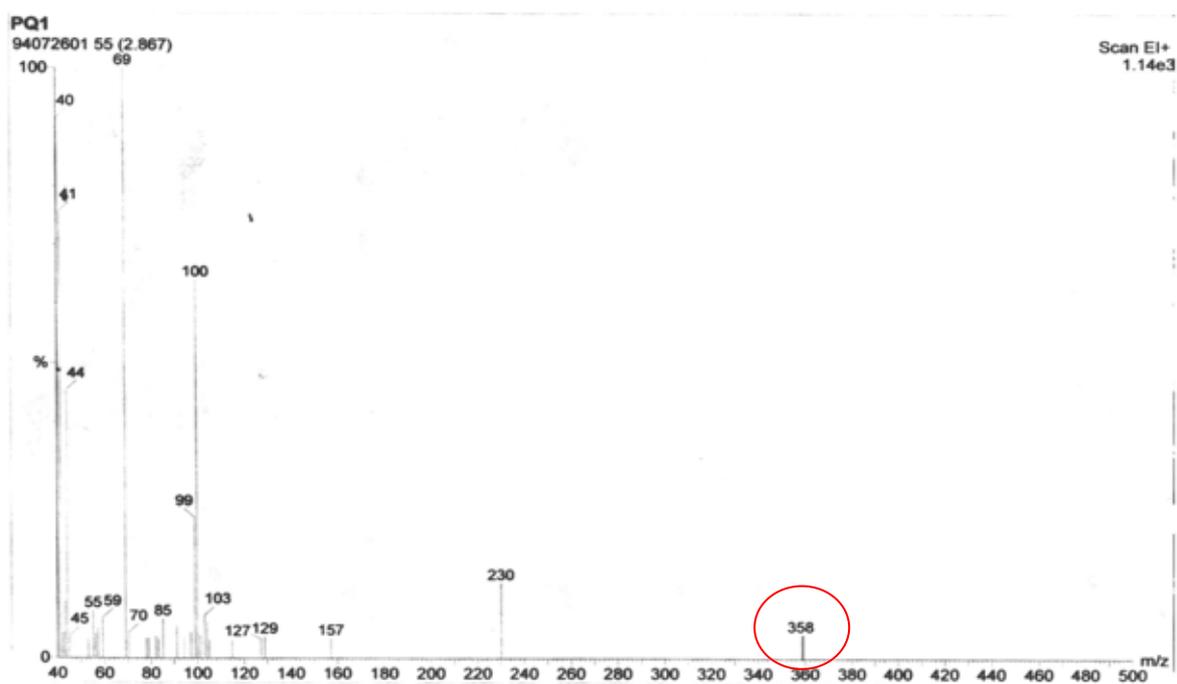


圖 27. MMA/PQ1 曝光後質譜分析圖

圖 28 為 PQ2/MMA 曝光後的質譜分析結果，最多的分子量碎片為 151、225 和 353，而 152、226 和 354 分別是他們的 M+1 分子量，其次是分散在 300 之內的大小離子碎片。在這些許多的碎片當中。較易辨認的是分子量為 100 為 MMA 單體，69 為 MMA 游離掉一個氧烷基(O-CH₃)所形成的 Acylium ion (RCO⁺)的分子量碎片。

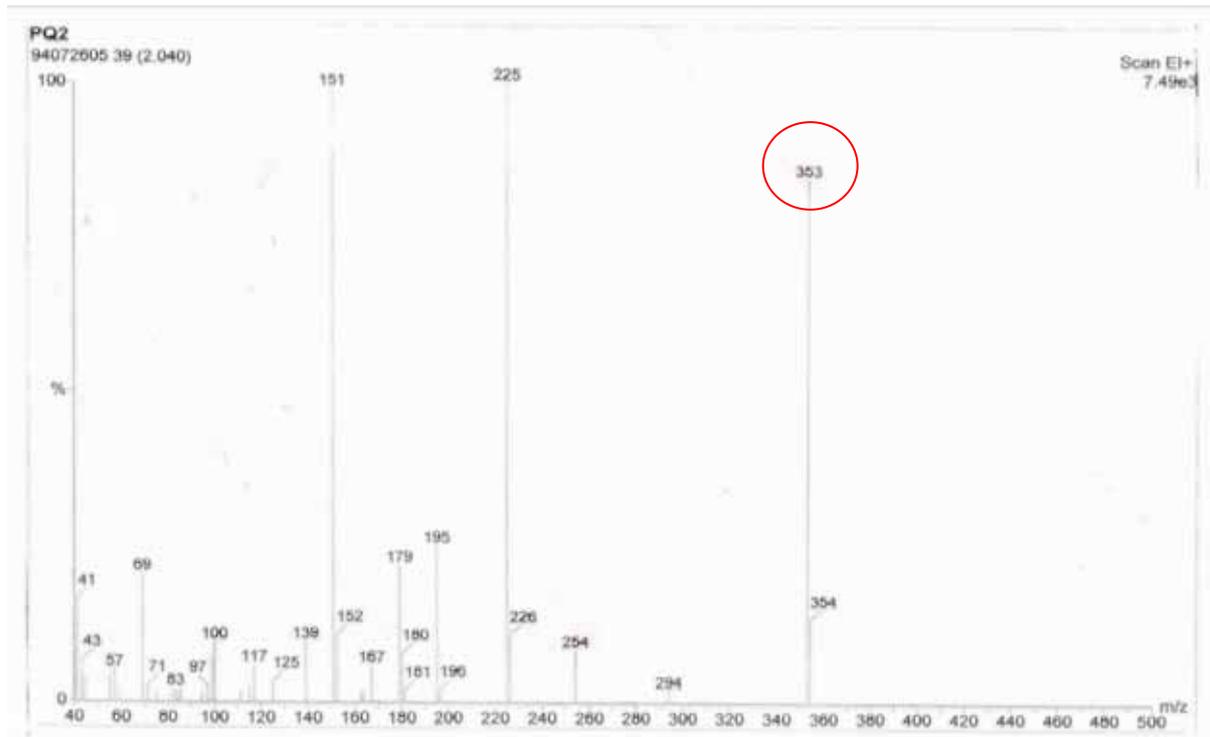


圖 28 . MMA/PQ2 曝光後質譜分析圖

225 和 195 為 PQ2 游離一個和兩羰基(C=O)的分子量，179 可能是再游離一個硝基上的氧原子。分子量 125~167 之間的碎片顯示 PQ2 分子除了游離兩個羰基(C=O)之外，還會游離掉硝基，此過程有兩個途徑，一者是游離掉一個硝基(-NO₂) 形成分子量為 151 的離子型態，或者繼而游離一個乙炔(HC≡CH)形成分子量為 125 的離子產物；另一種途徑為游離亞硝基(-NO)，此時苯環上會連接一個氧原子，形

成分子量為 167 產物，或這繼而游離掉一個一氧化碳(CO)，生成分子結構一邊為五碳環的的離子產物，分子量為 139。353 則是 1 對 1 反應所形成產物所應具有的分子量，250~300 之間也有 1 對 1 反應產物，如 294 游離苯環上的亞硝基(-NO)，再脫去 CO 的產物。

圖 29 為 PQ3/MMA 曝光後的質譜分析結果，最多的分子量碎片為 151、225 和 353，而 152、226 和 354 分別是他們的 M+1 分子量。分子量 100 為 MMA 單體，69 為 MMA 游離掉一個氧烷基(O-CH₃)所形成的 Acylium ion (RCO⁺)的分子量碎片。353 則是 1 對 1 反應所形成產物，再游離掉幾個氫原子所具有的分子量。所以我們由質譜分析看來，照光反應完的產物，幾乎都是形成 PQ 衍生物和 MMA 的 1,4 加成產物，質譜的碎片分佈也有相似的地方，所以 PQ 衍生物和 PQ 分子在 MMA 中的光化學反應是非常類似。

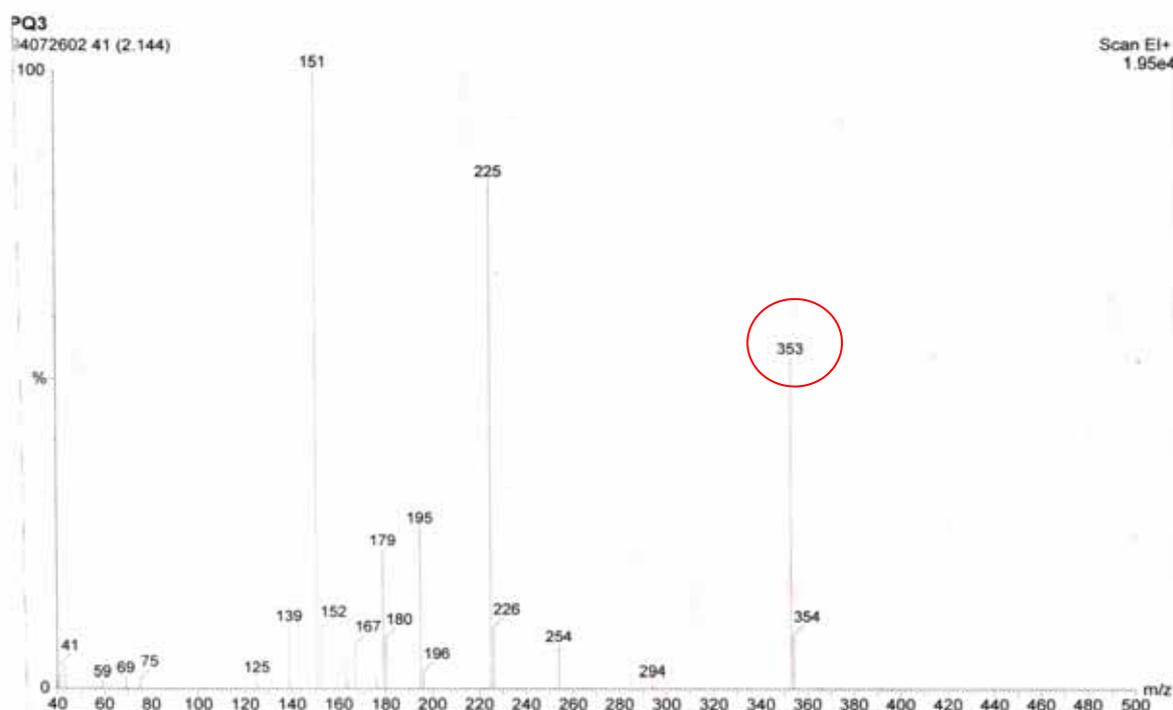


圖 29 . MMA/PQ3 曝光後質譜分析圖

5.2 材料全像儲存特性分析

在確定樣品的照光反應及相關機制後，此節將進行材料全像儲存特性的分析：

5.2.1 繞射效率的量測

繞射效率的高低決定了材料的優劣，當在材料的單一位置作多張的平面儲存時，隨著張數的增加繞射效率會隨著降低，所以意謂著當材料繞射效率愈高時，折射率的改變值愈高，單位點所儲存的張數也越多。因為首先研究樣品記錄相位光柵的繞射效率，以全像光學特性量測裝置來進行，圖 30 為其光學架構圖。

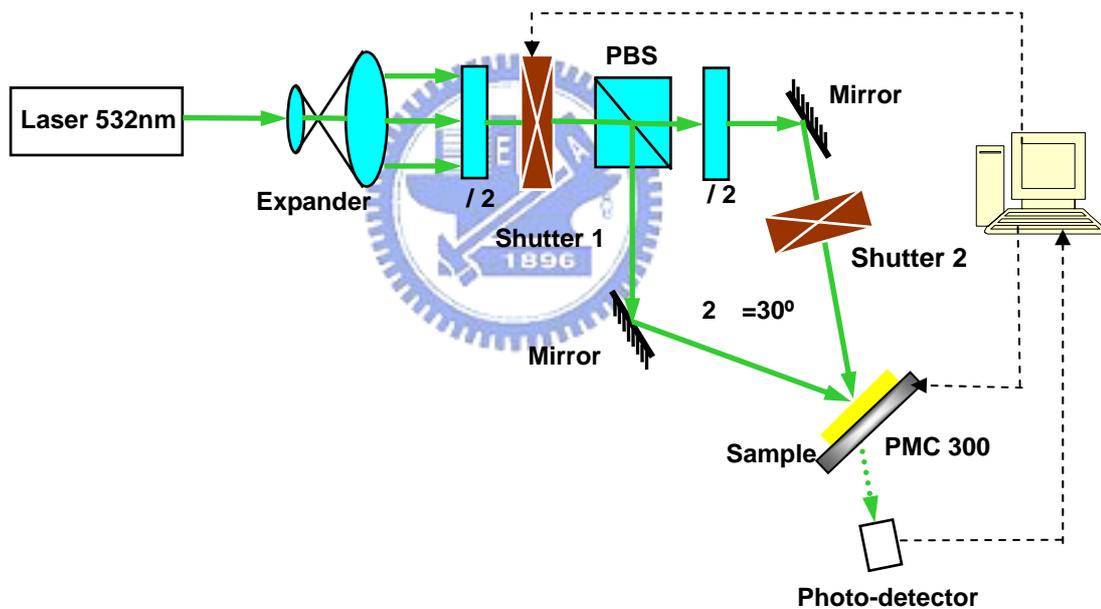


圖 30. 全像光學特性量測架構圖

系統中所使用 532nm 波長的固態雷射，利用如上圖的光學架構調整出兩道極化方向相同，光強同樣為 50mW 的光束(光束直徑為 0.58cm)來寫入相位光柵，以快門控制其中一道光的進入，如此可以用光偵測器讀取重現的繞射光。記錄全像的及時繞射效率定義如下：

$$\eta = \frac{I_d}{I_t + I_d}$$

其中 I_d 為雷射光束一階繞射光的光束強度，而 I_t 為雷射入射光穿過已曝光記錄介質的強度。這種繞射效率的求法補償了入射光因薄膜的固有吸收和薄膜兩面基材的反射所造成的影響。圖 31~34 分別為 PQ、PQ2、PQ3 最大溶解度和 PQ1 不同重量百分比的繞射效率 $\eta(\%)$ 對應所需曝照能量(J/cm^2)關係圖，其各個感光物質的敏感度(S ；定義為達 10% 繞射效率開根號在除以此時的光強度,單位: cm^2/J)關係整理如下：

$$S_{\eta^{1/2}} = \frac{\sqrt{\eta}}{E}$$

在繞射效率的全像光學的量測實驗當中，兩道記錄光(參考光與物體光 I_1, I_2)的光強度都是 50mw，每次曝照時間為 5 秒鐘，光偵測器讀取時間為 0.2 秒，雷射光束的直徑為 0.58cm。

(1) PQ (0.7 wt%)

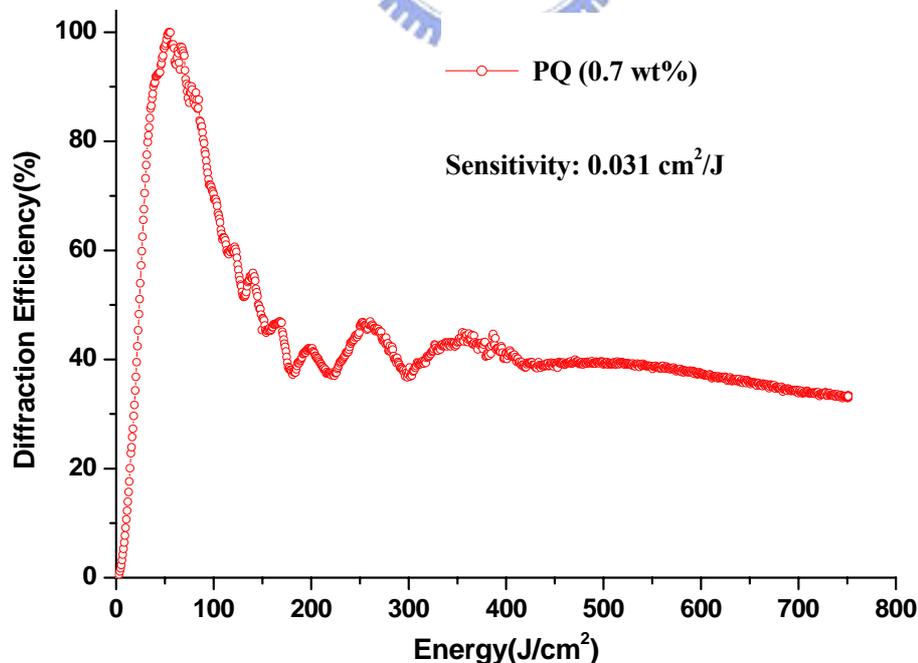


圖 31 . PQ/PMMA 繞射效率 $\eta(\%)$ 對應所需曝照能量(J/cm^2)關係圖

(2) PQ1 (0.6~0.2 wt%)

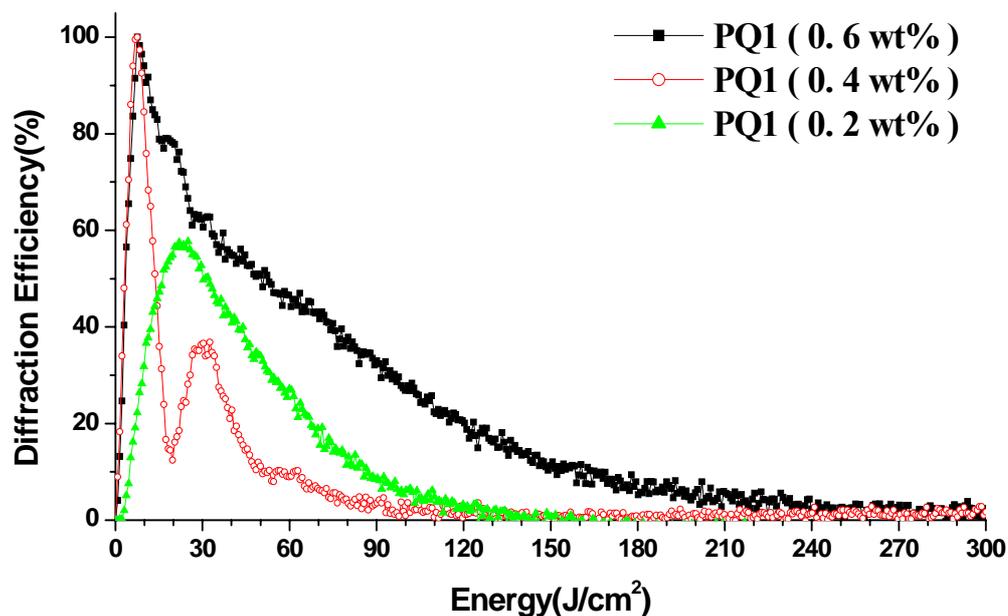


圖 32 . PQ1/PMMA 繞射效率 η (%) 對應所需曝照能量 (J/cm^2) 關係圖

(3) PQ2 (0.26 wt%)

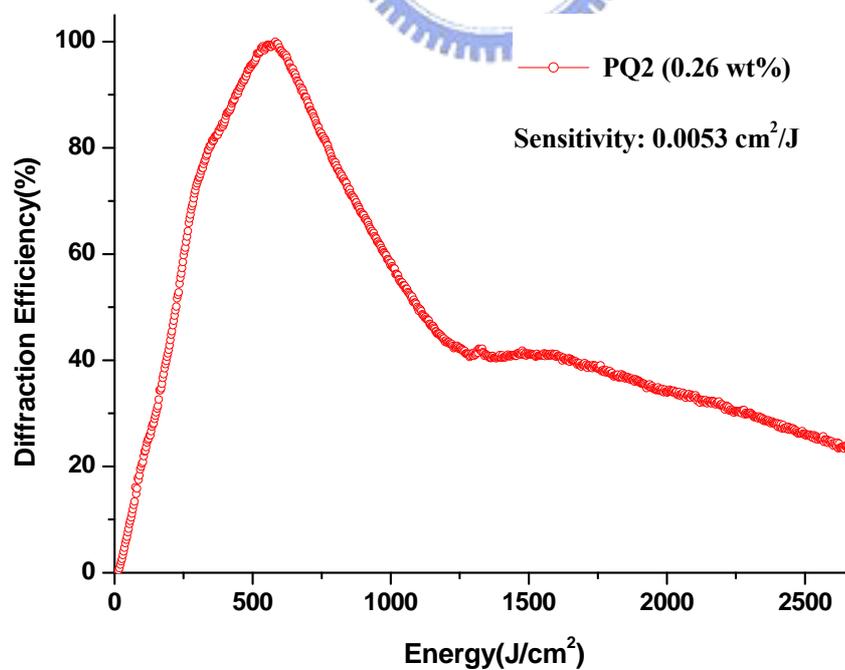


圖 33 . PQ2/PMMA 繞射效率 η (%) 對應所需曝照能量 (J/cm^2) 關係圖

(4) PQ3 (0.25 wt%)

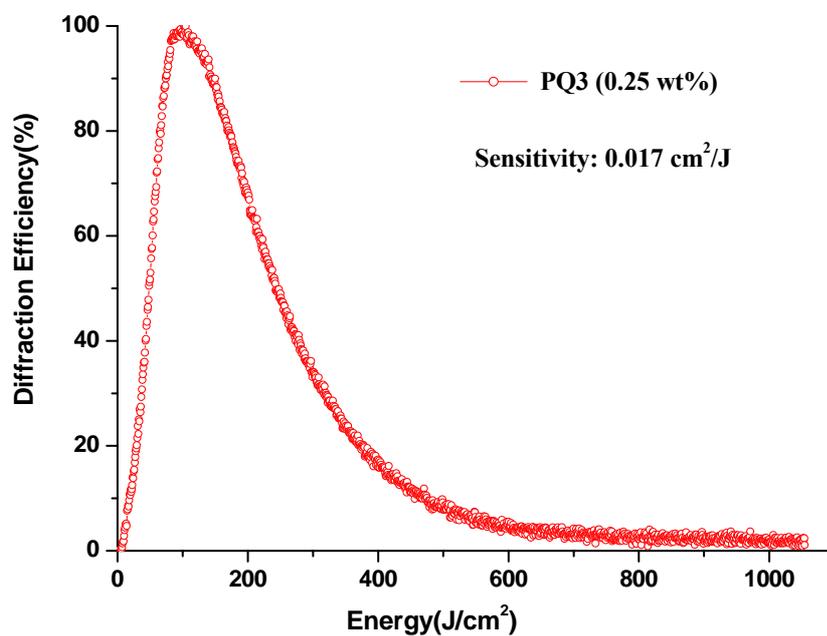


圖 34 . PQ3/PMMA 繞射效率 η (%) 對應所需曝照能量(J/cm²) 關係圖

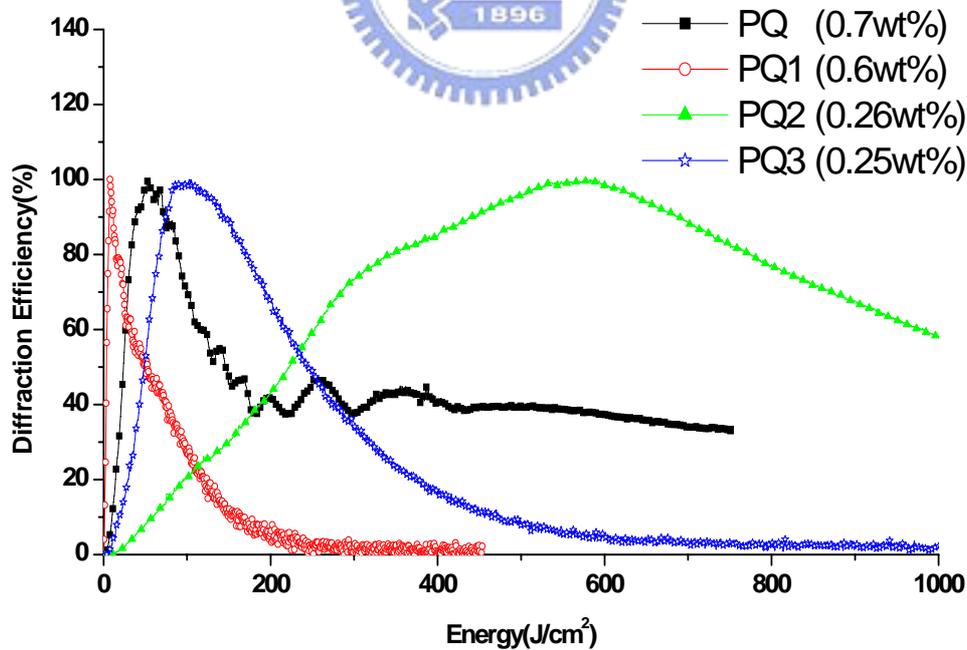


圖 35 . 最高濃度 PQ 衍生物/PMMA 繞射效率 η (%) 對應所需曝照能量 (J/cm²) 關係比較圖

樣品	PQ	PQ1	PQ2	PQ3
重量百分比濃度	0.7 wt%	0.6 wt%	0.26 wt%	0.25 wt%
Sensitivity(cm ² /J)	0.031	0.253	0.0053	0.017

表 6. 最高溶解度之 PQ 系列衍生物/PMMA 之敏感度比較

重量百分比濃度	0.6 wt%	0.4 wt%	0.2 wt%
Sensitivity(cm ² /J)	0.253	0.376	0.065

表 7. 不同濃度之 PQ1/PMMA 之敏感度比較

圖 31~35 是各種材料的繞射效率對應所需曝照能量關係圖，每一組數據是經過多次的量測，扣除掉不合理的數據(例如有氣泡、有應力紋產生較差的樣品)而產生的，而每一組數據可由定義算出敏感度，整理如表 6 和表 7 所示，每種不同的物種自己的敏感程度都大約在某個數值附近。我們發現，以最高溶解度的敏感度數值來看，PQ1 為最敏感的感光物質，約為 PQ 的 8 倍；而最不敏感的是 PQ2。由於 PQ1 令人感興趣的高敏感度，所以對他做了濃度不同的變化，探討濃度與繞射效率之間的關連性，發現整體而言是濃度越低繞射效率越低。但是濃度 0.4% 卻比濃度高 0.6% 的敏感程度高，可能的原因是樣品的差異性所產生的(包括樣品的優劣、在平台上的平整度)，但是在數值上都還在同一個數量級，所以可能是實驗的誤差所產生；另一方面，在這些圖形中，發現會有最大繞射效率到達最高後，驟降後又升高的現象，這個現象的解釋為：當兩道記錄光曝照樣品時間變長時，記錄光柵強度持續上升，但是在這個過程中，也會因為亮區的聚合高分子為散射中心而使暗區產生散射光柵，使的繞射效率到達最高點，

又驟降；但是又產生第二個高點，再降至低點。可能是這個過程中還有熱效應產生的影響，這跟學長發表文獻指出的暗反應【4】行為有些類似，在照光的過程中，有些激發態的感光分子或自由基單體被侷限在糾纏的聚合高分子鏈中，在熱效應的累積下，這些物質會有一定的擴散能力，使的這些物質對光化學反應有一些貢獻。以上是記錄在感光高分子樣品上同一點，產生單一光柵的實驗結果，但這些結果對於多工儲存時的紀錄動態範圍是否會有絕對正比的關係，下一節會更深入討論多工儲存時，不同材料的紀錄特性，每張曝照能量和動態範圍的關係。

5.2.2 儲存動態範圍的量測

M/#(儲存動態範圍)已經被使用成為衡量全像儲存系統的儲存容量標準。它是由如下的關係式定義出來的： $\eta_{final} = \left(\frac{M}{N}\right)^2$ ，其中 N 為材料中單一位置所儲存全像的總張數， η_{final} 則是每張全像的繞射效率(假設每張全像具有相同的繞射效率)。可允許的最小繞射效率由 CCD 元件的光偵測能力決定。所以選擇的 CCD 和 M/#大的儲存介質將可使系統達到較大的儲存容量。一旦得到厚的樣品，材料的動態範圍是一般用來測定其作為單一位置疊置影像能力的指標。

為了預測高分子儲存時的暫時狀態，我們需要模擬儲存動態範圍的上升曲線。每一條曲線都以 exponential 的式子緊密的模擬

，如下所示：

$$C = C_{sat} \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{E_{\tau}}\right)\right] \quad (1)$$

其中 C_{sat} 代表光柵強度的飽和值，而 E_r 代表所響應的曝光能量常數。根據光折變材料 M/# 的定義，高分子材料的累加光柵強度飽和值也與 M/# 有關。我們也把感光高分子的累加光柵強度飽和值當作其 M/#。

下列的圖形是各種不同濃度或相同濃度的 PQ 衍生物在不同光強度和曝光秒數的條件下所量測出的動態範圍圖形，經過 curve-fitting 後，可以求出數值 (C_{sat}, E_r)，下列表格整理出不同 PQ 衍生物在不同濃度下或相同濃度下，和記錄光強度不一樣時的數值。

物種	PQ		PQ1		PQ2		PQ3
濃度(wt%)	0.7	0.25	0.6	0.25	0.26	0.25	0.25
E_r (J/cm ²)	172.6	181.4	26~31	33.13	207~418	265.5	68~70
M#	2.4	1	0.65~1.25 ~2.2	0.4	0.6~1	0.55	0.35

表 8. 不同濃度之儲存動態範圍和響應的曝光能量常數
(不同數值代表用不同能量去記錄之結果)

在記錄動態範圍的全像光學量測實驗當中，其光學系統跟量測繞射效率時一模一樣，差異點是每記錄一張全像，樣品後面的旋轉平台 (PMC300) 就會旋轉一個角度，而兩道相同強度的記錄光(參考光與物體光 I_1, I_2) 由於各種物質之敏感程度不同，當每一張記錄的全像繞射效率很小時(小於百分之一)所對應的光柵強度才有線性的行為，才可用上述的公式做累加，所以使用記錄光源之強度會不太一樣，從 50

~150mw, 每次曝照時間為 0.25~10 秒鐘, 光偵測器讀取時間為 0.1 秒, 雷射光束的直徑為 0.58cm。每個樣品紀錄 250~380 全像, 對應於每記錄一張全像平台旋轉 0.7~0.45 度。圖 36~42 是 PQ 和 PQ 衍生物的記錄動態範圍和所對應所需曝照能量的關係圖, 每一組數據的條件都有一些許的不同, 如每張全像曝照的能量、記錄光強度、記錄全像的張數, 而這些數據可帶入公式得到 E_r 和 $M\#$, 經整理後如表 8~11 所示:

(1) PQ (0.7 wt%)

(每道記錄光 100mw , 曝照時間: 6 秒, 光偵測器讀取時間: 0.1, 光束直徑: 0.58cm, 寫入全像張數: 250 張, 寫入每張全像旋轉角度: 0.7 度)

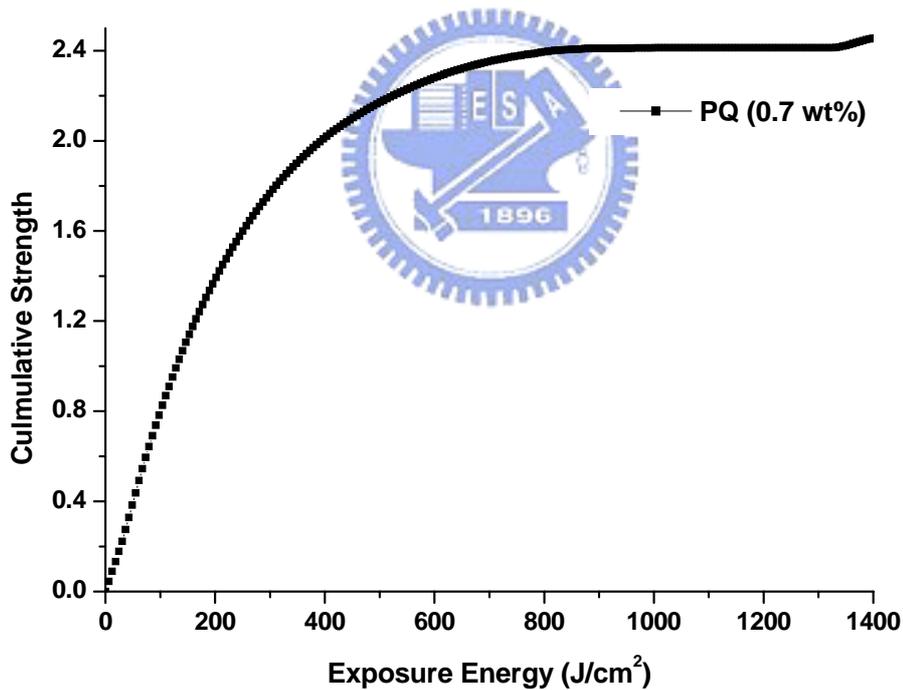


圖 36. PQ/PMMA 動態範圍對應所需曝照能量(J/cm²)關係圖

(2) PQ1 (0.6 wt%)

(每道記錄光 50~6.25mw , 曝照時間: 10~2.5 秒, 光偵測器讀取時間: 0.1, 光

束直徑：0.58cm，寫入全像張數：250 張，寫入每張全像旋轉角度：0.7 度)

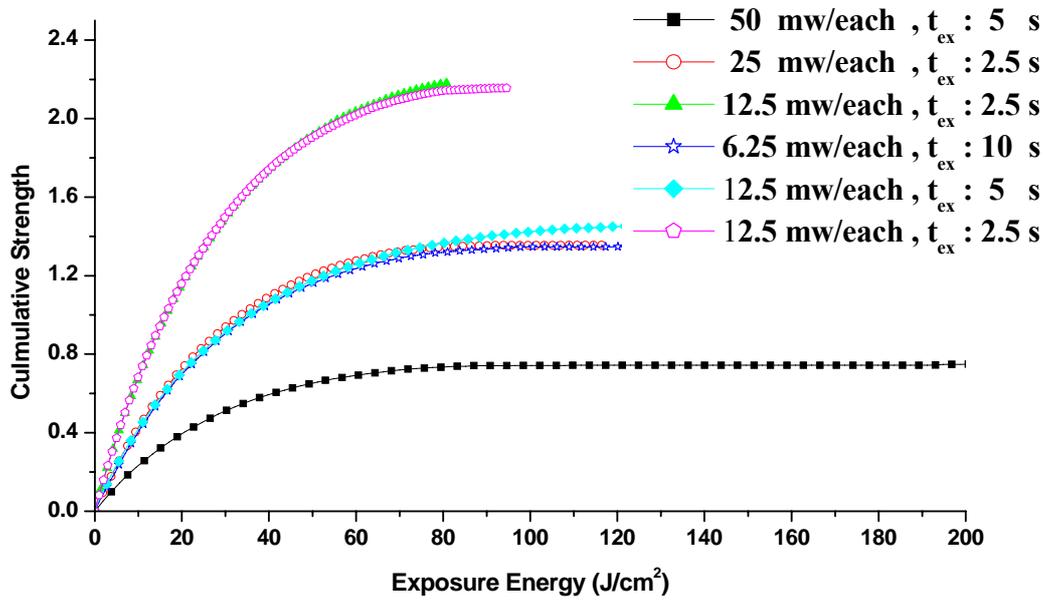


圖 37. PQ1/PMMA 動態範圍對應所需曝照能量(J/cm^2)關係圖

(2) PQ2 (0.26 wt%)

(每道記錄光 100~150mw，曝照時間：6~10 秒，光偵測器讀取時間：0.1, 光束直徑：0.58cm，寫入全像張數：250~380 張，寫入每張全像旋轉角度：0.7~0.45 度)

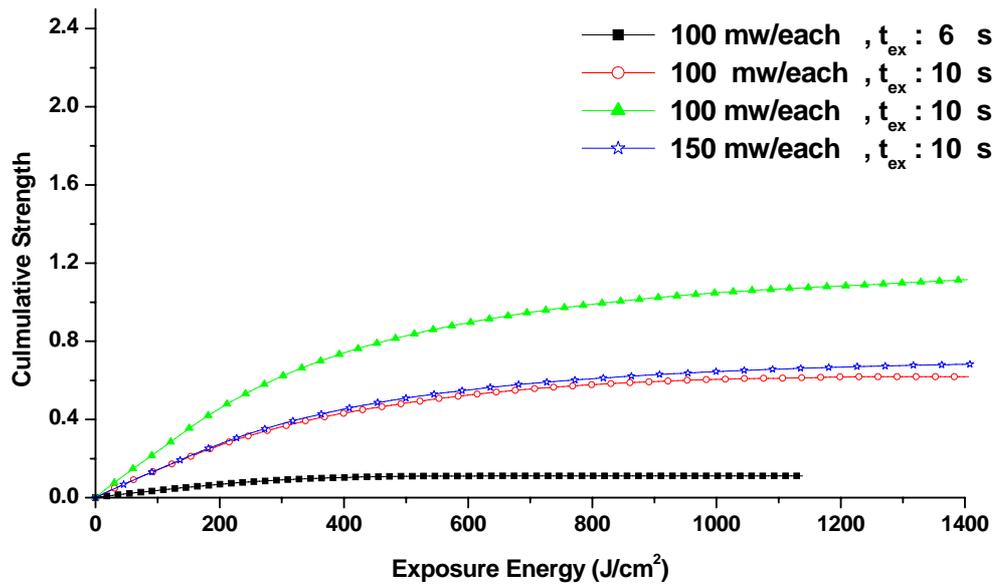


圖 38. PQ2/PMMA 動態範圍對應所需曝照能量(J/cm^2)關係圖

(3) PQ3 (0.25 wt%)

(每道記錄光 100mw ，曝照時間：6 秒，光偵測器讀取時間：0.1 ，光束直徑：0.58cm ，寫入全像張數：250 張，寫入每張全像旋轉角度：0.7 度)

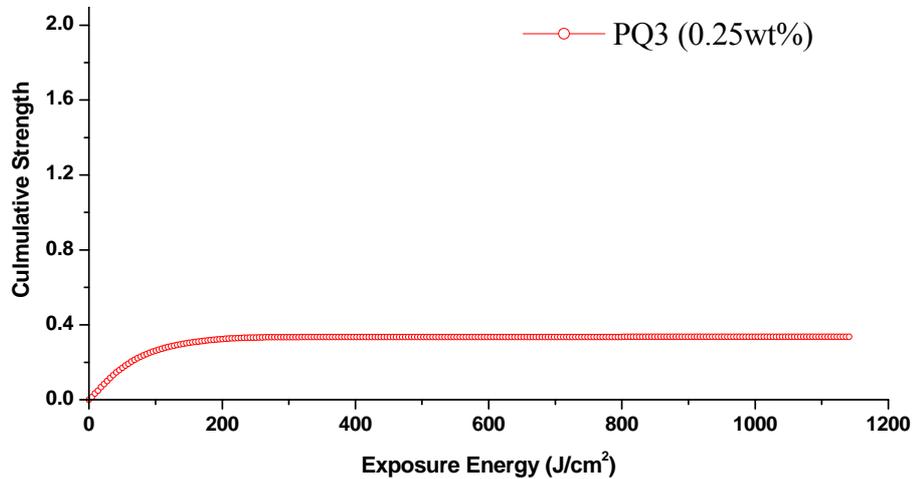


圖 39. PQ3/PMMA 動態範圍對應所需曝照能量(J/cm²)關係圖

(每道記錄光 100mw ，曝照時間：6 秒，光偵測器讀取時間：0.1 ，光束直徑：0.58cm ，寫入全像張數：250 張，寫入每張全像旋轉角度：0.7 度)

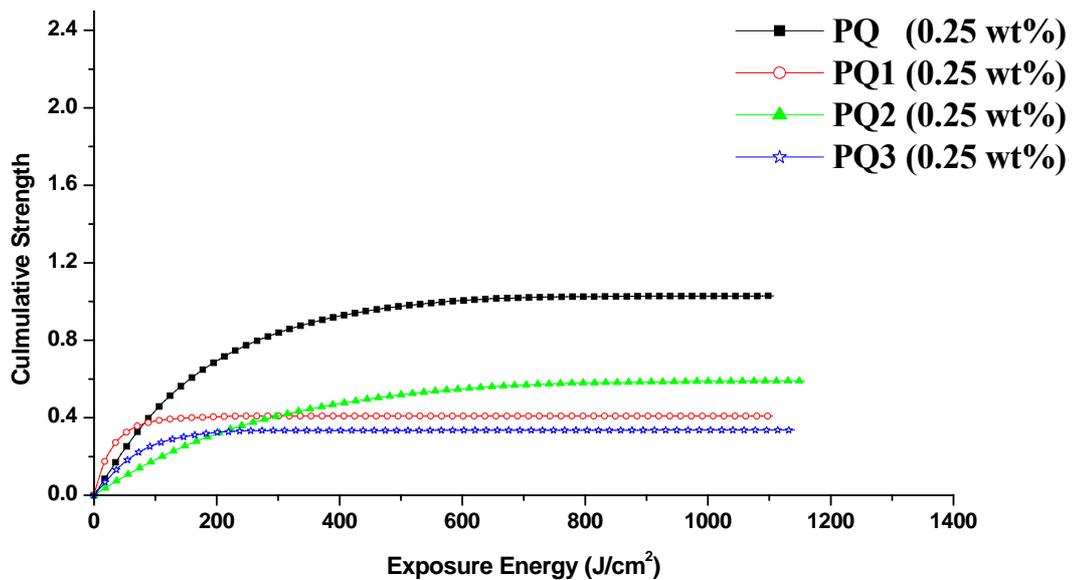


圖 40. 相同濃度之各樣品動態範圍對應所需曝照能量(J/cm²)關係圖

	PQ	PQ1	PQ2	PQ3
濃度 (wt %)	0.25	0.25	0.25	0.25
單一全像曝光能量	4.4	4.4	4.6	4.6
E_{τ} (J/cm ²)	181.4	33.1	265.5	67.5
M#	1	0.4	0.6	0.3

表 9. 相同濃度之儲存動態範圍和響應的曝光能量常數

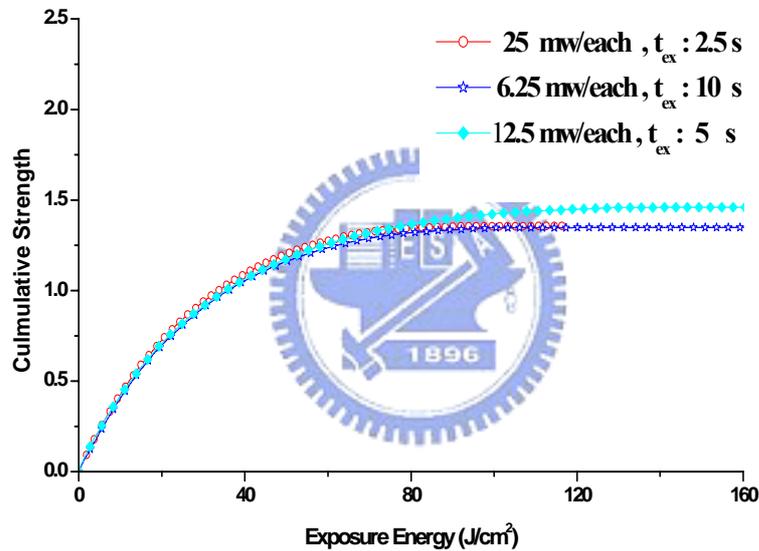


圖 41. 不同記錄光強度下，PQ1/PMMA 動態範圍對應所需曝照能量 (J/cm²)關係圖

	PQ1 (0.6 wt%) / PMMA		
單一全像曝光能量	0.47	0.47	0.47
E_{τ} (J/cm ²)	26.6	27.2	31.01
M#	1.36	1.35	1.46

表 10. PQ1/PMMA 之儲存動態範圍和響應的曝光能量常數

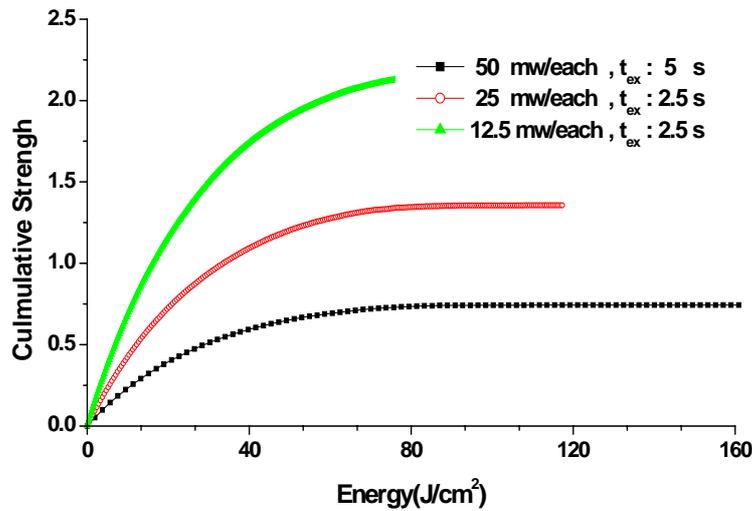


圖 42. 不同記錄光強度下，PQ2/PMMA 動態範圍對應所需曝照能量 (J/cm²) 關係圖

	PQ2 (0.26 wt%) / PMMA		
單一全像曝光能量	1.89	0.47	0.25
E_{τ} (J/cm ²)	25.42	26.62	27.41
M#	0.75	1.36	2.16

表 11. PQ2/PMMA 之儲存動態範圍和響應的曝光能量常數

由上面的結果看來，PQ 的動態範圍似乎還是最好，即使 PQ1 的敏感程度比 PQ 高，但是動態範圍並不跟敏感程度成正比，但是受限於溶解度的關係，所有物種的最大溶解度都不同，最高有到達 0.7 wt%，而最小至 0.25 wt%，所以他們都是在不平等的起點做比較，為了歸一化這些物種的敏感程度之差別，應當要配成同樣莫爾濃度的 PQ 衍生物/PMMA 做比較，但是本實驗疏忽這點，把他配製成同重量

百分比的濃度，但是他們 PQ1、PQ2、PQ3 分子量都很接近，所以這些數據還是有參考價值存在。有趣的是，PQ1 和 PQ2 在不同能量的紀錄下，動態範圍會變化，以實驗結果來看，較敏感的 PQ1 比較偏好低的能量寫入，會有較好的結果；相反的 PQ2 比較偏好高的能量寫入，以化學的角度看來，有可能是 quinone 的光激發過渡態會因為其衍生物之引入官能基團，讓他的活化程度改變。PQ1 可能因為其苯環結構上有甲基和異丙基，具有推電子的功能，增強其過渡態會更容易攻擊 MMA 上雙鍵，所以其反應速度快，但是這個過程也會的散射光柵形成的也相對快，只有在有足夠能量但是又夠低，又可以壓制散射光柵的形成，讓動態範圍越好；PQ2 上接的是硝基，具有拉電子功能，所以情況恰好跟 PQ1 相反，產生了兩種截然不同的的光記錄模式。

