

## 二、文獻回顧

全像光學(HOE, Holography Optical Element)領域廣泛，有三種高分子材料在其中被廣為研究與應用：二色性凝膠、感光高分子、光阻。

二色性凝膠在 1968 年首度被應用在全像紀錄材料上，1984 年 Zipping 發展出第一個新的即時記錄材料(real time recording)二色性聚乙醯醇薄膜(dichromated poly(vinyl-alcohol)) films)，他可以形成具有高光學品質的全像片，但是相對的較難製作且必須防止濕氣。二色性凝膠全像片應用在抬頭式顯示器、窄頻濾光片、繞射光閘。

感光性高分子一般而言較容易使用，不需要濕製程且對環境擁有較高的穩定性，但是他不可以抹寫加上材料對溫度的收縮是他的缺點，在製作塊狀材料時，他的均勻度及散射粒子不易控制與改善，而往往使得材料光學品質較差。感光性高分子有許多廣泛的應用，包括雷射護目濾光片、自動照明元件防偽全像片等。

光阻形成表面起伏的全像片，在大量製造時可利用環氧樹脂加上凸版印刷的技術。光阻全像片在科學的應用可當作光閘，也可當作光學元件製作的模型及信用卡全像片的加密應用。

而在向光學中，全像儲存材料的發展已有許多年，有許多的光敏感材料被研究出來並應用在全像儲存材料的領域，諸如：鹵化銀薄

膜、二色性凝膠薄膜、光致色變與光二色性材質鐵電晶體、熱塑性塑膠、感光高分子等。其中又以有機高分子材料是目前材料發展的主流，雖然無機的光折變晶體( $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  等)優點在於其具有較佳的光學品質，但是他的折射率變化、感光度都明顯的不如高分子材料，高分子材料的優點在於其容易製備、可塑性高、易改變組成等特性。

回顧文獻上已經發表的全像儲存高分子材料。圖 5 為整理目前文獻【6,7】所記載的相關材料，依其反應機制分成四大類，說明如下：

## 2.1 光聚合系統(photopolymerizable systems)

光聚合系統一般是在合適的高分子基材(當作 binder or matrix )中混入適當的單體、光啟始劑和感光劑所組成。光啟始劑照光產生自由基(透過已知的分裂或氫轉移反應)並引發聚合反應。感光劑(例如染料)使得材料的吸收光譜擴大，並且在電子的提供下(例如胺類、抗壞血酸)更易於反應。這種系統可以被使用在液態混合物或乾膜中。一些代表性的例子如表 1 所列。其中以 acrylate 單體的系統為最大宗，已商業化的有 Du Pont 的 Omnidex 感光高分子和 Polaroid 的 DMP-128。其他常用的單體，有 Methyl methacrylate、Acrylamide 等…。

## 2.2 光交鏈系統(photocrosslinking systems)

光交鏈系統構成另一類主要的儲存材料。不同的感光劑，例如金屬離子和染料被用來使基材敏感化。當我們以適當的光源照射時，感光劑會進行光化學反應，並且導致儲存材料的交鏈化。這就是折射率調制的變化(增加或減少)和全像形成的原因。大部份這種材料是以

乾膜的方式使用。表 2 中列有一些代表性的實例。較常用的有 DCG (Dichromated gelatin)、Metal Ion doped Polymer、PVCz [Poly(N-Vinyl carbazole)]和 PMMA。

### 2.3 高分子摻合系統(doped polymer systems)

不同於上述兩種系統，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份子產生作用，而高分子基材本身並未參與作用。將這種材料依不同的摻合份子分類成下列數種系統。

#### (I) 染料摻合高分子(Dye doped Polymers)

染料摻合高分子材料已經被使用在偏光全像儲存上，並具有我們想要的特性，例如感光性高、空間頻率響應快、可洗除的繞射效率和高 SNR。所獲得的可重複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。Kakichashvili 是第一個介紹這種含有光異向分子應用在偏光全像上的人。後來 Todorov 等人提出了在 PVA(polyvinyl alcohol)和 PMMA 中分別引入 MO(methyl orange)和 MR(methyl red)層，可以經由 trans-cis 光異構化的作用來儲存偏光全像。偏光全像的可能用途包括：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、二次曝光全像干涉儀。

Azo dye doped polymer 是現今的主要材料，其組成是以 PVA(polyvinyl alcohol)、PMMA、Polystyren 等透光度佳的化學結構為基材，

其中分別引入 Disperse Red 1 (DR1)、congored(CR)、(MO)methyl orange 或 methyl red(MR)等染料，形成具非線性光學的材料，加上其光異向運動的特性。可進行即時儲存，並且其光異向轉換完全可逆【8】，超過  $10^4$  個循環仍無疲勞的現象。圖 6 是一個染料摻入 PMMA 的例子，可做動態和偏光的全像儲存。

## (II) 光致色變摻合高分子(Photochromics doped Polymers)

圖 7 是以無色的光異構化 Spirooxazine 分子摻入 PMMA 高分子基材中【9】，製成可消除影像的材料，只需照以不同光源就可儲存或消除記憶，相當方便。其機制是照 UV 光後原本穩定的閉環分子會打開，形成介穩定的 merocyanine 分子。而改以紅光照射時，會回復到原來的穩定狀態。但是就算在黑暗中，也會在一天後轉回無色。

## (III) 側鏈高分子(Side chain Polymers)

很多的偶氮(azo)高分子、共聚合物和高分子摻合體也被用來當作可逆的光學儲存元件。各種 azobenzene 可以經由(或不經由)非常短的 spacer 被接到長鏈高分子(例如 polyester、polystyrene 和 poly methacrylate)的側鏈或主鏈上形成非晶形(amorphous)高分子，利用線性偏極化雷射光束造成薄膜中的光學異向性來儲存光學資訊。所儲存的資訊可以經由加熱薄膜到 Tg 點以上來消除，或是用偏極光整個照一次，圖 8 為其中的一個例子【10】。

## (IV) 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

Halobacterium halobium 的紫色薄層中。當它進行光循環(photocycle)反應時，BR(B)和 M 是比較重要的光化學中間物，如圖 9 所示。

啟始狀態 BR 被測得的吸收波長是在可見光的黃光範圍，波峰在 570nm。照光後，BR 透過一系列的光化學中間物，達到吸收藍光範圍的 M 狀態，吸收峰在 412nm。由於 M 相對於 BR 具有很強的藍移(blue shift)，而理想的儲存又需要有吸收峰的大範圍移動和相對應的折射率改變，所以它在很多的光學應用中扮演了一個很重要的角色【11,12】。表 3 是一些重要的摻合高分子實例。

## 2.4 其他的系統(other systems)

### (I) 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，並且把儲存介質放在超低溫下(通常在 4.2K 以下)，利用光異色分子的加入，使照光區產生光化學反應的技術。還可以加入不同振動範圍的分子，使得可選擇的雷射光源增多，如圖 10 所示【13,14】。

### (II) 凝膠系統(Sol-Gel system)

以圖 11 為例子，一種 2-D 的永久儲存光柵經由超短波(~0.5ps)和可見光(~602nm)脈衝雷射的照射而形成在 polymer-gel 複合薄膜上，照光時，主要反應為亮、暗紋內凝膠狀態的改變。目前研究成果顯示在共軛高分子 PPV [poly(p-phenylene vinylene)]/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 凝膠(sol-gel)複合薄膜上所形成的 2-D 光柵，已經以三道光束中的任兩道不同組合

及相對的順序做了一系列研究。目前的研究成果顯示 PPV/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 凝膠薄膜和 PPV/silica 薄膜是建立光柵的很好選擇，所有非零階的繞射效率可達 48%【15】。以上是對光學儲存高分子材料的基本介紹。

綜合上述所以材料來看，主要是利用各種不同的原理與機制，使得材料在照光區與非照光區產生結構變化造成折射率的改變，達到全像儲存的應用；製作適合於全像儲存的高分子材料必須注意事項如下說明：

材料必須對於曝光的雷射波長範圍具有適當的光學吸收(不能太高，也不能太低。)

(i) 材料必須能擁有足夠的透光度，對於熱的效應必須足夠小，以保持光學穩地性且以形成均勻的薄膜，使其上、下兩面和本身具有好的光學品質。



(ii) 入射光的照射必須能夠產生永久的折射率改變和(或)表面的輪廓效應。

(iii) 經雷射光照射後，在薄膜上所形成的週期性光柵結構必須維持很長一段時間，而不會有任何物理或化學的破壞。

符合上述的條件後，再來我們必須考慮所得到的光學性質是否符合我們的要求。要成為好的全像材料必須具備的光學特性包括：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)、容易製成大面積或體積化(增

加繞射效率)、具有良好的光學品質(散射的雜訊低)。上述這些高分子材料都各有其不同的特性，適用於不同的系統中。本論文要探討的 PQ 衍生物摻雜於 PMMA 之一系列高分子材料較類似於高分子摻合系統，是在高分子基材內摻雜不同的光敏感劑(PQ 衍生物)分子。在光照射下，高分子基材不會受照光影響(不參與反應)，因此在儲存資訊階段過後，材料的體積不致產生較大變化，而不會影響全像片的重建。另外，參與光反應的 PQ 分子(感光劑)感光度很好，且其吸收限定於一個很小的光波段，所以未感光前的透光性相當良好。

以參與光反應的不同 PQ 衍生物分子為光吸收劑，以 MMA 單體為基材的組成，以 PMMA 與 PQ 的一對一反應機制上做為基礎，嘗試製作出能更縮短反應時間及繞射效率更高的材料，而用於高密度的體積全像資訊儲存系統中。因此，基於此觀點，論文的安排如下：

第三章將先介紹 PMMA/PQ 樣品之聚合反應及相關的曝光反應原理，並介紹以感光高分子材料做為全像資訊儲存的基本原理。然後在第四章，將介紹所使用的藥品、儀器並描述材料的製備方法。在第五章中，我們分析所製作的高分子材料的化學性質、反應機制與光學量測。最後在第六章，將討論並比較 PQ 衍生物/PMMA 等不同乾光高分子材料做為全像資訊儲存應用的優缺點以及未來在設計擁有更良好全像儲存套性或全像光學元件的高分子材料時，可能的發展方向。