

三. 原理

在感光高分子材料的研究方面，在文獻上顯示以 PMMA 為基材的研究已經進行了一段時間，上一章所描述的感光高分子材料均可以其為基材而製成，而其合成反應與照光機制已有不少文獻探討。在此將參考這些文獻，整理出單體樣品之聚合及 PQ 的曝光反應原理及機制，進而推測 PQ 衍生物染料在同一單體系統下的光反應行為，同時介紹以感光高分子材料作為全像資訊儲存的基本原理作為以後章節討論之基礎。

3.1 單體聚合反應

3.1.1 起始劑遇熱分解



雖然 AIBN(azobisisobutyronitrile)產生自由基的反應過程仍有些無法完全明白，但把它當作聚合的啟始劑之分解機制和行為已經大部份被了解。如圖 12【16】。含氮的化合物 (azo compound) 被啟始分解時，一般被認為分成兩個階段。特別是當 AIBN 在溶液中裂解時，已經有人證實偶氮自由基 $(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{CN}=\text{N}\cdot$ 在 -196°C 的溫度下會短暫的存在。但它並未能啟始聚合反應，因為其自由基無法被抓住，使得氮氣(N_2)很快就形成。所以我們所獲得的反應都是來自於氰基異丙基 $[(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{C}\cdot]$ 這種自由基。

自由基的再結合會降低啟始的效率，並且產生各式的副產物。其主要的再結合產物為乙烯亞胺(*)。乙烯亞胺(*)本身熱穩定性並不

好，而會回復到氰基異丙基自由基的狀態，其速率與 AIBN 的熱分解速率差不多。也因為這種物質(*)的形成，使得對啟始動力學的分析更形複雜化。其次，或許也更重要的是關於乙烯亞胺(*)在聚合條件下的潛在反應性，例如被當成鏈轉移劑，而這種可能性尚未被研究出來。

四甲基丁二氰(**)在聚合條件下看起來並不活潑，但是提到其毒性時就會被注意到；2-甲基乙烯氰(MAN)很容易共聚合。所產生的 MAN 會減弱高分子的熱穩定性。總之，雙烷基偶氮烯因為被誘導而分解的敏感性較低，故比其他的啟始劑更常被使用。儘管如此，很明顯的是，使用 AIBN 時所牽涉的問題複雜性。

3.1.2 甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate, MMA) 的聚合

聚合反應包括啟始、成長及終止三步驟(如圖 13 所示)，由於 PMMA 的發展已久，在此以 MMA 單體的聚合作代表，其過程分述如下：

1. 啟始(Initiation)

引發加成聚合反應的自由基通常由有機過氧化物(peroxide)或偶氮化合物 (azo compound) 的熱分解而產生。本實驗使用偶氮化合物 AIBN 當作啟始劑(initiator)，每一啟始劑分子經熱分解而產生二個自由基。然後自由基與單體發生加成反應，自由基自一單體分子中富有電子的雙鍵截取一個電子而與該單體形成一單鍵，並促使單體的另一端帶有一未共用的電子，形成另一個活性中心。

2. 成長(propagation)

在啟始反應中產生的鏈自由基活性中心能迅速與單體反應，在短時間內形成巨大的分子量。

3. 終止(Termination)

鏈自由基的成長會因下列二反應而終止。其中之一稱為偶合(coupling)；另一終止反應稱為不均齊化(disproportionation)。這兩種終止反應的相對比例視聚合體種類及反應溫度而定。對 PMMA 而言，反應溫度愈高，以不均齊化方式終止的比例愈高。(如圖 14 所示)

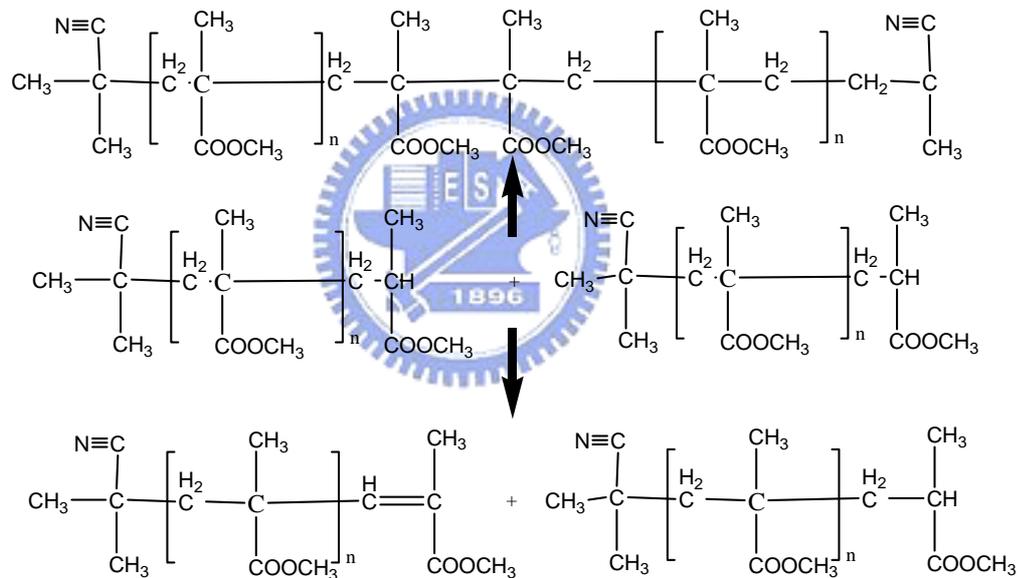


圖 14. 終止反應，上方為耦合，下方為不均齊化

3.2 PQ 照光反應機制

之前 D. Psaltis 曾經發表了 PQ/PMMA 這種材料應用於資訊儲存時的光學性質，並用實驗結果來推測其反應機制為 PQ 與 PMMA 反應，不過站在化學的角度來說，其機制似乎難以令人相信。經過一段時間

的摸索，終於找出相關的研究【15】，簡述如下：

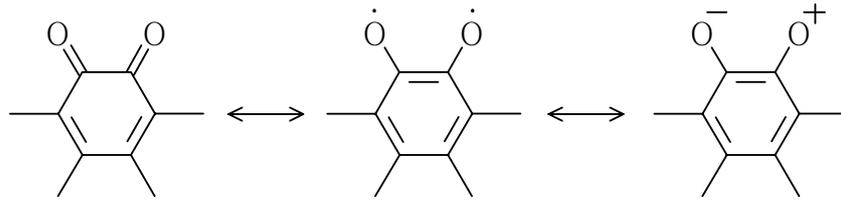
3.2.1 簡介

1944 年，Schonberg 和 Hustafa 發現在光的影響下，PQ 會與含有雙鍵的不飽和脂肪族化合物反應，形成所謂的 1,4-dioxene [如圖 15(I) 所示]。接下來的這些年，對這種反應的研究已經延伸到其他的 quinone 和許多不飽和化合物。根據 Schenck 等人的研究，幾乎所有含有 C=C 的化合物都會與被激發的 PQ 形成產物。而這種 1,4-dioxene 的形成大都是藉由光化學($h\nu$)或熱(Δ)反應的方式進行。

2.2.2 機制的解釋

經由光化學和熱反應形成 1,4-dioxene 的閉環機制，目前尚無法完全了解。然而，我們至少可以知道，光化學反應是經由雙自由基中間物產生的。Helferich 與 von Gross 曾經提出 PQ 與 triacetyl D-glucal 的光反應會因為 AIBN 的存在而加速。或許因此間接使得 PMMA/PQ 這種材料繞射效率變得如此高。【17】

Schenck 和 Schmidt-Thomee 是假設在光的吸收下，quinone 會轉變成雙自由基形式，然後加成到 olefin 的雙鍵上。然而 Schonberg 等人卻又提出另一種說法，指出 olefin 也可以被光活化，所以光加成作用可能是因為被激發的 olefin 與(被激發或未被激發的)quinone 反應所造成的。Horner 和 Sturm 提出雙自由基和偶極的形成對共振混成軌域具有重要的貢獻，以解釋 o-quinone 加成到未飽和化合物的熱反應機制。



3.2.3 實際照光反應

事實上，o-quinone 與 olefin 似乎能進行至少 4 種不同的競爭反應來形成 1 對 1 的產物，如圖 15 所示。第一個有力的證據是由 Schenck 等人完成。他們是以 PQ 與不同的未飽和化合物進行光反應。已經知道的是，不同的 olefin 將形成不同數量的產物(I)~(IV)。反應(1)和(3)是由 quinone 加成到 olefin 的雙鍵上；而反應(2)和(4)，olefin 則是當作氫的供應者。



因為被活化的 quinone 具有很強的脫氫能力，若我們所用的 olefin 很容易提供氫，則反應(2)將比反應(1)更容易進行。而 Schenck 等人更深入研究經由 1,2 加成，會使 olefin 只與 PQ 上的其中一個 carbonyl group 反應，形成產物(IV)。1,4-addition 生成 dioxene 衍生物與 1,2-addition 生成 oxetane 的競爭反應是由 olefin 的結構來控制的。由於立體障礙(steric hindrance)的關係，當 olefin 的雙鍵是環的一部分時，1,2-addition 比較容易發生；當雙鍵是在開環的鍵上時，1,4-addition 將是主要的產物。而 olefin 的雙鍵上若有芳香族取代物將使 1,4-addition 反應更強烈。

3.3 全像多工儲存原理

全像資訊儲存因為其儲存容量大和資訊存取速度快的明顯優

勢，所以已經被拿來考慮當作下一世紀資訊儲存的技術之一。使用適當的多工設計，數千張的光學資料頁可以被疊置，並且儲存在記錄材料中的單一個位置上。而被儲存的資訊可以快速地以整頁的形式讀出。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【16-22】。全像資訊儲存系統最主要的部分是空間光調制器(SLM)和全像儲存介質。SLM 被用來當做光學資訊輸入與輸出的界面。由於 LCD(liquid crystal display)、DMD(digital mirror device)、CCD(charge-coupled device)的快速進步，每頁具有一百萬位元的輸入及輸出資料頁已經可以達到。全像記憶的成功與否就決定於記錄介質的好壞。由於具有不同材料組成的感光高分子相對地易於製備。而且它很容易把材料作成碟片或是立方體，以符合不同系統的需求。這些應用自如的特性使得感光高分子成為全像資訊儲存應用時很吸引人的材料。



3.3.1 全像術

全像術可以使有感光特性的材料上紀錄經由兩道相干光束相交形成的干涉圖案。一般來說，單一雷射所產生的光源會被分成兩道光束，即物體光和參考光。從圖 16 中可看這些全像儲存的配置，沿著物體光行進的光束挾帶著訊息，而參考光被設計得易於重現訊息；一般參考光為平面波：表示光束行進時不會被聚焦或發散，而當這兩道光束在全像材料相交時，會產生光強度不同(亮暗)的干涉條紋，干涉圖案因此被記錄下來。

這種干涉儲存的關鍵性質就是：當它經由讀取光源照射時，訊號

光會重現；事實上，從讀取光源繞射出來的光束會“重建”出訊號光。若訊號光是由立體物體反射而產生的，則被重建的全像會在記錄材料的後方產生立體的物體影像。當全像被紀錄在薄的材料時，讀取光源可以與記錄時的參考光不同，而依然可以產生影像【23】

3.3.2 多重儲存技術-體積全像術

當全像記錄材料的厚度增加時，全像片的繞射效率會與讀取光和參考光的相似性有關。讀取光源波長、角度或相位的微小變化，就足以使繞射的影像消失。在重建過程中，這些微小的變化使敏感性幾乎隨著材料的厚度而線性的增加。所以，使用厚的儲存材料時，可以利用這種角度或波長的讀取敏感性，在一個曝光點上來儲存多重的影像以增加儲存密度。



以角度多重儲存全像為例，在儲存時，以不同角度來儲存不同資料頁，相鄰的兩種資料其角度變化量必須滿足上述的敏感度條件，使得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。那麼在重建資訊時，這兩張全像可以經由改變讀取光束的角度往後或往前而各自被讀出。對於 2cm² 厚度來說，角度敏感性只有 0.0015 度。所以在可容許範圍的參考光旋轉角度內(一般為 20~30 度)，得以儲存好幾千張的圖像。截至目前為止，儲存在單一位置的全像張數已達到 12000 張以上【24】。

3.3.3 繞射效率

記錄全像的即時繞射效率定義如下： $\eta = \frac{I_1}{I_0 + I_1}$ ，其中 I_1 為一階光

束的強度，而 I_0 為被傳遞的入射光穿越尚未曝光全像記錄介質的強度。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。

3.3.4 儲存動態範圍

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： $\eta_{final} = (\frac{M}{\#})^2 / N$ ，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：

$$\begin{aligned} C &= C_{sat} [1 - \exp(-\frac{E}{E_r})] \\ C &= C_{sat} [1 - \exp(-\frac{E}{E_r})] \end{aligned} \quad (1)$$

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/#。

3.3.5 數位資料儲存和重建技術

資料數位化是目前記憶體及周邊器件的發展趨勢，全像資訊數位

化的技術是使用積體全像來當作儲存技術時，欲儲存的數位資訊必須放入物體光上來進行記錄的工作，然後讀取時經由重建物體光來重現影像。系統的輸入元件為空間光調制器 SLM(spatial light modulator)。SLM 為一平面陣列，具有數千的像素。每一個像素為一獨立的光學開關，可以被設定讓光通過或被阻隔，所以可用此元件來產生 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以電信號控制選項在 SLM 上，以亮代表 1，以暗代表 0。而輸出的元件為一偵測像素的類似陣列，例如 CCD(charge-coupled device)或 CMOS 像素陣列上，如圖 17 所示。

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任意位置成像，為了使儲存密度達最大，全像通常被紀錄在物體光達到緊密聚焦的地方；當參考光重建全像時，物體光仍然沿著原來的成像路徑到達攝影機，並能平行的輸出並轉換成數位訊息，而當每一個偵測的像素與 SLM 上的像素匹配時，容量和讀取速度得以最佳化。但這必須經對非常小心的對光及高解析光學系來達成。