

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

摻雜金屬離子於感光高分子材料
在體積全像儲存上之性質研究

**Effect of doping metal ion on Holographic Storage
Characteristics of PQ/poly(hydroxyethyl
methacrylate-co-methyl methacrylate) hybrids**

研究生：鄭惟升

指導教授：黃華宗 博士

中華民國九十六年七月

摻雜金屬離子於感光高分子材料

在體積全像儲存上之性質研究

**Effect of doping metal ion on Holographic Storage Characteristics
of PQ/poly(hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate)
hybrids**

研 究 生: 鄭惟升

Student: Wei-Sheng Cheng

指導教授: 黃華宗 博士

Advisor: Dr. Wha-Tzong Whang

國 立 交 通 大 學

材料科學與工程研究所

碩 士 論 文

A Thesis

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 Master

in

Materials Science and Engineering

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

摻雜金屬離子於感光高分子材料

在體積全像儲存上之性質研究

研究生：鄭惟升 指導教授：黃華宗 博士

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

摘要

全像資訊儲存具有高傳輸速度及高儲存容量的特性，使得這項技術成為記錄媒介中最廣為被研發的應用科學之一。主要因為全像材料使用的感光高分子基材，具有高敏感度、動態範圍廣、製程簡便等特性。所以，本研究藉由添加有機金屬鐿離子 (Yb^{3+}) 和鉕離子 (Er^{3+}) 來改善 9,10-phenanthrenequinone (PQ)/Poly(methyl methacrylate) 的全像儲存性質。這種混摻材料有效地在全像特性量測中有顯著的改善效果。添加鐿離子的PQ感光高分子從原本繞射效率 40% 提升到 59%，而添加鉕離子的感光高分子則提升到 47%，增加率分別為 47% 和 17%。而在另一全像特性動態曲線的量測當中，累加光柵強度添加鐿離子的PQ感光高分子從原本 1.16 提升到 2.12，而添加鉕離子的感光高分子則提升到 1.58，增加率分別為 82% 和 36%。最後，在敏感度部份，樣品摻有鐿離子的敏感度由原本 0.08 變為 0.14，而摻有鉕離子的樣品則變為 0.09。這相關的研究機制，本研究藉由UV-vis、FT-IR、PL光譜和NMR來探討其光化學反應的變化。

Effect of doping metal ion on Holographic Storage

Characteristics of PQ/poly(hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) hybrids

Student: Wei-Sheng Cheng Advisor: Dr. Wha-Tzong Whang

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Holographic storage is considered a new kind of optical storage technology in the next generation because this technology has significant gains in storage densities and data transfer rate. The holographic characteristics of PQ/poly(methyl methacrylate) have been significantly improved by doping metallic ion Yb^{3+} and Er^{3+} . The hybrid materials display significant enhancement in the holographic characteristics. The diffraction efficiency promote to 59% with Yb^{3+} , to 47% with Er^{3+} from the undoped sample is 40%. The increment is up to 47% in Yb^{3+} sample ; the dynamic range enhance to 2.12 and 1.58 on Yb^{3+} and Er^{3+} containing sample individually in comparison to 1.16 for the undoped copolymer. The increment of dynamic range is up to 82% for Yb^{3+} containing sample. The related mechanism of these changes is preliminary discussed with the analysis of UV-vis, FT-IR, PL spectroscopy and NMR.

致謝

「惟升!恭喜啊!甄試上了交大材料」「惟升!恭喜你啊!碩士兩年畢業啦!」這兩句話彷彿隔著幾天說著似的,讓我覺得時光飛逝、歲月如梭,我的人生又要邁向新的里程了!回想兩年前還是懵懵懂懂的進入碩士班,如今卻要帶著實驗室夥伴們陪我兩年研究生生活的回憶離開交大,真是萬般捨不得!

在這倉促的兩年間,首先非常感謝指導老師黃華宗教授對我的指導與關懷,讓我在學術研究之餘,還能夠思考自己的人生與未來,讓我除了懂得專業的學識之外,也學到了如何在挫折之中得到心靈的慰藉。尤其,在這次黃老師鼓勵參加國外研討會的過程中,更讓我見識到學術是何等的謙卑,成功絕不是偶然,而是經過千萬次的嘗試與磨練才塑造出的結果,因此,非常感謝黃老師讓我在這次會議中收穫良多。同時,也感謝交大電物系林烜輝教授、中原化學系蔡宗燕教授在碩士口試期間針對論文內容的指正與建議,使得本論文得以更臻完善。

最後,感謝實驗室的夥伴們!守謙學長、國倫學長、育生學長、昭業學長、國容學長、雲閔學長、政榮學長、珮盈學姊、玉芳學姊、曉琪學姊、登元、宗哲、育嘉、莉華,還有我的同班同學鈺銓、雅婷、瑞易、傑元、紘揚、誠風以及中原幫的任鵬、金翰、凱鴻、龍安、盈儒、真吟,以及幫忙我最多的光電所易男學長、柏霖學長、俊華學長和應化所的秉彝學長,因為有你們使我在碩士生活一路走來充滿了歡笑與溫馨,真是非常感謝大家!

最後,此論文獻上給最摯愛的家人-爸爸、媽媽、意誠、順益、順航、順鴻、琪峰、惠文,因為有你們的支持,使我在學術課業期間,沒有後顧之憂,讓我專致於學業之上!真是非常謝謝你們的包容與支持。

惟升 2007.07.17

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
圖表索引.....	VI
第一章 序論.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 全像紀錄光學.....	3
2-1-1 全像紀錄發展歷史.....	3
2-1-2 全像成像技術.....	4
2-2 全像紀錄材料.....	5
2-3 化學相關原理.....	12
2-3-1 起始劑遇熱分解.....	12
2-3-2 單體聚合反應.....	12
2-3-3 PQ 照光反應機制.....	13
第三章 研究動機.....	16
第四章 實驗方法.....	17
4-1 化學藥品.....	17
4-2 儀器設備及實驗條件.....	18
4-3 單體的純化及玻璃容器製作.....	21
4-3-1 單體的純化.....	21
4-3-2 玻璃容器製作.....	22
4-4 樣品的配製.....	22
第五章 結果與討論.....	24
5-1 去結晶水.....	25
5-2 光波長選擇.....	26
5-3 全像紀錄特性量測.....	28
5-4 化學結構分析.....	32

5-5 探討有機金屬離子與 PQ 關係.....	38
第六章 結論.....	49
第七章 未來展望.....	50
7-1 探討氧化鋅對於全像光學性質影響.....	50
7-1-1 化學藥品.....	50
7-1-2 實驗流程.....	51
7-1-3 奈米粒子檢定.....	52
7-1-4 全像特性分析.....	57
7-1-5 結論.....	60
7-2 PQ 對各溶劑的溶解度.....	60
7-3 總結與心得.....	61
第八章 參考文獻.....	62



圖表索引

圖索引

第一章

圖 1-01 不同維度下的資料存取技術的示意圖2

圖 1-02 不同資料取技術的資料堆疊密度比較2

第二章

圖 2-01 全像術原理示意圖5

圖 2-02 金屬離子摻雜高分子系統記錄機制示意圖8

圖 2-03 偶氮分子的 *trans-cis* 光學異構化結構轉換示意圖9

圖 2-04 Spirooxazine 的光致變色異構化結構變換示意圖9

圖 2-05 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 ..10

圖 2-06 接鏈在高分子側鏈上的偶氮分子照光結構轉換示意圖10

圖 2-07 AIBN 受熱分解示意圖12

圖 2-08 單體聚合反應示意圖13

圖 2-09 1,4-dioxene 曝光形成示意圖14

圖 2-10 o-benzoquinone 的三種氧化態15

圖 2-11 o-quinone 的反應機制15

第四章

圖 4-01 光敏感劑 PQ 吸收波長 UV-vis 光譜圖17

圖 4-02 全像紀錄光學實驗裝置20

圖 4-03 單體純化裝置示意圖21

圖 4-04 玻璃容器製作示意圖22

圖 4-05 樣品配製示意圖23

第五章

圖 5-01 去除結晶水之熱重量損失圖25

圖 5-02 (a)未添加 (b)添加金屬離子 Yb^{+3} (c)添加金屬離子 Er^{+3} 感光高分子的 UV-vis吸收光譜圖27

圖 5-03 繞射效率與(a)曝光能量和(b)時間關係30

圖 5-04 動態範圍曲線與(a)曝光能量和(b)時間關係31

圖 5-05 (a)未添加 (b)添加金屬離子 Yb^{+3} (c)添加金屬離子 Er^{+3} 感光高分子的螢光光譜圖.....	33
圖 5-06 添加金屬離子的感光高分子曝光前後氫譜圖。(a) 曝光前，(b) 曝光後.....	35
圖 5-07 添加金屬離子 Yb^{+3} 的感光高分子曝光前後氫譜圖。(a) 曝光前，(b) 曝光後.....	36
圖 5-08 添加金屬離子 Yb^{+3} 的感光高分子曝光前後氫譜圖。(a) 曝光前，(b) 曝光後.....	37
圖 5-09 (a) PQ + Yb^{+3} (b) PQ+ Er^{+3} 曝光前後的UV-vis吸收光譜圖	39
圖 5-10 (a) PQ + Yb^{+3} (b) PQ+ Er^{+3} 曝光前後的氧化電位測量圖	41
圖 5-11 (a) PQ + Yb^{+3} (b) PQ+ Er^{+3} 曝光前後的FT-IR光譜分析圖	43
圖 5-12 (a) PQ + Yb^{+3} (b) PQ+ Er^{+3} 曝光前後的螢光光譜分析圖	44
圖 5-13 不同曝光時間下樣品未添加和添加金屬離子顏色變化狀況	46
圖 5-14 (a)未添加 (b)添加金屬離子 Yb^{+3} (c)添加金屬離子 Er^{+3} 感光共混單體的UV-vis吸收光譜圖	48
第七章	
圖 7-01 氧化鋅奈米粒子之 XRD 光圖譜.....	53
圖 7-02 氧化鋅奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜圖	54
圖 7-03 氧化鋅奈米粒子之螢光光譜分析圖	54
圖 7-04 氧化鋅奈米粒子在 UV 燈 325 (nm)照射下之放光圖	55
圖 7-05 不同比例的 $Zn_xCo_{1-x}O$ 之 UV-vis吸收圖譜.....	56
圖 7-06 含有 3%醋酸鈷的 $Zn_xCo_{1-x}O$ 粒子能隙變化之UV-vis吸收與穿透圖譜.....	56
圖 7-07 摻雜與未摻雜 ZnO 樣品之動態範圍曲線圖.....	57
圖 7-08 摻雜不同含量的 ZnO 樣品之動態範圍曲線圖.....	59
圖 7-09 摻雜不同含量的 AA 樣品之動態範圍曲線圖	59

表索引	
第二章	
表 2-1 全像記錄材料最適化特性參數	3
表 2-2 全像光折變晶體與全像感光高分子間的差異性	6
第四章	
表 4-1 樣品配置比例	23
第五章	
表 5-1 結晶水相對比重及含量	26
表 5-2 添加與未添加金屬的全像特性參數	29
第七章	
表 7-1 配置樣品的組成含量	52
表 7-2 不同比例的 $Zn_xCo_{1-x}O$ 粒子能隙變化	55
表 7-2 各個單體溶解度之比較表	60



第一章

緒論

隨著科技發展所產生的大量資訊，其資料量處理與速度顯得越來越重要。到目前為止，不論是磁帶、磁碟、光碟，都是利用磁性或光學原理，將資料儲存在這些物體的表面。而隨著各學門單位資料量的激增，這種僅利用物體表面存取資料的方式，似乎已經不太夠用。早期在 1983 年，飛力普與新力在光碟片 (Compact Disk, CD) 上成功的開發應用之後，資料儲存的競賽便展開了競速的開發，直到數位影音碟片 (Digital Versatile Disc, DVD) 的問世，又開啟了另一高儲存容量的角逐。由於之前儲存容量受限於光波特性及機械馬達的極限，CD 和 DVD 等讀取設備，其資料傳輸速率侷限於某一傳輸值，相較於其它非光學傳輸系統如 HD (Hard Disk Drive)、USB (Universal Serial Bus) 等，在容量及速度上都略顯不足。因此，近年來研究學者不斷地推出各種新儲存技術，包括全像儲存、藍光碟片、HD DVD 等光儲存技術。在這些既有非光學資料傳輸系統之下，思考著如何以光學的角度來使得此一瓶頸能夠有效的徹底解決，關鍵技術就在於全像儲存。

在一般的光碟片中，所能紀錄的體積大約佔整體體積的百分之一，剩下的百分之九十九即是未運用而當做光碟片的基材。因此，利用全像儲存可以有別於傳統紀錄方式，有效地運用整體體積，達到整個基材都為記錄媒體，如圖 1-1 所示。也就是說，材料的三維結構均能用於記錄儲存，使得儲存容量可以大幅地提升。從圖 1-2 就可以了解全像記錄所能儲存的容量遠大於現今市場上推出的記錄媒體。^[1,2]

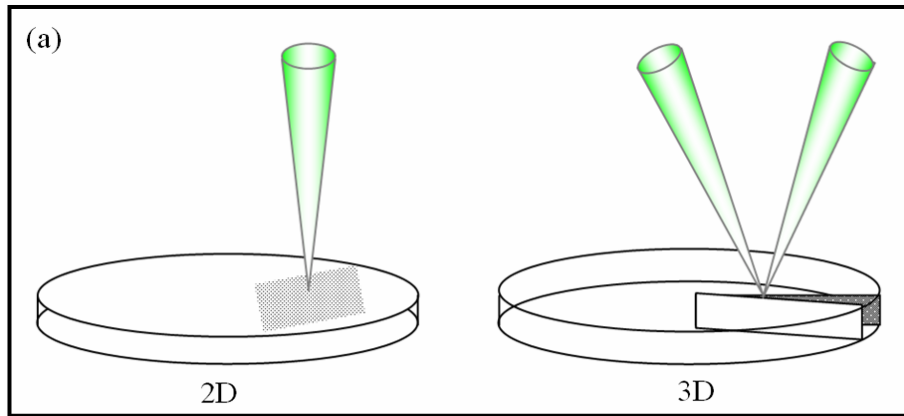


圖 1-1 不同維度下的資料存取技術的示意圖

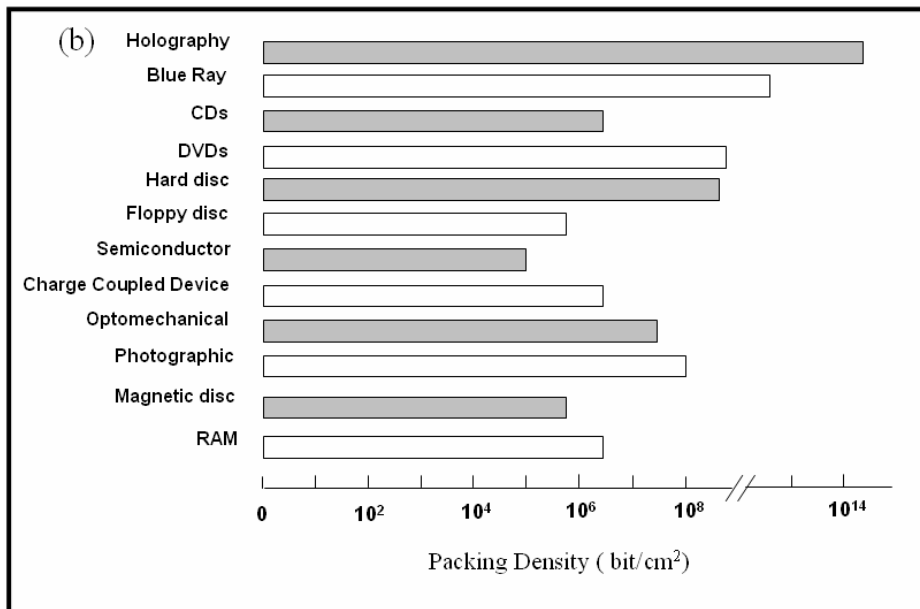


圖 1-2 不同資料取技術的資料堆疊密度比較

故本實驗探討全像儲存的紀錄材料。利用兩階段的化學反應，達到紀錄的效果。首先，利用熱聚合方式，得到高透明性，低收縮率的高分子材料，達到全像光學具有影像品質佳和誤碼率低的光學儲存特性。再經由曝光時進行光化學反應，達到資訊儲存的作用。同時，藉由各種化學儀器的分析，比較曝光前後材料結構上的差異，探討光化學反應。

第二章

文獻回顧

在講求高儲存容量的新世代，資訊儲存系統不斷地被推出，包括全像儲存、藍光碟片、HD DVD等光儲存技術。在2006年國際光學儲存會議曾提到這些技術由於具有高傳輸速度及高儲存容量，使得這些技術在未來有極大地研究空間。^[3]其中，又以全像儲存紀錄最為被多位學者研究及開發探討，主要因為全像儲存材料使用的感光高分子基材，具有高敏感度 (high sensitivity)、動態範圍廣 (Large dynamic range)、製程簡便 (Easy to fabricate)、重量輕 (light weight)且價格相對便宜 (low cost)等特性，使得研究全像光學材料變為最熱門的科學之一。表 2-1 即詳細簡介全像儲存特性參數。

表 2-1 全像記錄材料最適化特性參數

Items	Unit	Range
Sensitivity	cm/mJ	>0.5
Dynamic range	-	M#>50
Scattering	Srad ⁻¹ ×μm ⁻¹	<3×10 ⁻⁷
Material thickness	mm	1.0
Shrinkage	%	<0.1

在此文獻部份，本研究依序介紹全像紀錄光學、全像感光高分子基材及高分子化學原理。

2-1 全像紀錄光學

2-1-1 全像紀錄發展歷史

1947年，英國人加柏Denis Gabor在改進電子顯微鏡的解析度時，無意間發現了全像術 (holography)，這是一種可以同時記錄光強度與相位的技術，藉由物體相位資料的記錄，物體3D的影像便得以重建。在他1949年的研究中曾提到“這個光學應用技術最有趣的特點在於有可能記錄三維物件的一整頁資訊”。從此，全像術為光學資訊的儲存與處理開啟了新的方向。^[4]

然而，礙於當時光源及光學儀器的限制，許多科學家只是竭盡所能的驗證全像光學的特性，進一步的發展出全像理論。此時，全像術僅止於原理性的探討，其應用停滯十多年之久。直到1960年，Maiman發明了高同調雷射光源創造了可用的激發光源，以及在1962年Leith和Upatneiks發明以非共軸的參考光及物體光來拍攝全像底片的新技術，使得物體可以以3D方式顯示虛擬影像，帶給了全像領域新的刺激，全像應用得以再次復甦。同時期，另一學者Van Heerdeen又提出以體積全像術的觀念來提高全像底片的儲存容量與繞射效率，就是以3D干涉方式取代傳統二維的儲存方式在固態媒介中做光學紀錄。這些概念都賦予了全像術一個新的發展方向，而1969年Kogelnik集其大成，發表了「耦合波方程式」來分析體積全像光柵，奠定了全像術應用在光資訊儲存上的基礎。^[5-8]

至此，在1970年代時期，由於全像術具有高儲存容量的潛力，從理論上的分析指出其儲存容量有可能達到每單位10TB而資料的傳輸速度更會超過每秒十億位元，然而在當時由於資料輸入的技術無法提供相對的高頻寬，使得理想的目標（高儲存容量）無法達成。至此，在1980年代中期，Micro Computer Coporation與史丹佛大學開始致力於架構全像資訊儲存系統(Holographic Data Storage System)，大幅的改進了元件架構與系統的表現，但仍面臨著主要的關鍵因素-材料。從此，透過體積全像術來建立高密度、高速度的資訊儲存方向，衝擊著全世界科學家的思考方向，致力於尋找新的儲存材料與技術。

2-1-2 全像成像技術

全像術為光學量測技術的一種，具有高靈敏度、高精度、非接觸性和全域性量測的特質。全像術基本原理非常簡單，如圖2-1所示，首先將一束雷射光照射到物體上，在光從物體反射出來後，讓反射光束(稱資訊光)照到記錄媒體上，同時也安排讓原來的單色光束(稱參考光)直接干涉到同一位置的記錄媒體上。因為資訊光與參考光是來自同一雷射源的同調光，這兩束光會相互干涉在記錄媒體上產生複雜的干涉條紋。而關於資訊光的振幅與相位的資訊就儲存於干涉條紋裡。

讓加柏稱這些干涉條紋為全像圖 (hologram)。在讀取全像圖中，利用空間光調製器 (Spatial Light Modulator, SLM) 把光學的二位元化所形成的亮暗像素所構成的二維的二位元圖案轉換成數位電子訊號的0與1資料，使得影像得以數位化，資訊也就得以儲存。^[9]

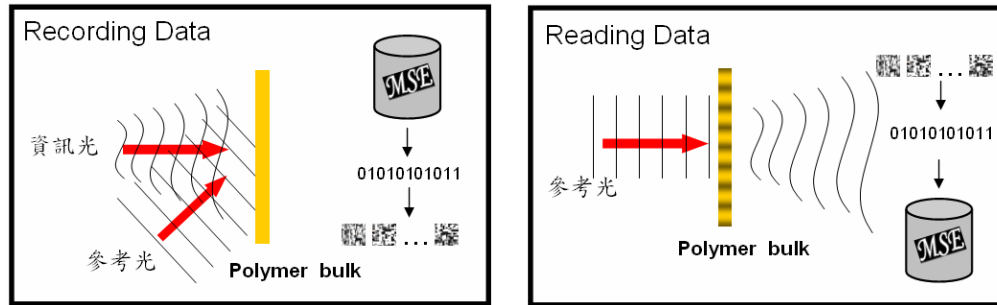


圖2-1 全像術原理示意圖

2-2 全像紀錄材料

全像資訊儲存系統最主要的部分就是空間光調製器 (SLM)和全像儲存材料。空間光調製器是被用來當做光學資訊輸入與輸出的界面。由於科技研發的快速進步，使得每頁都具有百萬位元輸入及輸出的優越特性。因此，全像儲存的成成功與否就決定於記錄材料的好壞。

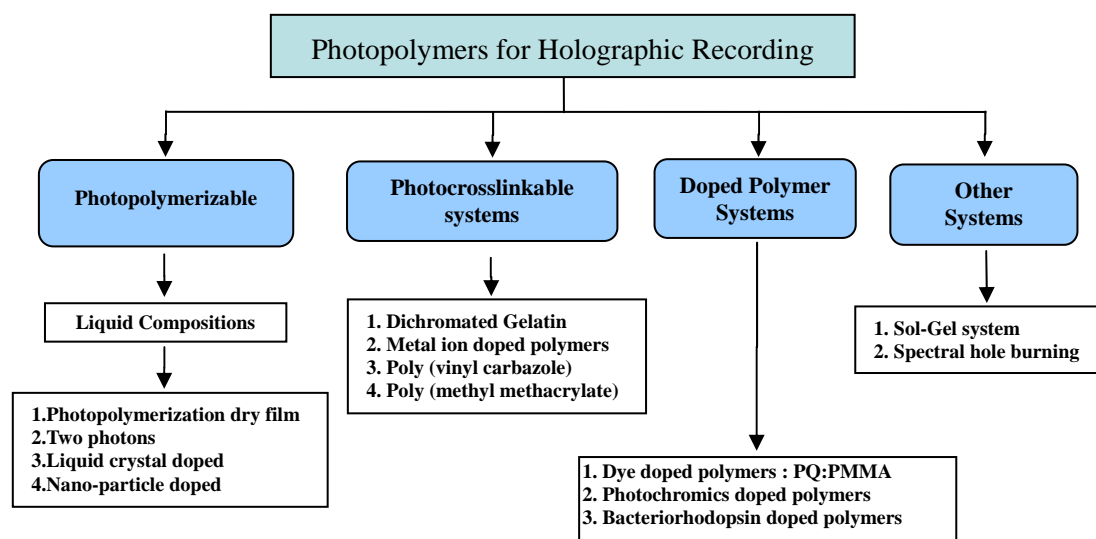
一般而言，全像材料可分為光折變晶體和感光高分子材料。由於無機性質的光折變晶體材料如 LiNbO_3 ，其敏感度高卻具有較低的光折變響應，有較好的光學品質及吸收光子後有較大的折射率變化等優點，但是，相對地其響應時間卻比較低，約在數百秒甚至更長（視記錄光強度而定），除此，製作成本也相對地較高。因此，感光高分子材料則是備受矚目的全像儲存材料。^[10]

全像感光高分子材料不同於無機記錄材料利用電光效應在曝光下產生折射率差異，此種材料是利用光聚合、光交鏈等光所引發的光化學反應，使材料產生亮暗區結構上的差異產生折射率變化，達到儲存記錄的效果；而這兩類型記錄材料的特性差異，如表 2-2 所示：

表 2-2 全像光折變晶體與全像感光高分子間的差異性

	光折變晶體	感光高分子
紀錄媒介	Refractive index variation due to light illumination or electric optical (EO) effect => <u>Repeatable Read/Write Memory</u>	Refractive index variation due to photo-induced chemical reaction => <u>WORM</u>
優點	High optical quality, No shrinkage effect after recording => More thick medium(~cm)	High depth of index modulation, high dynamic range => High data density Easy to produce, Any shape you want
缺點	Low depth of index modulation, low dynamic range =>Low data density, Complex procedure Expansive Equipment, hard to change the component	Lower optical quality, Lower uniformity => Scattering effect Obvious Shrinkage effect after light illumination => thin(~mm)

回顧過去發表的全像高分子紀錄材料,依目前整理的文獻可以依反應機制分為四大類,說明如下^[11]:



一. 光聚合系統 (photopolymerizable system) :

光聚合系統一般是在合適的高分子基材中混入適當成分的單體、光啟始劑和光敏感劑。其曝光反應說明如下：當紀錄光照射至材料時，在亮紋區中的光啟始劑受照光產生自由基(透過已知的分裂或氫轉移)反應而引起聚合反應。同時因暗紋區未受光照，單體未能由光啟始劑引發聚合，所以亮紋區的單體密度將少於暗紋區的單體密度，進而使得暗紋區內的單體往亮紋區擴散，繼續引發聚合反應。當材料終止反應時，亮紋區內高分子密度將大於暗紋區內高分子密度，因而造成折射率分佈隨光分佈產生變化，紀錄了一個相位全像^[12,13]。然而，材料中的感光劑(例如:染料)則可是可以調整吸收的光波段，使材料的吸收光譜變寬，並且提供電子，使聚合反應更易發生。一些代表性的例子，以acrylate單體系列最為大宗，以商業化的已有Du Pont的Omnidex感光高分子和Polaroid的DMP-128。其它常用的單體，有Methyl methacrylate、Acrylamide等。除此，大致上來說光聚合系統又可細分為光聚合乾式薄膜^[14,15]、雙光子光聚合系統^[16,17]、液晶分子摻雜光聚合系統^[18,19]與奈米粒子摻雜光聚合系統等^[20]。

二. 光交鏈系統 (photocrosslinking systems):

光交鏈系統構成另一類主要的儲存材料，是由熱預聚合的高分子鏈混入適當比例的光敏感劑所組成。作用機制如下：以適當的光源照射時，光敏感劑會進行光化學反應，並且導致儲存材料的交鏈化，進而造成亮、暗紋區折射率發生變化(增加或減少)，而將資訊以相位光柵的方式紀錄下來。不同的光敏感劑，例如金屬離子和染料被用來使記錄基材敏感化，而能夠吸收不同波長的光源。大部分這種材料是以薄膜方式使用，較常用的有二色性凝膠系統 (Dichromated gelatin, DCG)與金屬離子摻雜系統(Metal Ion doped Polymer)。二色性凝膠系統是利用不同ammonium dichromate為光敏感劑，形成具有極小吸收與散射且透明的全像片；金屬離子摻雜系統則是利用是以Cr (VI)與Fe (III)等離子摻雜於不同的高分子基材為主，形成高分子全像片。其記錄機制涉及從高分子基材至金屬離子的電子

轉移，並形成金屬離子與高分子自由基，進一步的轉換金屬離子與交鏈式的高分子，以摻雜Cr (VI)離子為例，機制如圖 2-2。^[21]

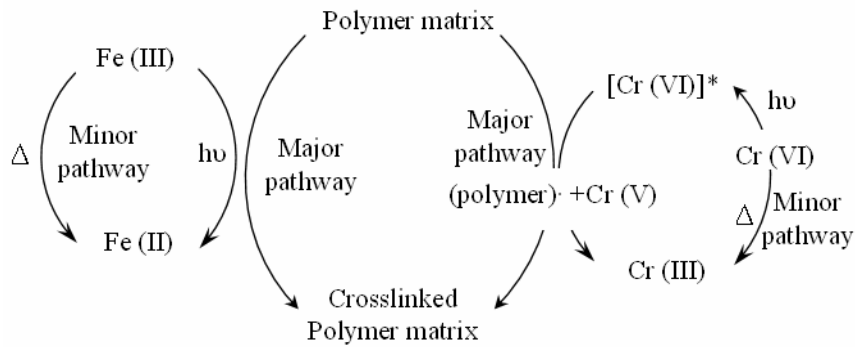


圖 2-2 金屬離子摻雜高分子系統記錄機制示意圖

三. 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分子，照光產生的反應主要是針對這些摻合分子發生作用，而高分子基材本身並未參與作用。可將這種材料依不同的摻合分子分類成下列數種系統。

1. 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，並具有全像儲存需要的特性，例如感光性高、空間頻率響應快、可洗除的繞射效率和高訊噪比。所獲得的可重複使用記憶薄膜可紀錄數千次的 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，作為偏光全像應用。

Azo dye doped polymers 是目前可重複讀寫的染料摻合高分子的主要材料，其組成以透光度佳的材料為主，引入類似 Disperse Red 等具有偶氮基團的染料，經由 trans-cis 光學異構化的作用來儲存偏光全像，如圖 2-3。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。^[22,23]

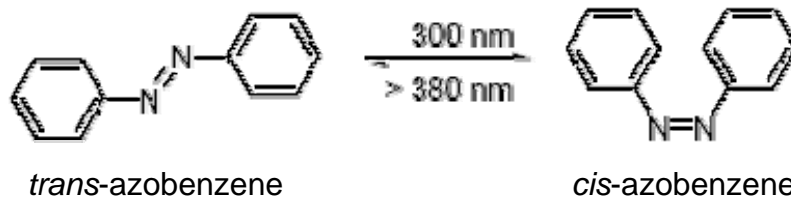


圖 2-3 偶氮分子的 *trans-cis* 光學異構化結構轉換示意圖

2. 光致色變摻合高分子 (photochromics doped polymers)

以無色的光異構化Spiropyran分子摻入PVCz高分子基材中，製成可消除影像、高解析度的光致色變材料，只需照以不同光源就可儲存或消除記憶。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。而改以適當光源照射時，會回復到原來的穩定狀態，如圖 2-4。就算在黑暗中，也會在一天後轉回無色。^[24]

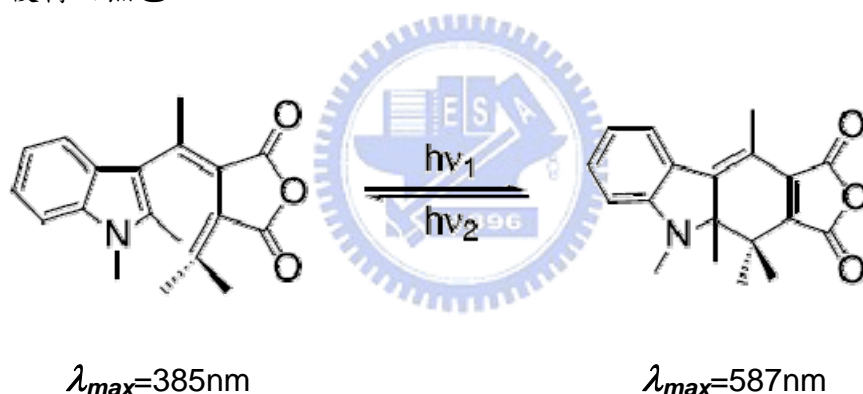


圖 2-4 Spirooxazine 的光致變色異構化結構變換示意圖

3. 側鏈高分子 (side chain polymers)

由於飽和含量的關係，前述的偶氮類分子等染料，不可摻雜太多否則會產生樣品的相分離，這一現象可經由主鏈或是側鏈的鍊形成側鏈高分子得以解決。這種偶氮高分子可以經由(或不經由)非常短的spacer被接到長鏈高分子(例如 polyester、polystyrene和 polymethacrylate)的側鏈或主鏈上形成非晶形 (amorphous) 高分子，如圖 2-5 所示，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。1972 年Paik則是首先探討偶氮分子在聚合物中異向性動力學的學者

之一。^[25]其所儲存的資訊可以經由加熱薄膜到玻璃相轉移溫度以上來消除，或是利用偏極光整體曝照一次來加以消除。

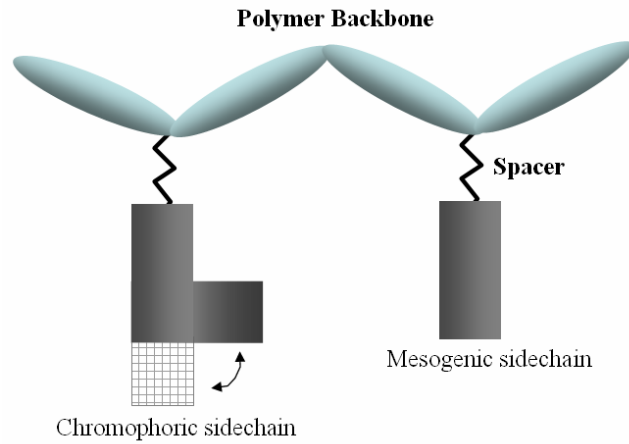


圖 2-5 含偶氮感光分子與液晶分子於側鏈的高分子系統結構轉換示意圖

4. 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 和 M 是比較重要的光化學中間物，其結構轉換如圖 2-6。

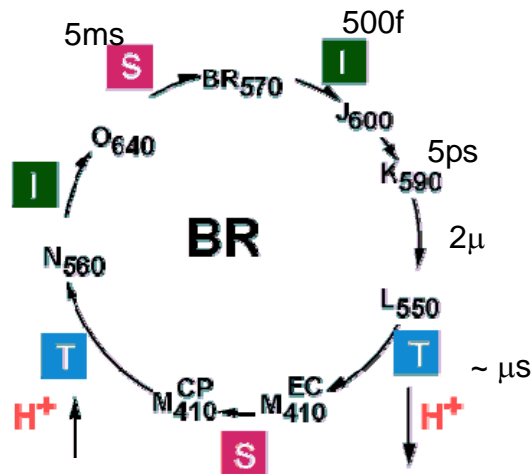


圖 2-6 接鏈在高分子側鍊上的偶氮分子照光結構轉換示意圖

起始狀態BR被測得的吸收波長是在可見光的黃光範圍。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。由於M相對於BR具有很強

的藍位移 (blue shift)且具有相對應的折射率改變，所以此中間態在光學應用中扮演了一個重要的角色。而理想的儲存又需要有吸收峰的光範圍移動和相對應的折射率改變，所以此材料結合了空間調製器達到光學濾鏡與光學圖案的重建上應用的發展。^[26]

四. 其它系統

1. 凝膠系統 (sol-gel system)

利用超短波 (~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。以共軛高分子PPV [poly(p-phenylene vinylene)] /V₂O₅ 凝膠 (sol-gel)複合薄膜為例：照光時，反應為亮、暗紋內凝膠狀態的改變，形成 2D光柵。目前研究成果顯示 PPV/V₂O₅ 凝膠薄膜和PPV/silica薄膜是建立光柵的最好選擇。近幾年則隨著sol-gel系統的發展，以sol-gel為基材並摻入前述acrylamide 的光聚合系統的全像材料也被大量加以研究。^[27,28]

2. 光譜燒孔系統 (spectral hole burning)

SHB (spectral 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 下)，利用光異色分子的加入，使照光區產生光化學反應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，對應著資料儲存上的位元，所以此一技術可以達到高密度儲存的特性。除此還可以加入不同振動範圍的分子，使得可選擇的雷射光源更多。

最後，綜合上述所有系統來看，主要是利用不同的原理和機制，使得材料在曝光區與非曝光區產生結構變化造成折射率的改變，而達到全像高分子儲存材料之應用。^[29-31]

2-3 化學相關原理

2-3-1 啟始劑遇熱分解

AIBN (azobisisobutyronitrile), 含氮的化合物 (azo compound) 被起始分解時, 一般被認為分成兩個階段。特別是AIBN在溶液中裂解時, 偶氮自由基 $[(CH_3)_2(CN)CN=N\cdot]$ 在 $-196^\circ C$ 的溫度下會暫時存在。但它並未能起始聚合反應, 因為其自由基無法被抓住, 使得氮氣(N_2)很快的形成。所以所獲得的反應都是來自於氰基異丙基 $[(CH_3)_2(CN)C\cdot]$ 這種自由基, 如圖 2-7。[32]

自由基的再結合會降低起始的效率, 並且產生各式的副產物。其中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啟始動力學的分析更形複雜化。

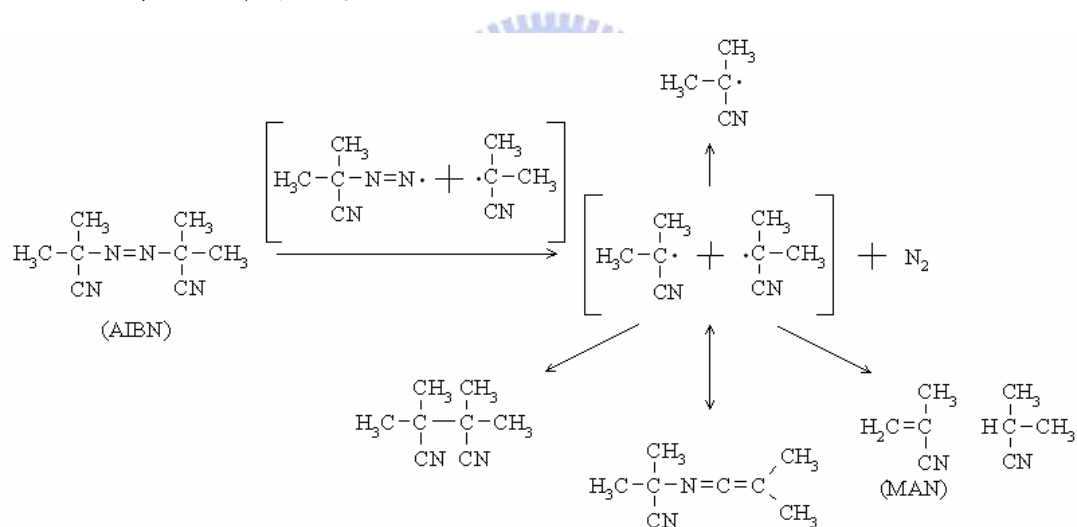


圖 2-7 AIBN 受熱分解示意圖

2-3-2 單體聚合反應

高分子聚合反應包括：起始、成長與終止三步驟，如圖 2-8 所示。分述如下：

I. 起始 (Initiation)

引發加成聚合反應的自由基通常有過氧化合物 (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 作啟始劑 (initiator)、單體為 Methacrylic Acid 2-Hydroxyethyl Ester (HEMA) 與 Methyl

methacrylate (MMA)。每一啟始劑分子經熱分解而產生兩個自由基然而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。

II. 成長 (Propagation)

在起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分子量。

III. 終止 (Termination)

鏈自由基的成長會因下列兩反應而終止。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。一般對 PMMA 而言，反應溫度越高，以不均齊化終止的比例越高。

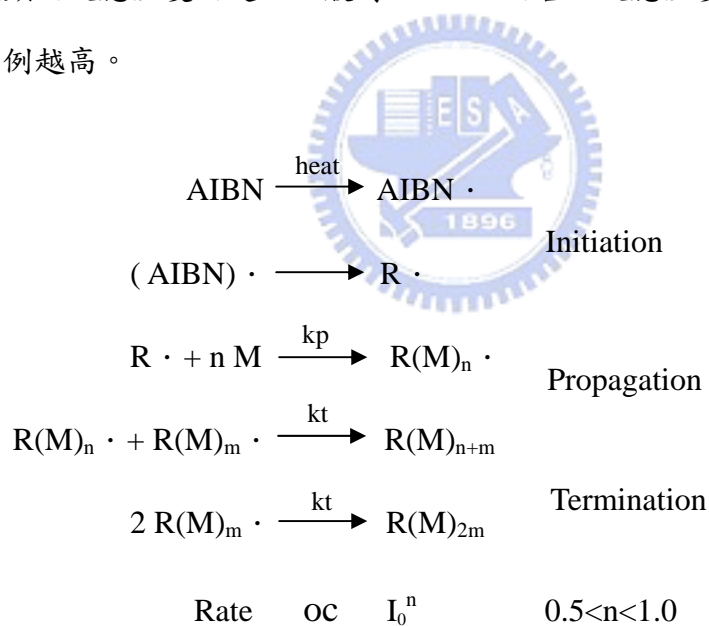


圖 2-8 單體聚合反應示意圖

2-3-3 PQ 照光反應機制

基於單純針對 PQ 結構做光化學分析並不多，所以本研究找出類似 PQ 結構的 o-quinone 藉此分析 PQ 照光反應機制，推出 PQ 結構在曝光前後的差異。

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 2-9 所示。之後，針對這種反應的研究延伸到其它 o-quinone 結構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 形成新的產物。而這種 1,4-dioxene 的形成大都是藉由光化學或熱反應的方式進行。^[33]

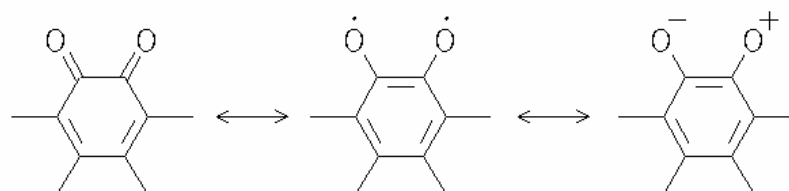


圖 2-9 1,4-dioxene 曝光形成示意圖

在 Schenck 和 Schmidt-Thomee 的文獻，曾提到在光的吸收下，o-quinone 會轉變成雙自由基形式，然後加成到 olefin 的雙鍵上。然而 Schonkerg 等學者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) o-quinone 反應所造成的。之後，Horner 和 Sturm 提出雙自由基和偶極的形成對共振混成軌域的影響，以解釋 o-quinone 加成到未飽和化合物的熱反應機制。

之後，探討有機金屬化合物和 o-quinone 的反應關係當中，從 Douglas 的文獻分析指出，含有 o-quinone 的過度金屬化合物在氧化還原中，存在比較多種的氧化態。以 o-benzoquinone 例子分析，free o-quinone 就以 (1) o-benzoquinone (2) o-benzosemiquinone (3) catecholate 存在著三種不同的氧化態連接著金屬離子，如圖 2-10 所示。而這不同的氧化態說明了在化合物中逐步氧化或者還原反應，是來自於配位基與有機金屬產生了電子耦合作用，而得到新的化合物。進一步地，在文獻中提到，若 o-quinone 的結構與金屬離子反應，溶液會有顏色的變化，同時，在 IR 圖譜當中，醛酮基的訊號 1650 左右會有消長的情況發生。除此，Jean-Raphael Caille 研究團隊又利用有機金屬化合物和 o-quinone 的自由基聚合方式算出不同分子聚合量推出 PQ 與有機金屬化合物的反應機制，如圖 2-11 所示。再次證明，金屬離子和 o-quinone 的反應如文獻中所推測。^[34-39]

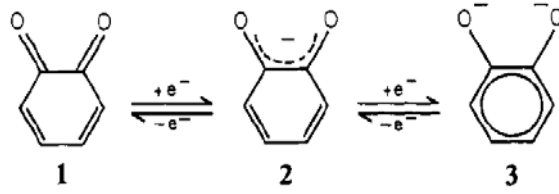


圖 2-10 o-benzoquinone 的三種氧化態。(1) o-benzoquinone(2) o-benzosemiquinone (3)catechololate

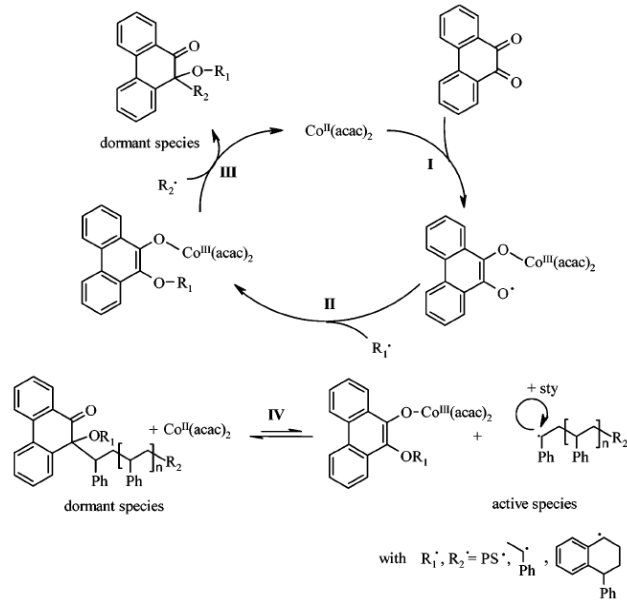


圖 2-11 o-quinone 的反應機制

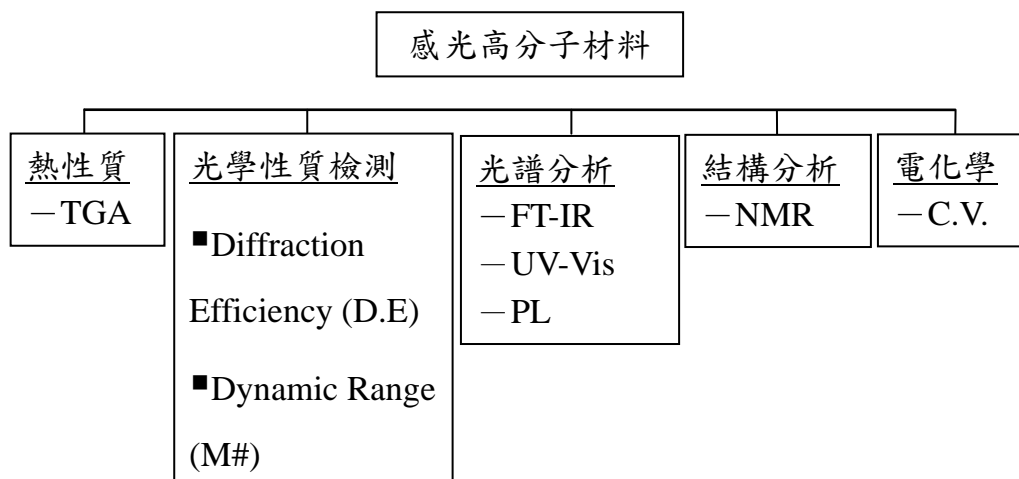
故本研究加入有機金屬離子化合物於含有 o-quinone 的 9,10-phenanthrenequinone (PQ) 當中，透過有機-無機混摻方式，一方面保有有機製程簡便的特性；另一方面藉無機金屬離子來催化光化學反應，來改善材料的屬性，同時，為了保有材料原本低收縮率的優勢，本研究透過預聚合製程來研製出新的高光學品質的感光高分子材料。

第三章

研究動機

全像資訊儲存由於具有高儲存密度和高傳輸速率的特性，被視為次世代光儲存技術之一^[40]。在本實驗室先前的研究當中，已經成功地利用熱聚合方式製備出具有高光學品質PQ/PMMA，可以避免曝光後體積收縮率的問題(收縮係數 $<10^{-5}$)，除此，也瞭解到光化學記錄機制是藉由PQ與殘餘單體之間的反應所致，造成干涉條紋亮暗區折射率差，形成相位光柵。^[41]進一步地，添加ZnMA有機金屬化合物於PQ/PMMA，發現其全像光學記錄特性有明顯的改善效果^[42]，這意味著所添加金屬離子與含有o-quinone的PQ在照光時光化學反應所致，得到的光化學產物，使局部調制折射率增加且具有反應催化作用。^[43-44]

故本研究加入有機金屬離子化合物於含有 o-quinone 的 PQ 當中，透過有機-無機混摻方式，一方面保有有機製程簡便的特性；另一方面藉無機金屬離子來催化光化學反應，來改善材料的屬性，同時，為了保有材料原本低收縮率的優勢，本研究透過預聚合製程來研製出新的高光學品質的感光高分子材料。實驗分析流程圖如下圖所示：

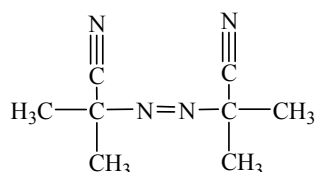


第四章

實驗方法

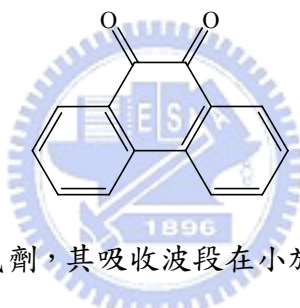
4-1 化學藥品

1. 熱啟始劑：Azobisisobutyronitrile(AIBN)：C₈H₁₂N₄ (99%, TCI)



AIBN 為白色粉末狀的熱啟始劑，在使用之前，先利用乙醇純化，再過濾雜質，得到較高純度的 AIBN，以控制熱聚合反應的時間性。

2. 光敏感劑：9,10-phenanthrenequinone(PQ)：C₁₄H₈O₂ (99%, TCI)



PQ 為一種黃色的光敏感劑，其吸收波段在小於 530 (nm) 都有吸收，如圖 4-1 所示。本研究使用雷射紀錄光源為 Argon 氣體雷射，其波長為 514 (nm)，以它吸收雷射光能量後與殘餘單體進行光化學反應。

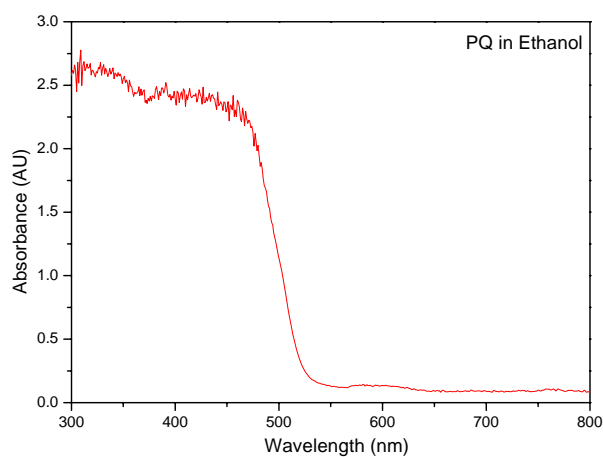
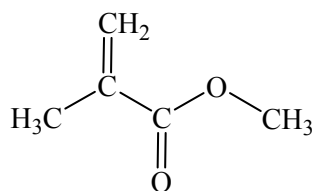


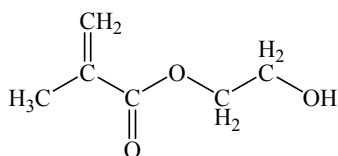
圖 4-1 光敏感劑 PQ 吸收波長 UV-vis 光譜圖

3. 壓克力單體：Methyl methacrylate(MMA)：C₅H₈O₂ (99%, Lancaster)



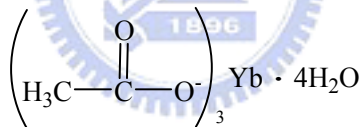
在使用壓克力單體前，為了避免抑制劑影響到單體聚合的差異性，單體都先做過純化的處理。

4. 壓克力單體：Methacrylic Acid 2-Hydroxyethyl Ester(HEMA)：C₆H₁₀O₃ (95%, TCI)



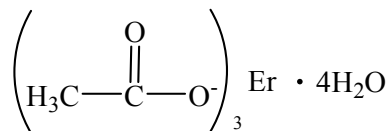
相較於 MMA，HEMA 具有羥基 (hydroxyl group)，對於有機金屬化合物有較好的溶解度。

5. 有機金屬化合物：Ytterbium acetate tetrahydrate：C₆H₁₇O₁₀Yb (99%, SHOWA)



選用金屬離子YB⁺³，主要因為YB⁺³在化學反應上通常是作為催化反應的催化劑。

6. 有機金屬化合物：Erbium acetate tetrahydrate：C₆H₁₇O₁₀Er (99%, SHOWA)



4-2 儀器設備及實驗條件

1. 反應烘箱

型號: Channel V010

將配置好的樣品灌入自製玻璃容器當中，再放入反應烘箱溫度 45 度，烘

烤三天。

2. 熱重分析儀 Thermogravimetry analysis (TGA)

型號: Du Pont 2950。

取有機金屬化合物 (<10mg)，置於TGA holder中，設定儀器參數，在氮氣中由30°C開始升溫，以加熱掃描速率10 min/°C，至400°C。觀察隨著溫度變化樣品的重量損失及去結晶水溫度。

3. 傅立葉紅外線光譜儀 Fourier Transform Infrared (FT-IR)

型號: PerkinElmer 100

將樣品溶在THF中，滴在KBr鹽片上，然後吹乾，再立即放入樣品槽中偵測，波數範圍 600~2000cm⁻¹。觀察曝光前後，樣品結構的變化。

4. 紫外光/可見光光譜儀 UV-Visible Spectrophotometer (UV-Vis)

型號: Hitach-U2000

將樣品做成塊材，觀察曝光前後，樣品吸收值的變化並選用適當的全像紀錄波長並且分析其結構變化。

5. 光致發光光譜儀 Photoluminescence Spectrophotometer (PL)

型號：Hitachi E4500

將樣品做成塊材，在激發光激發之下，觀察曝光前後，樣品的螢光放光強度以驗證材料醛酮基結構的變化。

6. 氫譜核磁共振 (¹H NMR)

型號：Varian Unity Ynavo 300 MHz

將少量樣品溶於 d-四氫呋喃溶劑 (THF)，再放入特定玻璃管內置於核磁共振儀上。觀察樣品曝光前後不同官能基團所影響的氫原子訊號。

7. 電化學(cyclic voltammetry)

型號：Bioanalytical Systems Inc.，100B，序號 930

取少量樣品溶於CH₂Cl₂量測，並比較參考電位，算出樣品的氧化電位。

8. 玻璃切割平台(Tlc Plate Cutter)：Merck。

9. 玻璃器材及耗材：慶發玻璃儀器企業社

10. 線鋸機：DurQ，10”Band Saw

在製備好的樣品當中，由於不易利用美工刀切割成小塊樣品以方便量測，所以使用線鋸機將塊材 10cm×10cm 切割成 1.5cm×1.5cm 的小片樣品。

11. 光學桌：Newport RS 1000

12. 全像紀錄雷射：Spectra-Physics Beamlok 2080

此機型雷射是可調式雷射激發光，本實驗選用波長 514 (nm)作為紀錄光源，與感光劑 PQ 相匹配。

13. 全像光學特性量測裝置：自行組裝。

實驗裝置由交大電物系林烜輝教授實驗室架構，如圖 4-2 所示。以兩道光之強度各為 15mW，光之夾角 2θ 為 30 度，樣品厚度為 2mm 之條件下，曝光在樣品上，觀測不同有機金屬化合物對於全像特性的差異。

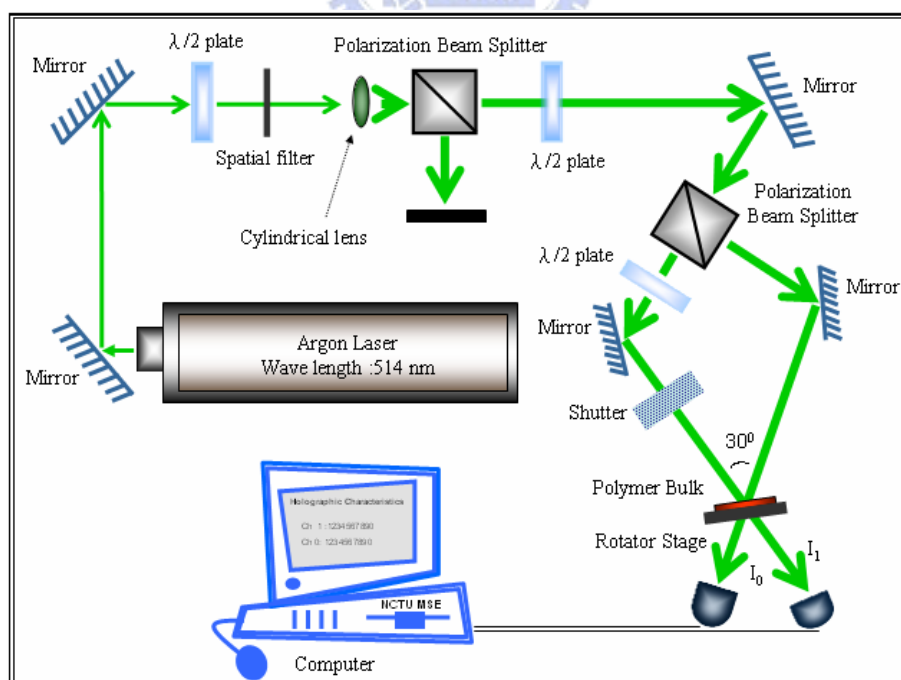


圖4-2 全像紀錄光學實驗裝置

4-3 單體的純化及玻璃容器製作

4-3-1 單體的純化

在單體使用前，由於實驗所選取的壓克力單體 MMA 和 HEMA 中都含有抑制劑(Hydroquinone monomethyl ether, MEHQ)，為了減少在熱聚合及光聚合的聚合程度，故在製作樣品前必須經過純化的步驟，如圖 4-3 所示。

由於為了避免空氣中水氣的影響，本實驗在純化前必須先通氮氣數分鐘，減少水氣及氧氣等會影響純化品質的氣體；同時，也為了避免光和溫度的影響造成聚合反應，因此在純化中盡量減少曝光光源，並採用較緩和的升溫速度與較合適的低溫溫度，以免純化速度過快，抑制劑仍然存在單體當中。在本實驗中，單體純化採減壓抽真空方式進行，使單體沸點降低，當溫度到達某一特定溫度時純化反應即開始進行，並利用機械幫浦將氣體抽真空，通過李必氏冷凝器 0°C 的低溫時凝結至底下收集的三頸瓶中。在開始收集一部份之後，因其有可能是沸點較低的不純物，因此破除真空將之丟棄，重新開始蒐集冷凝之單體。再經由以上的步驟，可得到樣品所需的壓克力單體 MMA 和 HEMA 單體純化。

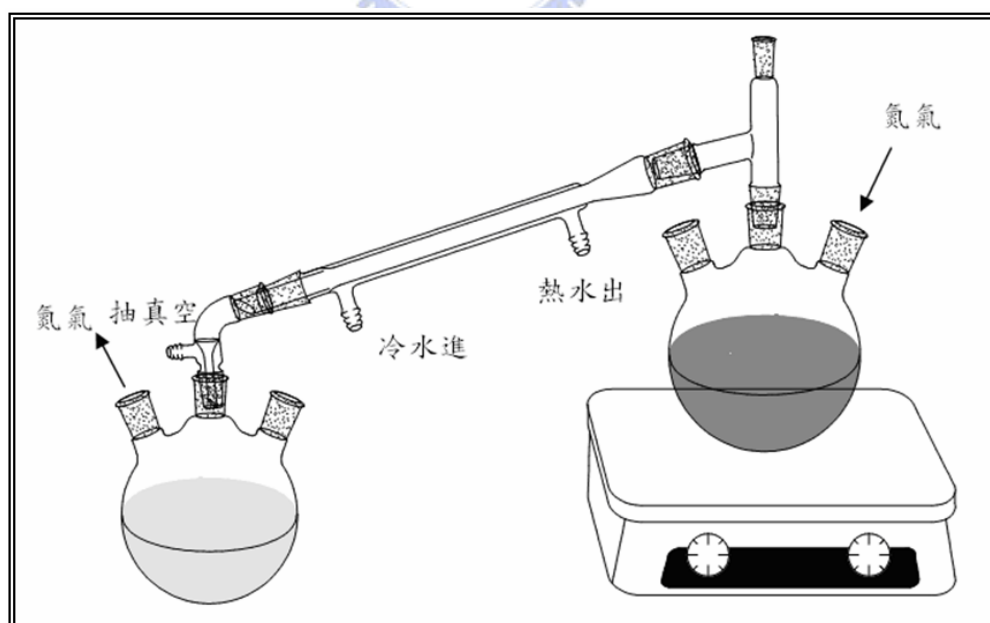


圖 4-3 單體純化裝置示意圖

4-3-2 玻璃容器製作

在進行全像儲存性質量測時，一方面為了控制樣品的體積厚度，另一方面要使光束完整的通過到偵測器上。故樣品需要較平整的表面才有良好的光學記錄性質。而最簡單的方法就是利用玻璃的平整性以熱固性樹脂來黏在實驗上所需要的容器，玻璃容器如圖 4-4 所示。

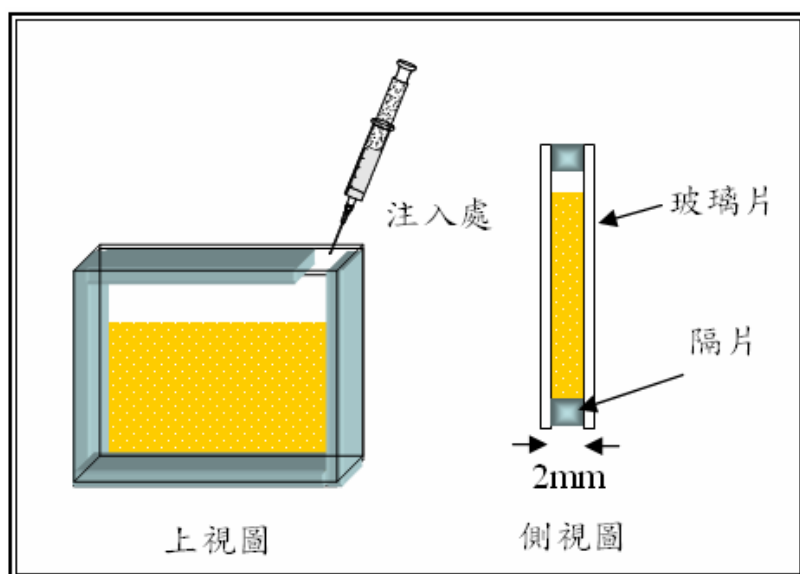


圖 4-4 玻璃容器製作示意圖

4-4 樣品的配製

在本實驗中，有機金屬化合物不容易溶於MMA單體，一方面為了讓樣品能夠在玻璃容器中拆下量測光學特性，減少散射變因；另一方面為了得到比較高的溶解度，所以本研究採用共高分子聚合方式 (copolymerization)來製備出全像感光高分子材料。首先，把單體壓克力HEMA:MMA依比例 3:7 混合成共混單體，利用HEMA較親水的特性，來提升有機金屬化合物的溶解度。隨後，依序添加 0.02%有機金屬化合物，1%的AIBN，在 35°C 恆溫機內將此溶液攪拌至稍微粘稠狀態，再加入 0.7%的PQ攪拌至溶解，灌進自製的玻璃容器，最後，由於避免反應溫度太高，在做大體積的材料時會發生類似突沸的現象，產生小氣泡，影響到光學上的應用。所以，本研究選用 45°C 作為熱聚合溫度，一方面避免熱啟始劑在某一時間同時分解，產生劇烈聚合反應，放出氣泡；另一方面也避免聚合反應

時間太長，影響光學品質。因此，選用此溫度進行反應。在45°C下烘烤樣品三天，即可得到低收縮率、高透明性的全像高分子基材。樣品配製示意圖及配方如下：

表 4-1 樣品配置比例

	PQ	HEMA/MMA	AIBN	Metal ion
PQ	0.7%	3 : 7	1%	-
PQ+Yb ⁺³				Yb: 0.02%
PQ+Er ⁺³				Er: 0.02%

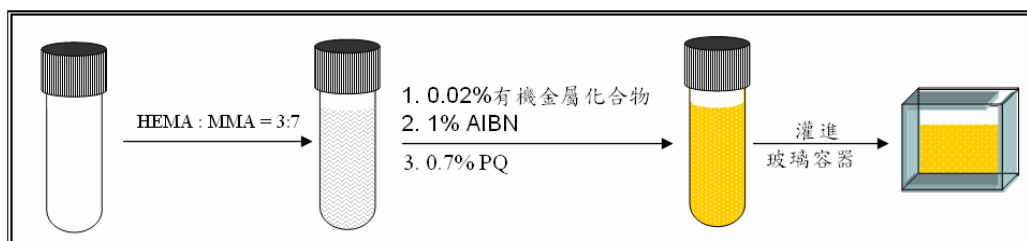


圖 4-5 樣品配製示意圖

第五章

結果與討論

本實驗所使用壓克力單體MMA和HEMA作為高分子基材，AIBN為熱啟始劑、PQ為光敏感劑。先利用熱啟始劑AIBN進行熱聚合反應，得到高透明性，低收縮率的高分子材料，再經由曝光時PQ會和殘餘單體進行光化學反應，達到紀錄的效果。在研究中，利用有機金屬離子來修飾感光高分子材料的特性，藉以增進全像光學紀錄的特性。在本研究中，儀器分析分為兩部份：第一部份，全像紀錄特性：全像紀錄探討包含繞射效率（Diffraction efficiency）、上升時間（Rise time）、動態範圍曲線（Dynamic range, M/#）等等，探討有機金屬離子對於全像紀錄特性的影響；第二部份，化學結構分析：感光高分子在曝光前後，樣品顏色呈現出不一樣的變化，表示樣品結構在曝光時產生了蛻變。所以，本研究利用可見光光譜 (UV-visible)、傅立葉近紅外光光譜 (FT-IR)、螢光光譜 (PL)、電化學 (C.V.)和氫譜核磁共振 ($^1\text{H NMR}$) 來鑑定分析材料的差異。圖示如下：

感光高分子

光學性質檢測

- Diffraction Efficiency (D.E)
- Dynamic Range (M/#)
- Rise time
- Sensitivity (S)

化學結構分析

- UV-Vis
- PL
- FT-IR
- $^1\text{H NMR}$
- C.V.

5-1 去結晶水

本實驗利用 TGA 做熱重損失分析，判別出最適當的去除有機金屬化合物之結晶水溫度，以提升有機金屬化合物的溶解度。所得結果如圖 5-1 所示。在表 5-1 中，即算出每有機金屬化合物分子量所含結晶水的比例，可對應圖 5-1 找出結晶水的溫度。

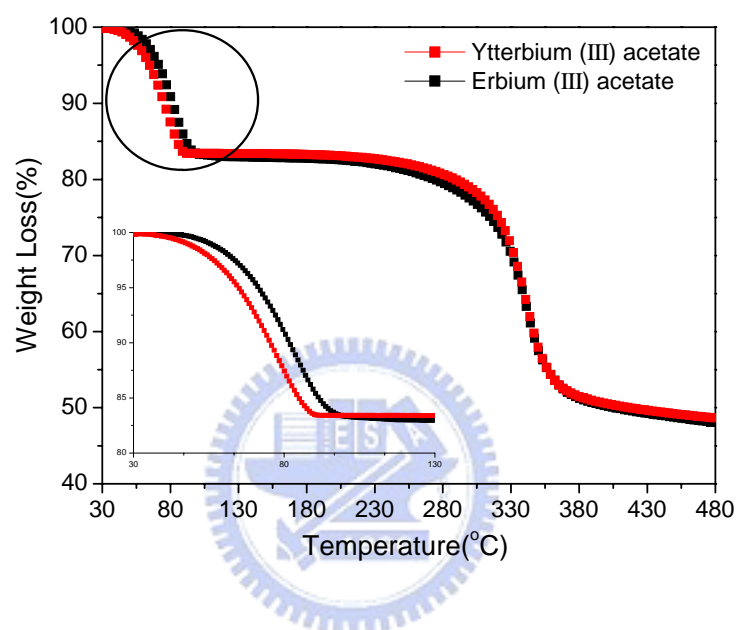


圖 5-1 去除結晶水之熱重量損失圖

經由計算得到醋酸鐿和醋酸鉕所含的結晶水百分比分別為 17.01%、20.90% 對應 TGA 的分析圖發現醋酸鐿和醋酸鉕分別在熱重損失 16.61%、18.73% 左右之後維持一水平線，即表示在物質剛開始損失的重量為結晶水，而進入到水平線內的物質已經為無水醋酸根金屬離子，之後，過了水平線又再度下降這區域則是有機物經高溫燃燒而損失重量。因此上述這些重量損失百分比所對應到的溫度就為各個醋酸根金屬化合物的熱重損失溫度，故本研究選用在第一階段剛開始維持一水平線的溫度當做去結晶水溫度，則醋酸鐿和醋酸鉕的去結晶水溫度分別為 88°C、117°C。

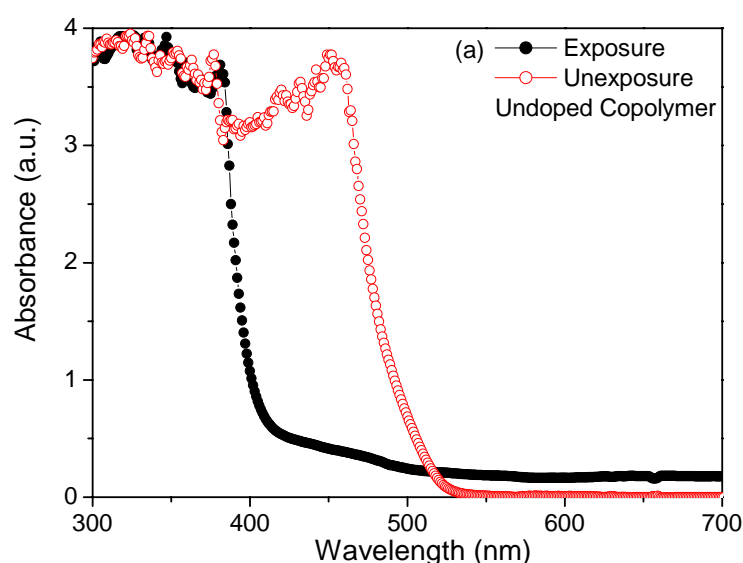
表 5-1 結晶水相對比重及含量

化合物	分子量	所含結晶水分子量	所含結晶水比重	TGA 分析
$C_6H_{17}O_{10}Yb$	423.23	72	17.01%	16.61%
$C_6H_{17}O_{10}Er$	344.39	72	20.90%	18.73%

5-2 光波長選擇

由於全像材料在曝光反應時，材料的吸收需使光柵變成相位光柵，而不是振幅光柵，故本研究利用可見光光譜分析選擇記錄光波長。在圖 5-2 中顯示材料的吸收光譜圖，來決定曝光的記錄波長。在各個未曝光的樣品當中，在可見區域 400-480 (nm) 有很強烈的吸收值，而在大於 480 (nm) 之後，其吸收值迅速的降低。在吸收值的末端波長 514(nm) 就是本研究所選用的全像記錄波長。

在所有樣品曝光之後，三張圖譜中有特別引人注目的區域就是在波長範圍大於 400(nm)，其吸收值變小。而這個變化就是材料在曝光前後有不一樣的共軛結構。當共軛結構減少時， π 電子非定域化 (delocalization) 的程度也越少，這使得能量在 π - π^* 軌域間轉移增加，造成光譜藍位移，因此，這確認在此一記錄波長在曝光之後產生光化學反應造成化學結構改變，達到光記錄效果。



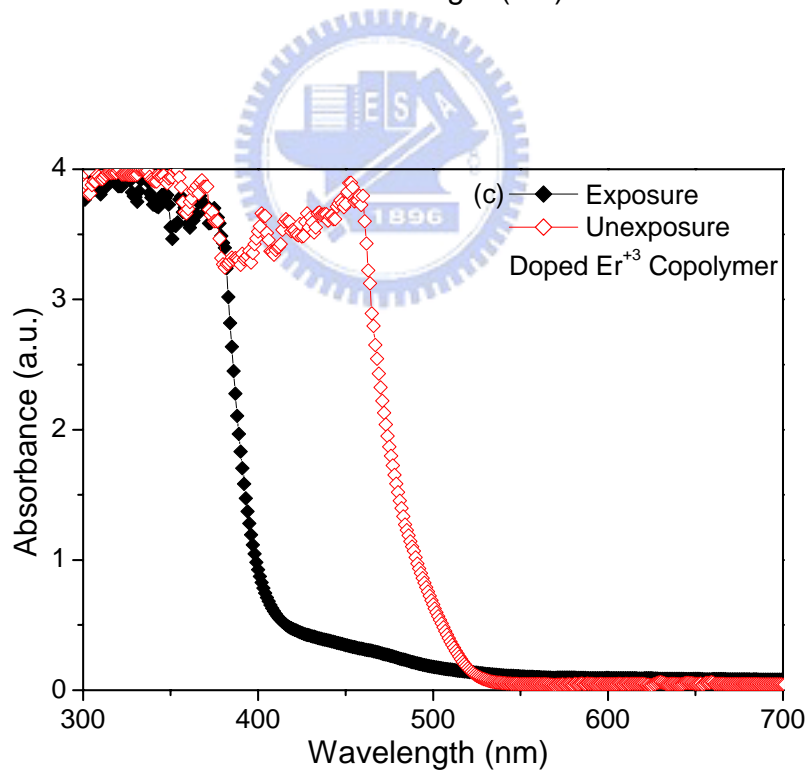
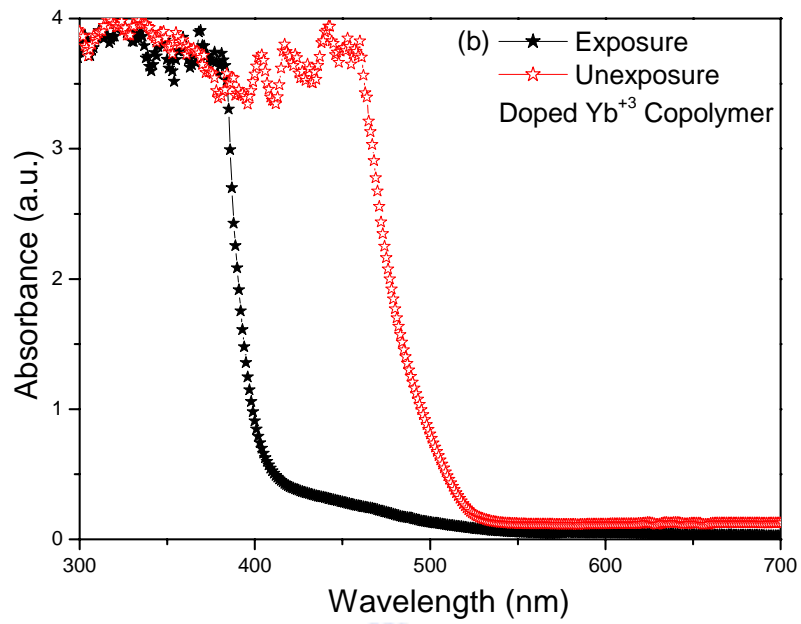


圖 5-2 (a)未添加 (b)添加金屬離子Yb³⁺ (c)添加金屬離子Er³⁺ 感光高分子的 UV-vis吸收光譜圖

5-3 全像紀錄特性量測

對於體積全像儲存，在記錄塊材的同一位置上記錄著疊加數千頁的光資訊，當光資訊的頁數增加時，每一張全像的繞射效率會變的非常低 ($<10^{-5}$)，故本研究要製作出折射率均勻性很好的全像記錄材料。為了製程簡便且達到此一特性，本研究採用預聚合的高分子製程製作出樣品，讓樣品在多工全像儲存上具有足夠且均勻的折射率變化，同時，減少雜訊光柵的產生。

在未添加和添加金屬離子的繞射效率曲線如圖 5-3 所示。圖 5-3(a)、5-3(b) 分別顯示繞射效率和曝光能量及時間的關係圖。在圖 5-3(a)中顯示，摻有 YB^{3+} 的樣品在曝光能量 19.3 J/cm^2 中可得到最高的繞射效率值 59%，而摻有 Er^{3+} 的樣品在曝光能量 17.1 J/cm^2 中也可得到最高的繞射效率值 47%。此兩種添加金屬離子的樣品最高繞射效率值都分別大於未添加的樣品材料，其最高繞射效率的曝光能量為 20.59 J/cm^2 且繞射效率值為 40%。除此，在圖 5-3(b)中分析上升時間 (rise time)，分別摻有 YB^{3+} 和 Er^{3+} 的樣品各為 243 秒和 233 秒，而未添加的樣品材料為 281 秒，此兩種添加金屬樣品的上升時間都小於未添加的樣品材料。它顯示著含有金屬的全像材料在少時間內即可得到最高的繞射效率值。從這個結果，本研究得知只要添加少許的有機金屬化合物就可以以較短的上升時間得到較高的繞射效率值，同時，也證實在光產物方面未添加和添加金屬離子的樣品一定得到不一樣的光化學產物，才造成如此差異。除此，在光化學作用反應下，折射率的變化量 (Δn) 可經由全像光柵的理論計算 $\eta = \sin^2\left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda \cos \theta}\right)$ ， d 為樣品厚度， λ 為雷射波長 514 (nm)， θ 為兩道雷射光之夾角。在摻有 YB^{3+} 和 Er^{3+} 的樣品各為 8.16×10^{-5} 和 7.04×10^{-5} 。而未添加的樣品則為 6.38×10^{-5} 。從折射率的改變量來看，含有金屬離子的樣品都大於未添加的感光高分子。這個結果再次顯示添加金屬離子會促進光化學反應，產生新的含有金屬離子的 PQ 結構，使得全像性質變好。同時，在單一位置記錄全像多工的動態範圍特性當中，本研究在全像高分子中記錄 250 張全像片，再分別讀出各張的繞射效率。依據公式 $C = \sum_{i=1}^n \sqrt{\eta_i}$ ，繞射效率開根號

的累加值等於累積光柵強度(C)， η 為繞射效率、 n 為全像片張數。在當 i 接近於 n 時， C 趨近於飽和，此時，它的飽和值就是相當於動態範圍 $M\#$ 。如圖 5-4 和表 5-2 所示，摻有 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的樣品的 $M\#$ 值各為 2.12 和 1.58，分別都大於未添加的樣品材料 1.16。除此，本研究又利用數學函數 $C(E) = C_{sat}[1 - \exp(-E / E_r)]$ 來做曲線配合法 (curve-fitting)藉以得到樣品的敏感度 (Sensitivity, S)。在函數中， E 是曝光能量、 E_r 是材料的曝光能量常數，而 C_{sat} 就是相當於 $M\#$ 。體積全像光學的敏感度就是描述在剛開始曝光時材料對於光化學的感光速度，依數學表示 $S = C_{sat} / E_r = M\# / E_r$ ，其結果如表 5-2。摻有金屬離子的感光高分子除了可以增加動態範圍和繞射效率之外，它也可以使敏感度變得更敏銳，推測原因是摻雜金屬離子化合物在光化學反應中形成不一樣的光產物所造成的結果，因為此類的金屬離子元素在一般化學反應中大都作為催化劑的功用，使得在利用數學函數求敏感度時，得到同樣的效果，摻有金屬離子的樣品有比較好的敏感度。



表5-2 添加與未添加金屬的全像特性參數

Sample	M/#	$E_r(\text{J}/\text{cm}^2)$	Sensitivity(cm^2/J)
Copolymer	1.16	13.72	0.08
Doped Yb^{+3} copolymer	2.12	14.84	0.14
Doped Er^{+3} copolymer	1.58	16.64	0.09

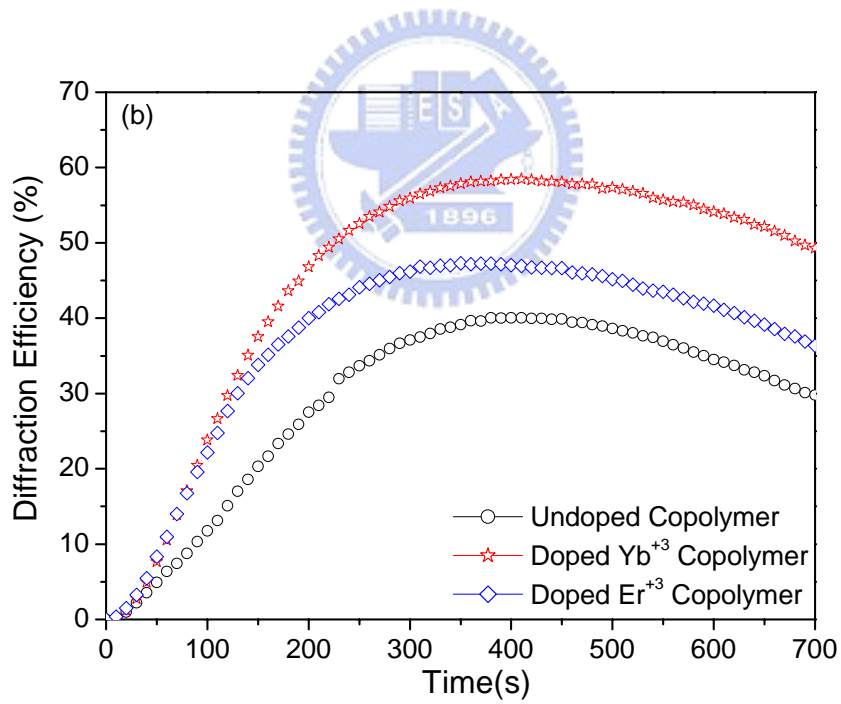
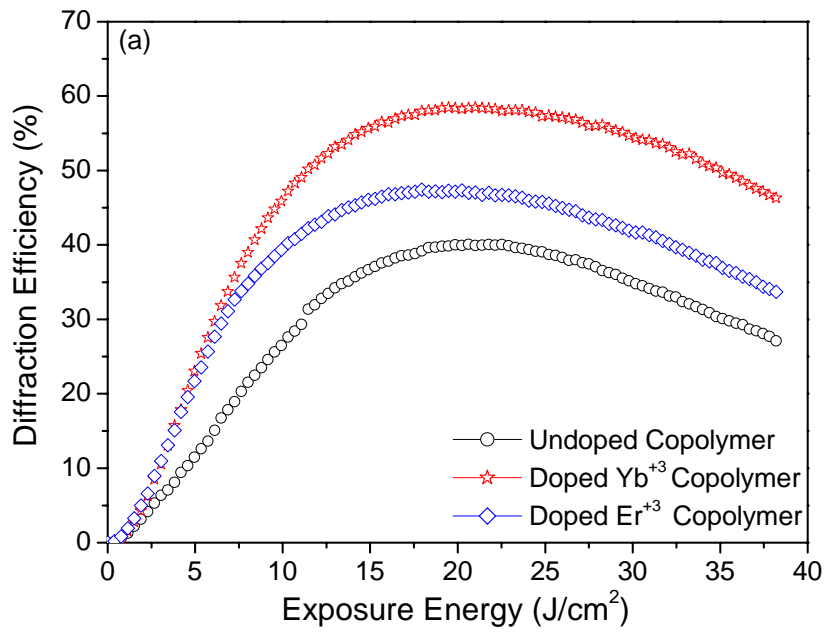


圖5-3 繞射效率與(a)曝光能量和(b)時間關係

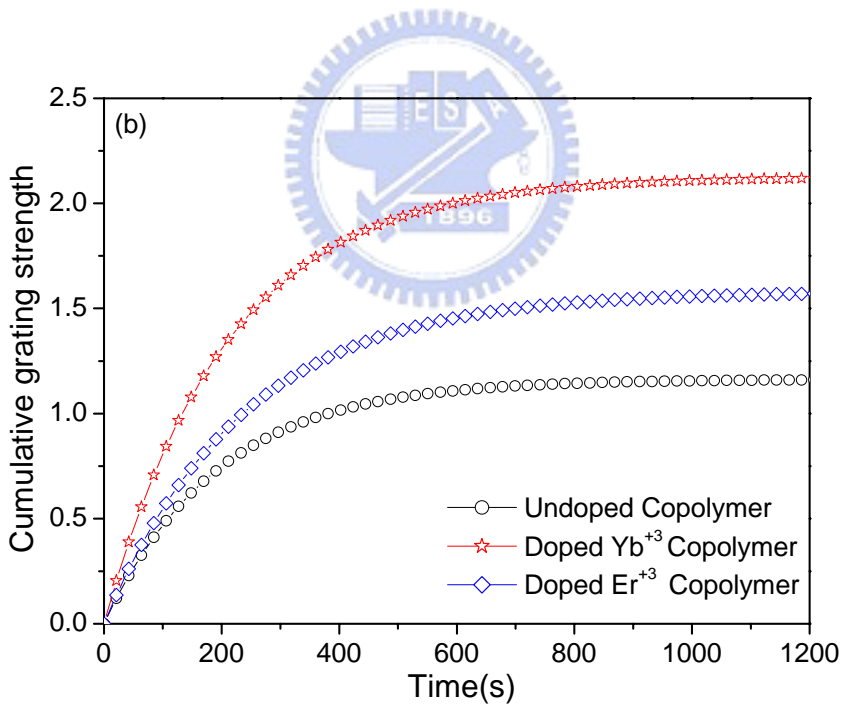
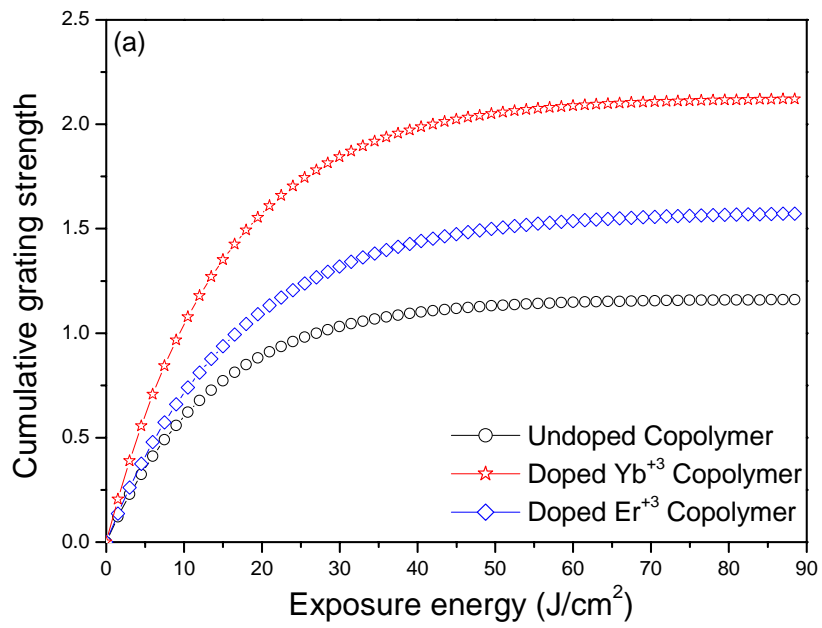
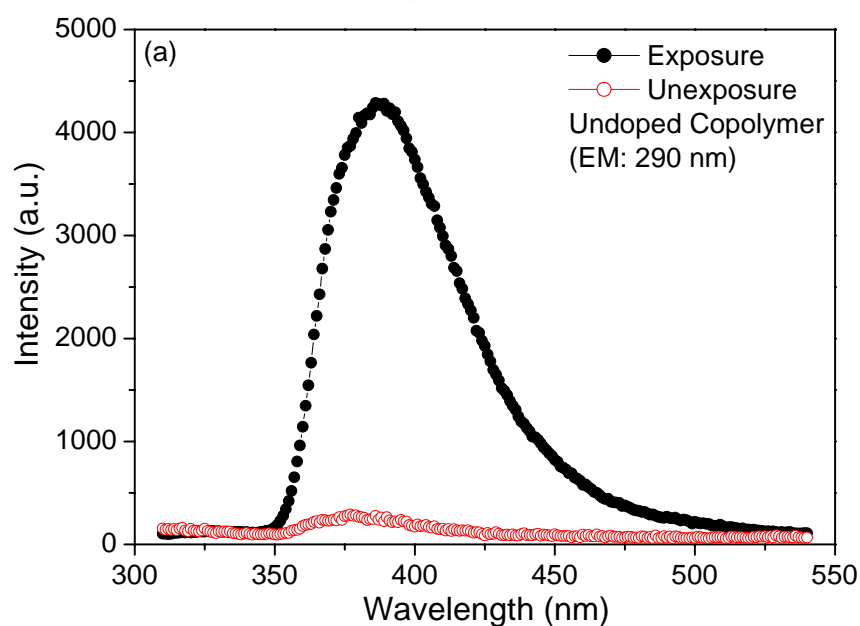


圖5-4 動態範圍曲線與(a)曝光能量和(b)時間關係

5-4 化學結構分析

螢光光譜圖 (PL)

本研究透過 PL 光譜圖分析，如圖 5-5 所示，再次驗證 UV-vis 光譜圖分析化學結構的改變。從這 PL 光譜圖分析中，曝光的感光高分子比未曝光的感光高分子有比較大的螢光強度。這是因為在原始的光敏感劑 PQ 中有兩個共軛的醛酮基 (Carbonyl group)，醛酮基在激發 (Exciton) 時有消光作用 (Quench effect)，激發光能量不易透過放光形式釋放出能量而是在整個環境中藉以能量轉換存在著。因此，未曝光的感光高分子在 PQ 分子上有兩個醛酮基，有較大的消光作用，同時分子呈現出共平面結構，具有良好的共軛程度，產生比較弱的螢光強度。而在曝光之後，光化學反應使得 PQ 結構散失一個或兩個醛酮基，破壞原本共平面且共軛結構，使得消光作用減少，讓被激發的光化學產物可以藉由放光的形式釋放能量躍遷到基態測得較強的螢光強度。所以，從這 PL 光譜圖分析，PQ 結構上的醛酮基的確在曝光後受到其它化合物產生作用，破壞它原本的結構。



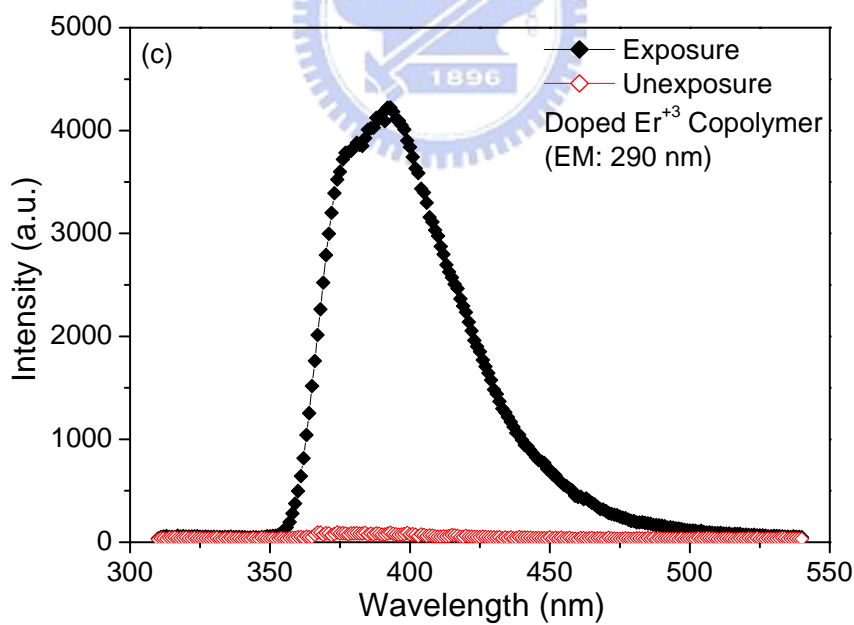
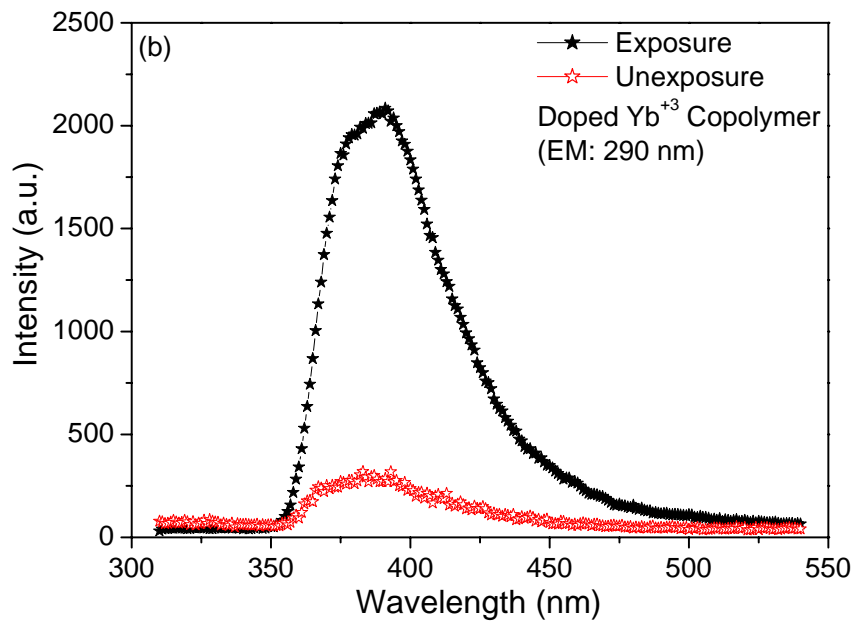


圖 5-5 (a)未添加 (b)添加金屬離子Yb³⁺ (c)添加金屬離子Er³⁺ 感光高分子的螢光光譜圖

氫譜核磁共振量測 (^1H NMR)

在氫譜上每一個訊號峰代表了環境受不同官能基團所影響的氫原子訊號，本研究透過此一現象，觀察樣品曝光前後氫譜訊號的差異，其結果如圖 5-6 到圖 5-8 所示，發現在未添加與添加金屬離子曝光前後的氫譜圖當中，其訊號位置幾許變化。在這六張樣品圖譜中，化學位移在 7.2 左右為溶劑訊號(d-THF)，在 3.6 左右為樣品吸收了水的訊號，在 1.9 左右為酯類端的甲基氫原子訊號。在 7~9 附近的四個訊號代表在PQ上的氫原子訊號，而這些氫原子原本在曝光前有相對固定的位置，而在曝光後往左位移，代表了曝光過程對PQ分子產生了醯酮基的斷裂，接上另一的化學化合物，造成訊號的位移。然而，在這量測當中，由於樣品製作是同時混有金屬離子與壓克力單體，所以不能提供直接證據PQ會和金屬離子產生作用而使得全像光學性質變好。但由於金屬離子是帶有正電荷的有機化合物，而PQ上的醯酮基是提供兩對電子對，所以兩者易提供電洞與電子相結合。相較於有機單體，PQ和有機單體上的碳-碳雙鍵結合是需要由PQ提供電子對給碳-碳雙鍵作化學反應，使得碳-碳雙鍵斷裂接上PQ。因此，在一般情況下，PQ和金屬離子反應比碳-碳雙鍵來得容易。故在氫譜核磁共振量測中，可以推測在曝光時PQ上的醯酮基會與金屬離子產生光化學作用之後，再與單體起反應。但在這 ^1H NMR量測並不能說明PQ和金屬離子直接反應的證據。因此，在第 5-5 節，本研究針對有機金屬離子與PQ的關係作一個反應探討。

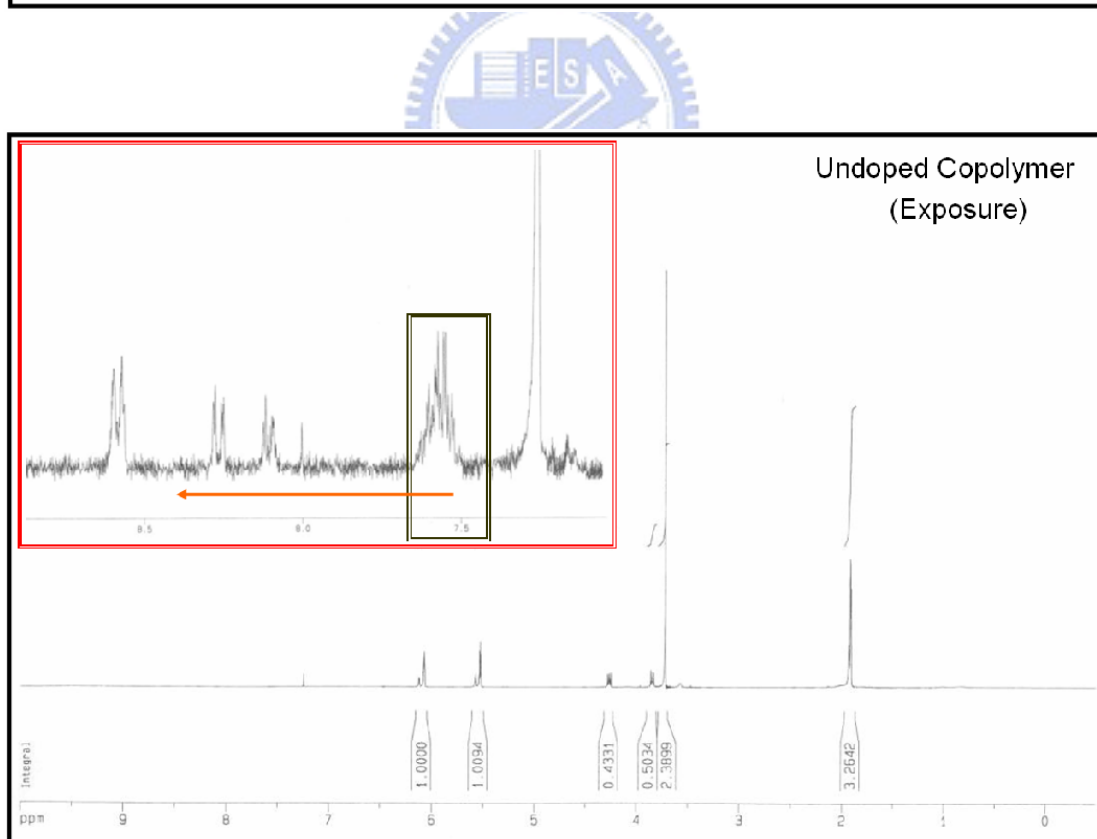
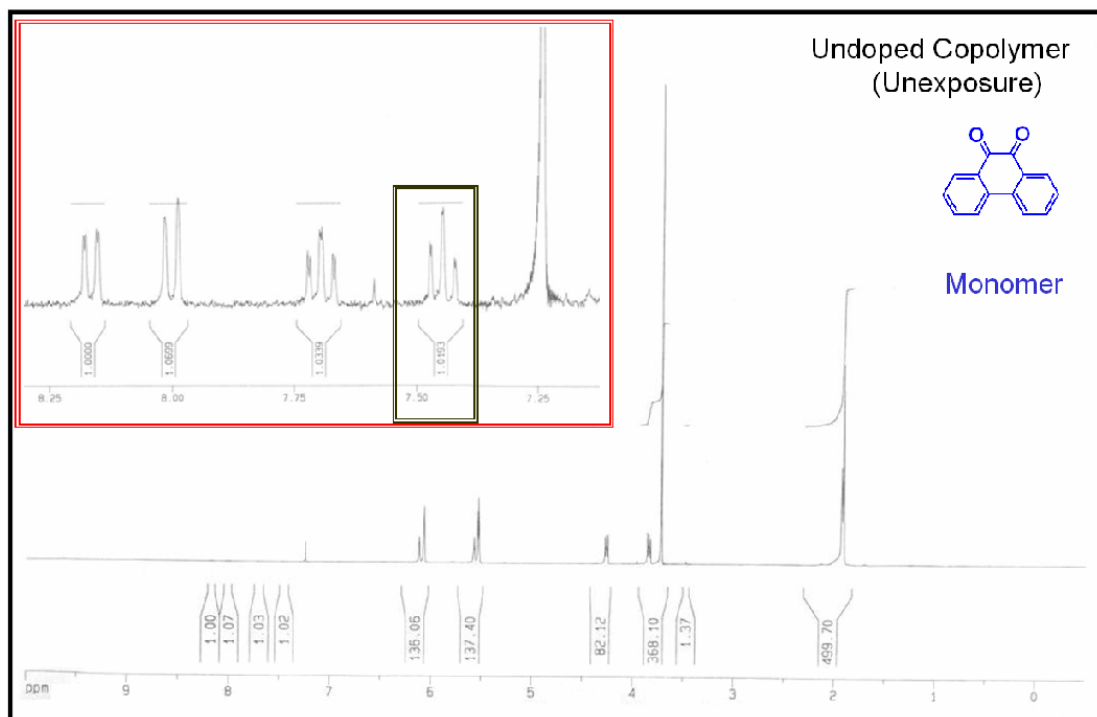


圖 5-6 未添加金屬離子的的感光高分子曝光前後氫譜圖。

---(a) 曝光前 (b) 曝光後

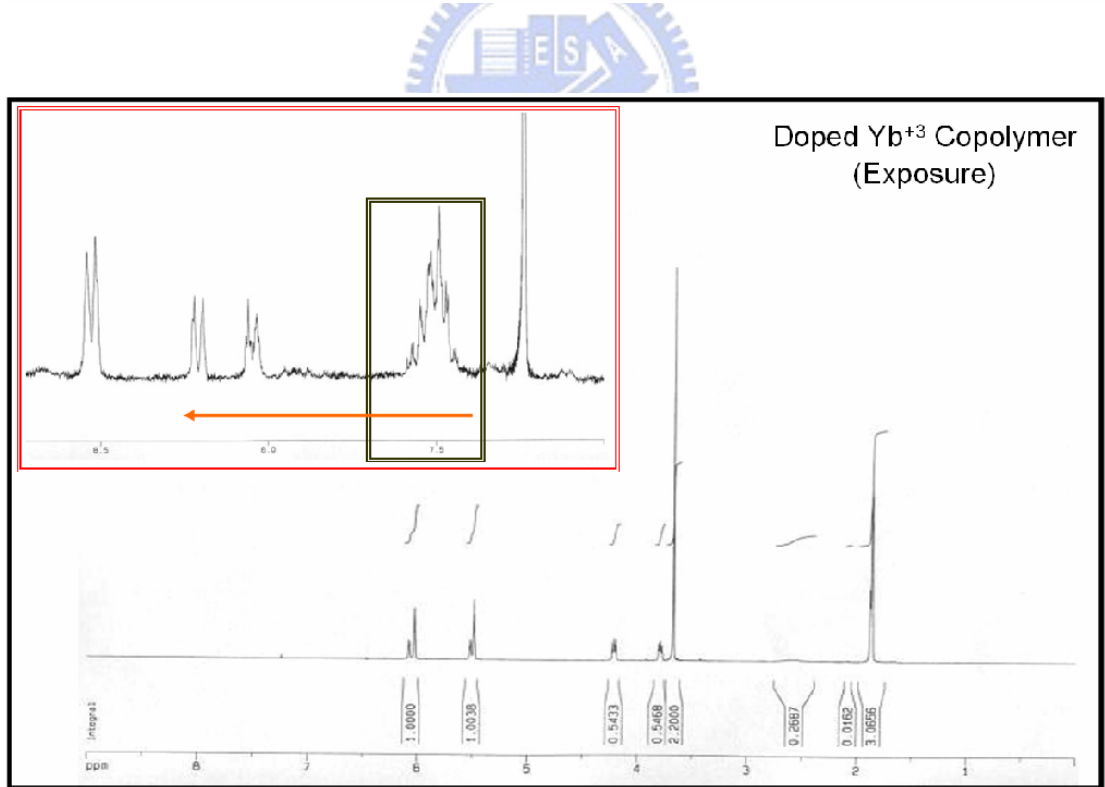
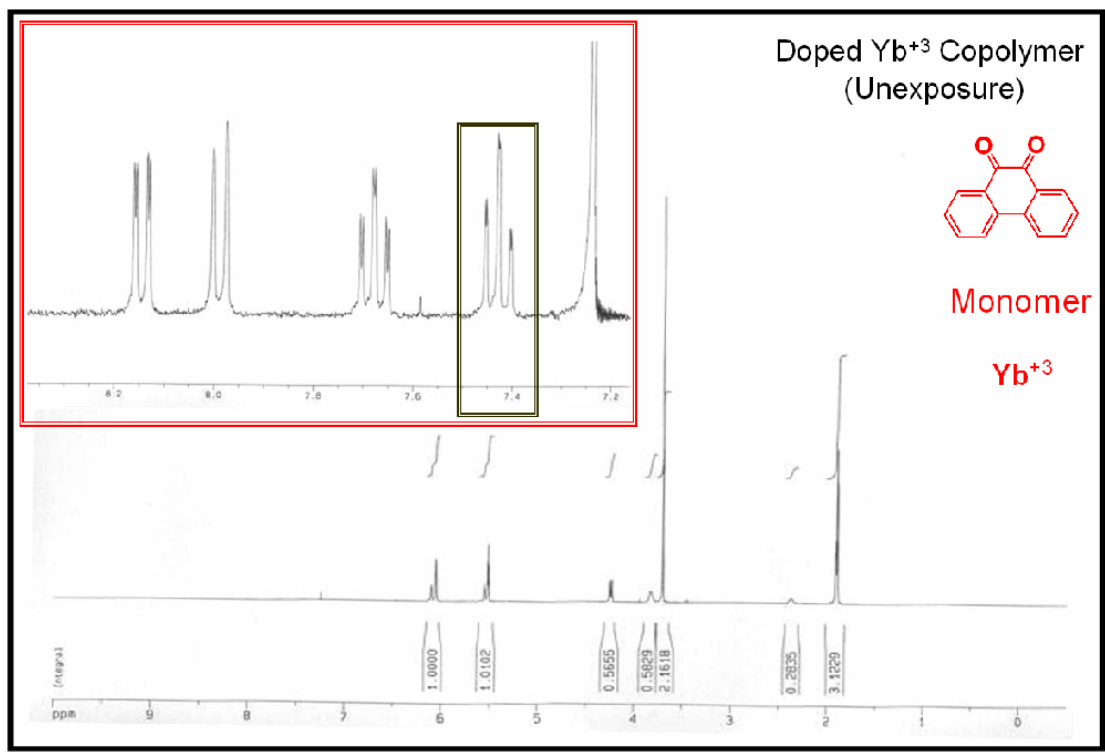


圖 5-7 添加金屬離子Yb³⁺的感光高分子曝光前後氫譜圖。

---(a) 曝光前 (b) 曝光後

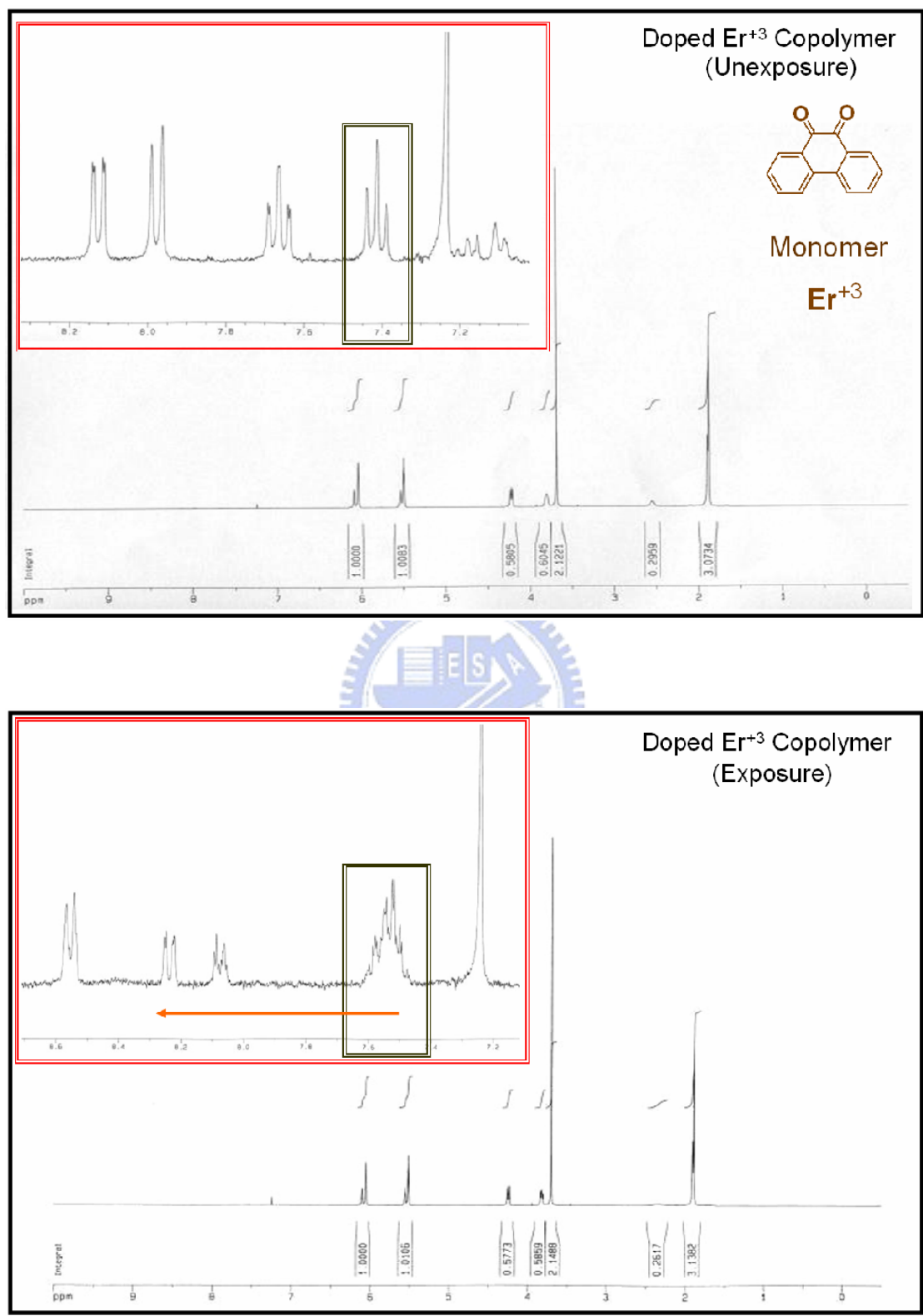


圖 5-8 添加金屬離子Er³⁺的感光高分子曝光前後氫譜圖。

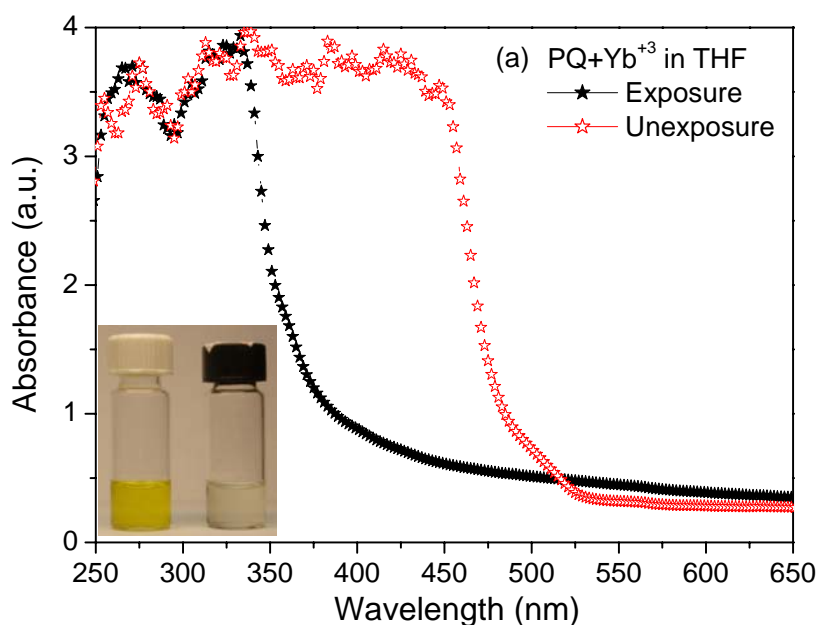
---(a) 曝光前 (b) 曝光後

5-5 探討有機金屬離子與 PQ 關係

由於之前探討PL光譜圖、 ^1H NMR共振圖不能直接驗證有機金屬離子與PQ鍵結關係，故在本章節先混合有機金屬離子與PQ溶於四氫呋喃 (THF)當中，間接分析金屬離子會和PQ上的醛酮基起化學反應。再經由不同曝光時間證明，金屬離子會先和PQ產生化學作用之後，再與單體進行反應，這使得新生成的光化學產物使全像紀錄特性變好。

可見光光譜分析 (UV-vis)

本研究首先利用可見光光譜圖初步分析探討，其結果如圖 5-9 所示。在圖 5-9 中，本研究發現PQ與金屬離子 Yb^{+3} 和 Er^{+3} 在曝光前溶液呈現黃色，最小吸收值在490 (nm)左右；曝光後溶液則呈現無色，其最小吸收值在390 (nm)附近。這與單純PQ混有單體的情況是一樣的，表示PQ與金屬離子會產生化學反應，造成 π - π^* 軌域間能量轉移增加，光譜有藍位移現象發生，而這情況就是在PQ上的醛酮基的 π 鍵結減少，同時，意味著在曝光時化學結構產生易氧化的現象才與金屬離子相結合。



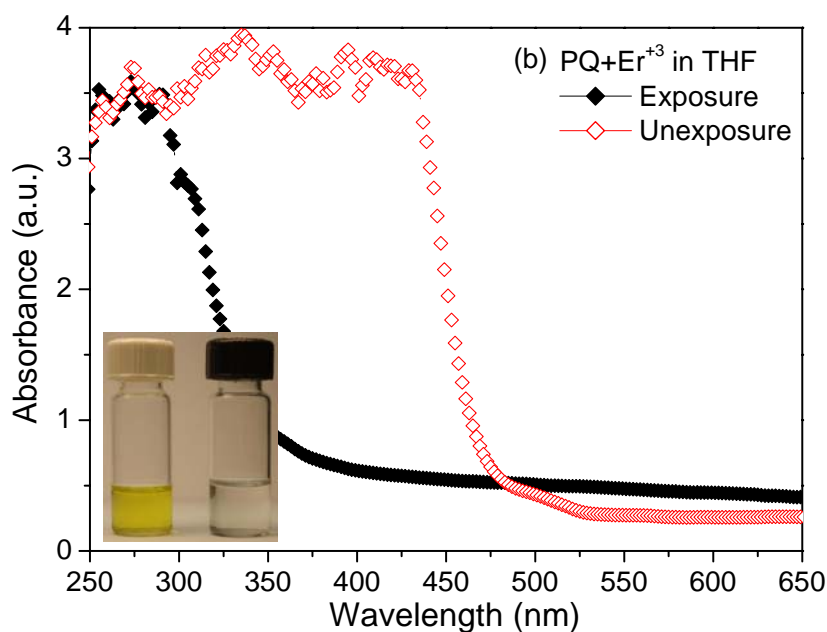


圖 5-9 (a) PQ + Yb⁺³ (b) PQ+Er⁺³ 曝光前後的UV-vis吸收光譜圖

電化學性質--氧化電位測量

在此我們使用循環伏安法(cyclic voltammetry, 簡稱 CV), 當外加電位達到待測物的反應電位時, 氧化或還原反應隨即發生, 此時電流將隨著電位的變化而改變。而電流的大小是由物質到電極表面的擴散速率所控制, 所以當擴散速率遠小於外加電位的變化速率當電極表面的反應已趨完全時, 此時電流即衰減下來。

在溶液態的氧化電位測量中, 在定量瓶中配置 10^{-3} M的樣品及 0.1 M的 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 之CH₂Cl₂為電解液 10 mL, 通入氮氣 10 分鐘, 而在還原電位的測量中, 以無水的THF配製同樣濃度的樣品與電解質。以Ag/Ag⁺為參考電極, 並以ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺)為內參考電位, 白金絲為導電電極, 氧化時以白金電極為工作電極, 還原時以鍍在金(Au)上的汞電極為工作電極, 掃瞄速率為 50 mV/S, 範圍 0 ~ 2000 mV 與 0 ~ -2500 mV。

為了佐證PQ與金屬之間的鍵結關係, 我們以CV量測樣品曝光前後的變化,

並觀察其氧化行為的差異；圖 5-10(a)為PQ與金屬離子 Yb^{+3} 混合樣品曝光前後的氧化曲線，由圖中可發現當樣品曝光後，其氧化電位會往低電位區移動，表示曝光後之樣品可能因為金屬離子 Yb^{+3} 與PQ鍵結產生一新的化合物，而此化合物相較於原來之混合物具有更容易氧化的特性，因此在CV的氧化特性曲線上得到明顯的差異。

同樣的，本研究比較了PQ與金屬離子 Er^{+3} 混合樣品曝光前後在氧化曲線上的變化；與前一PQ- Yb^{+3} 相比較，可以獲得類似的結果，在曝光後的PQ與金屬離子 Er^{+3} 混合樣品，具有較容易氧化的特性，因而使其氧化電位往低電位區移動；雖然其位移變化相較於前一PQ- Yb^{+3} 較不明顯，但仍然可得到些許的變化，這可能與金屬離子 Er^{+3} 本身跟PQ鍵結後的特性有關。此外在該樣品曝光後，本研究在低電位區(~200)可觀察到一還原峰，此一現象顯示曝光後樣品已產生顯著的變化，進而造成在CV曲線圖上的差異性。

綜合以上PQ- Yb^{+3} 、PQ- Er^{+3} 兩組的實驗結果，金屬離子與PQ之混合物在曝光前後確實對於其PQ本性產生顯著差異，此差異應是來自於金屬離子與PQ之間產生螯合而形成一新化合物。

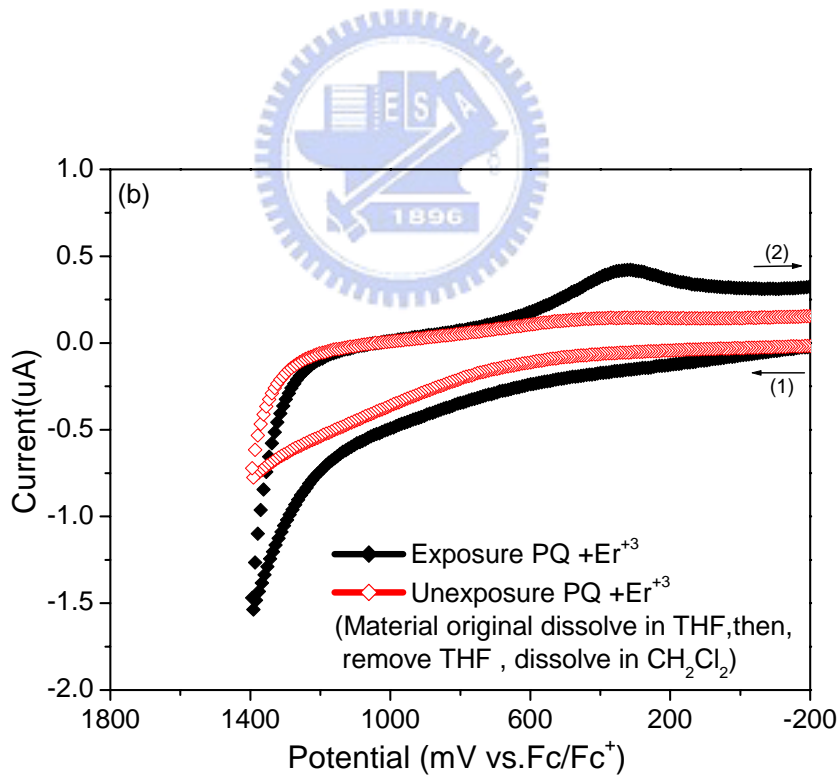
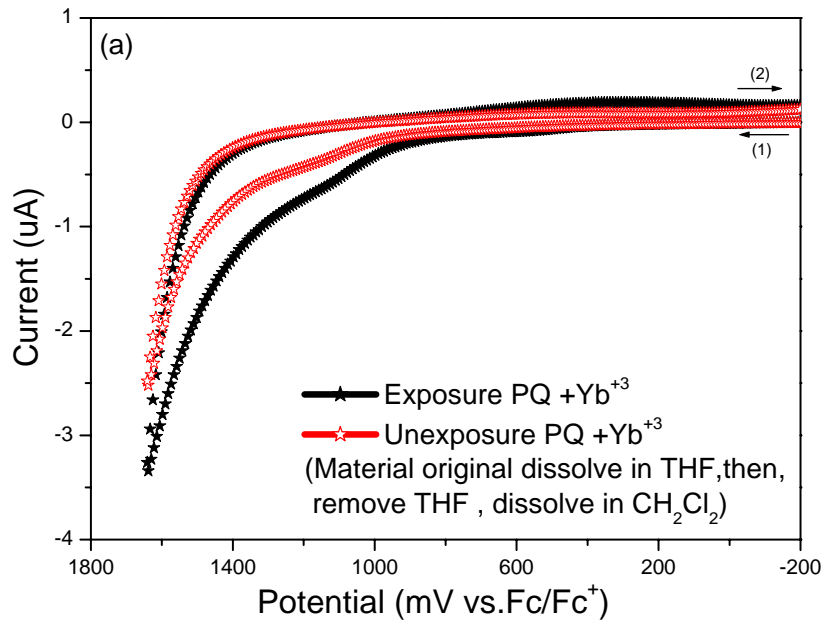


圖 5-10 (a) PQ + Yb⁺³ (b) PQ + Er⁺³ 曝光前後的氧化電位測量圖

傅立葉近紅外光光譜 (FT-IR)

在FT-IR光譜分析中，為了避免HEMA和MMA的醛酮基影響PQ的醛酮基吸收變化，同樣地，樣品製備是單純把PQ和有機金屬化合物溶於THF中，以THF取代HEMA和MMA當作溶液，再把溶液滴到鹽片上吹乾去量測光譜，直接觀察曝光前後PQ和金屬離子的反應情形。從圖 5-11(a)中所示，原始PQ的醛酮基(C=O)訊號和環芳香族上的碳-碳鍵(C=C)訊號分別在 1674cm^{-1} 和 1591cm^{-1} 的位置。在未曝光摻有 Yb^{3+} 的樣品下，光譜顯示醛酮基訊號 (1679cm^{-1})吸收相對於原始PQ變得比較弱，間接地顯示PQ在結構上部分的醛酮基和 Yb^{3+} 金屬離子有比較好的交互作用，形成新的本體結構，而這新的本體又在曝光時持續作光化學反應，使得醛酮基在曝光時變得非常微弱；相對地在圖 5-11(b)中所示，在未曝光之前，摻有 Er^{3+} 的樣品材料的醛酮基比較沒有顯著的變化，意味著醛酮基和 Er^{3+} 有比較弱的交互作用，但是，在曝光時仍然會和 Yb^{3+} 一樣，醛酮基會和金屬離子透過光化學反應產生變化。從這分析中，發現到在PQ提供醛酮基的反應下， Yb^{3+} 比 Er^{3+} 有更強的交互作用。同時，也應證了電化學氧化性質量測的結果， Yb^{3+} 比 Er^{3+} 在PQ下有更容易氧化的現象。比較這兩者的差異，摻有 Yb^{3+} 的PQ在曝光時以 PQ-Yb^{3+} 複合物的狀態進行光化學反應，而摻有 Er^{3+} 的PQ則是以較原始狀態的PQ和金屬離子去作光化學反應，所以，在曝光前，樣品量測的結果也就有不一樣的變化，這同時也說明在全像紀錄量測當中，兩種金屬離子呈現出不一樣的結果。除此，本研究又在磷光光譜分析當中，如圖 5-12 所示，在曝光後，含有 Yb^{3+} 的PQ比含有 Er^{3+} 的PQ有較強的螢光強度，證實著金屬離子 Yb^{3+} 和PQ有比較好的化學交互作用。因此，從各個光譜結論中，可以得到一個結果，金屬離子若和PQ有較好的交互作用，即可得到較好的全像紀錄特性。

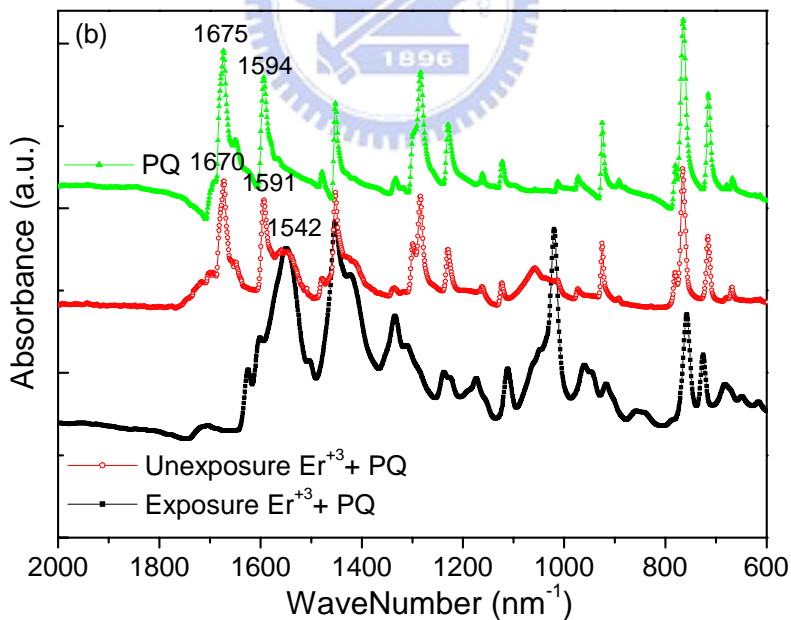
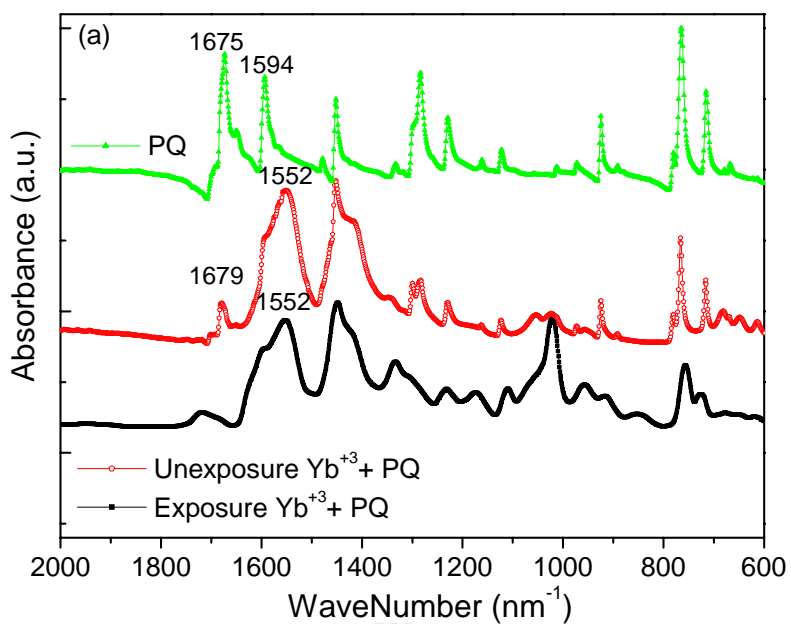


圖5-11 (a) PQ + Yb^{3+} (b) PQ + Er^{3+} 曝光前後的FT-IR光譜分析圖

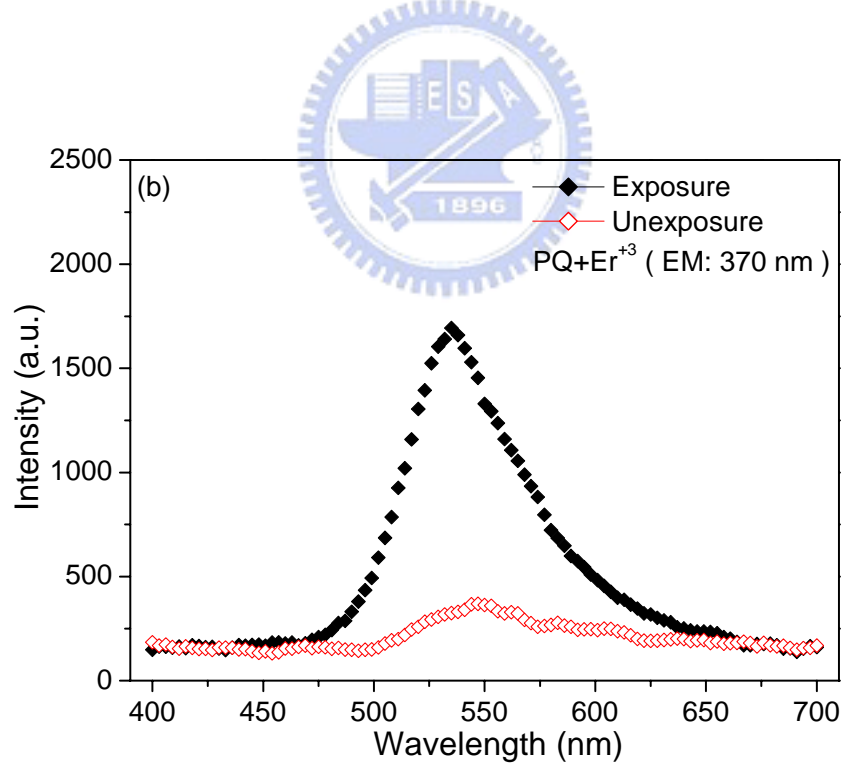
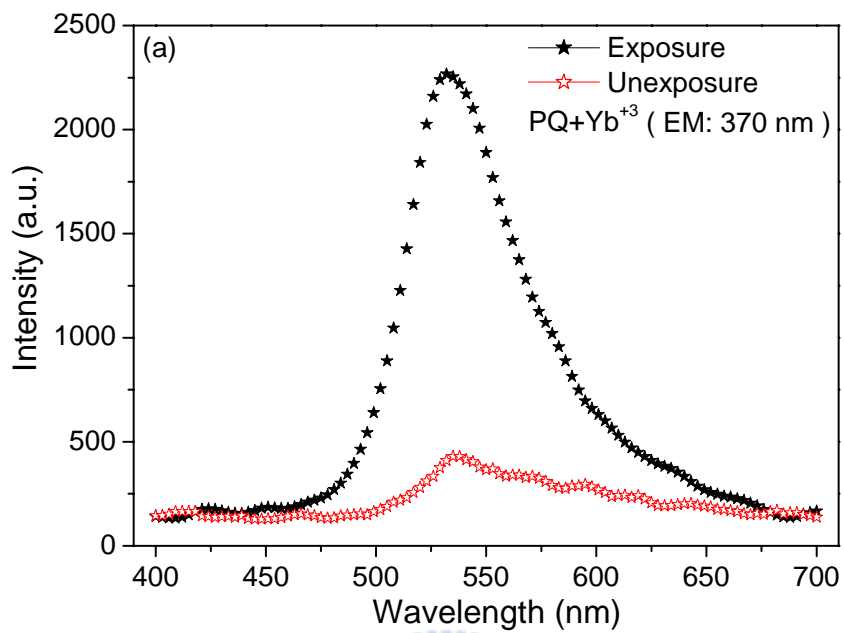


圖5-12 (a) PQ + Yb³⁺ (b) PQ+Er³⁺ 曝光前後的螢光光譜分析圖

動態曝光時間探討

在剛上述的結論中，比較的是 PQ 和金屬離子之間作用的關係，未混合壓克力單體。所以，在樣品混有壓克力單體時，本節次即探討 PQ 跟金屬離子與壓克力單體彼此之間的關係。故在此本實驗中利用不同曝光時間探討兩者的差異性。

在圖 5-13 及圖 5-14 觀察到樣品未添加和添加金屬離子不同曝光時間下的照片及可見光光譜圖。由圖 5-14(b)中，發現到添加金屬離子的共混單體中，金屬離子 Yb^{3+} 在曝光四小時後波長 650 (nm) 左右呈現出吸收的狀態，溶液由深黃色液體變為綠色液體；又在曝光二十四小時後波長 650 (nm) 左右即沒有吸收，反而，吸收峰有藍位移現象，從原本 530 (nm) 位移到 430 (nm) 附近，此時，溶液變為青黃綠色；最後，在曝光三十六小時後，吸收峰又稍許藍位移，而溶液變為青黃色。同樣地，在添加金屬離子 Er^{3+} 的共混單體中，如圖 5-14(c)，曝光四小時後波長 650 (nm) 左右呈現出吸收的狀態，溶液由深黃色液體變為綠色液體；在曝光二十四小時後波長 650 (nm) 附近也有吸收的狀態，只是吸收值小於曝光四小時的結果，且吸收峰不像添加金屬離子 Yb^{3+} 有明顯的藍位移現象，此時，溶液變為青綠色；最後，在曝光三十六小時後，吸收峰即發生藍位移現象，溶液一樣地變為淡黃色。而在未添加的共混單體部分，在曝光四小時後波長 650 (nm) 附近波段沒有吸收變化，溶液仍然呈現出深黃色液體；但在曝光二十四小時後，吸收峰已有藍位移現象，從原本 530 (nm) 左右位移到 390 (nm) 附近，此時，溶液變為淡黃色且變黏稠狀。在這比較當中，顏色變化表示著 PQ 和金屬離子產生化學作用，形成一新的化學化合物，使得溶液變為綠色。在舊有的文獻中即提到，若 PQ 的醛酮基接上其它金屬離子即會改變溶液的顏色[21-25]。如：PQ 與鈦 (Ti) 反應，溶液由黃色變黑色；PQ 與銻 (Sb) 反應，溶液由黃色變棕色。因此，這證明著顏色變化代表 PQ 的醛酮基已接上金屬離子。

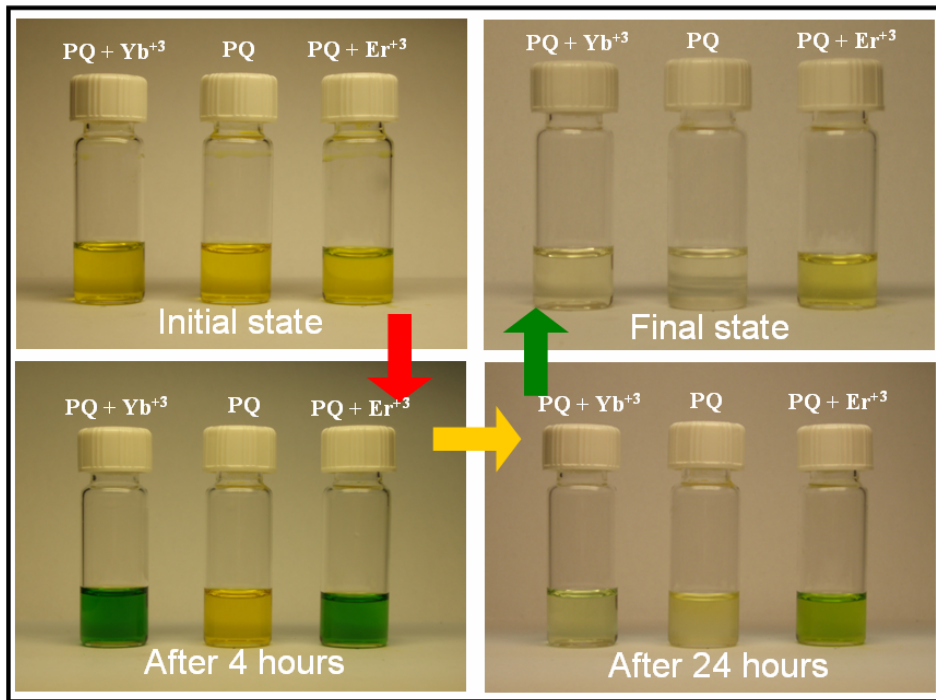
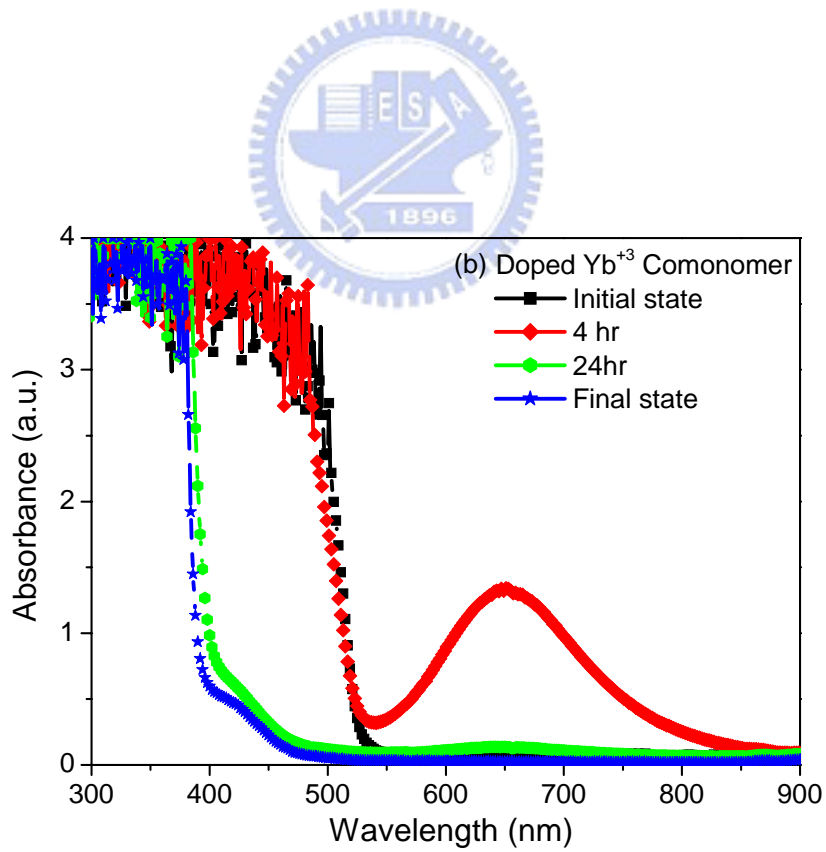
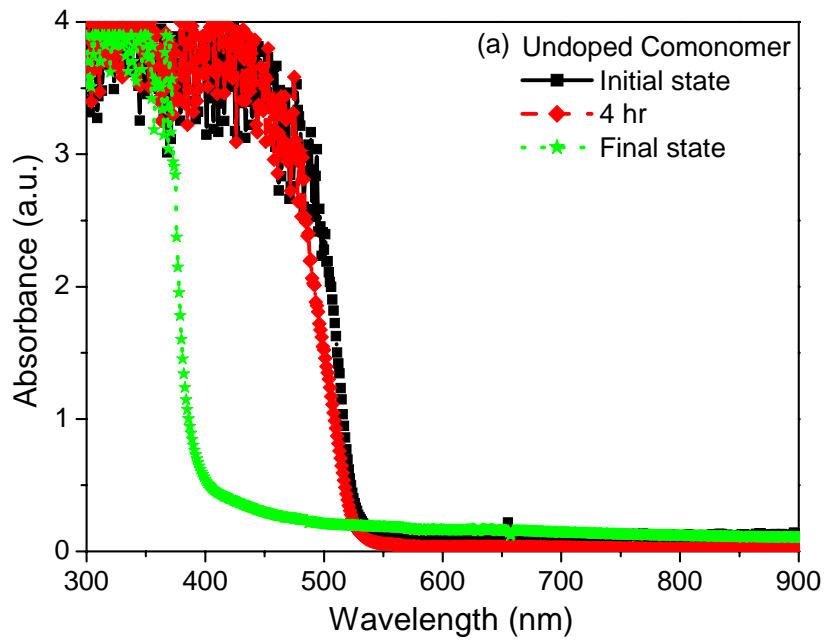


圖 5-13 不同曝光時間下樣品未添加和添加金屬離子顏色變化狀況



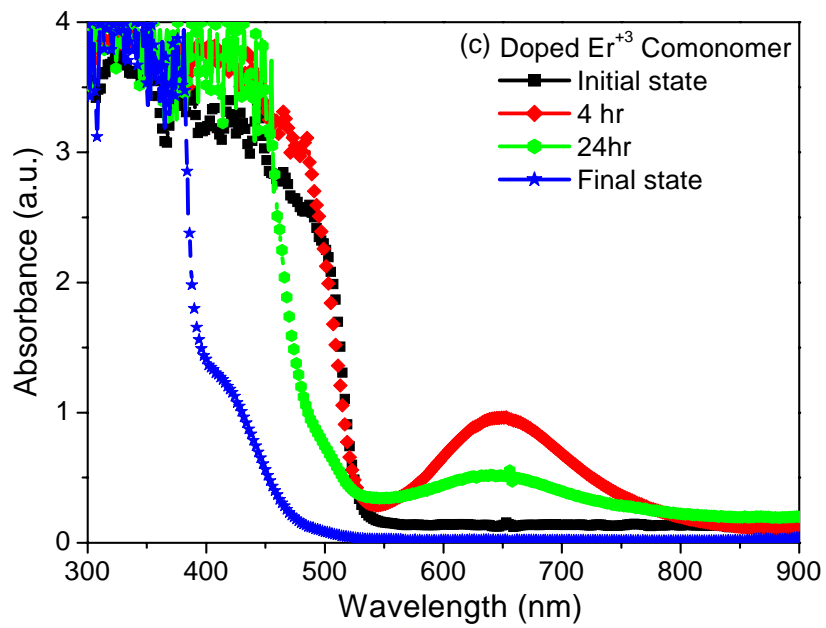


圖 5-14 (a)未添加 (b)添加金屬離子 Yb^{+3} (c)添加金屬離子 Er^{+3} 感光共混單體的UV-vis吸收光譜圖

第六章

結論

本研究成功地利用有機-無機混摻方式，添加有機金屬離子化合物 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 有效地增進全像材料PQ/Poly(HEMA-co-MMA)的全像紀錄特性。樣品摻有 Yb^{3+} 的繞射效率的增加率則可提升 47%，而摻有 Er^{3+} 則可提升繞射效率的 17%。另一全像特性動態曲線，樣品摻有 Yb^{3+} 由原本 1.16 提升到 2.12，而摻有 Er^{3+} 則提升到 1.58，其增加率分別為 82%和 36%。除此，在敏感度部份，樣品摻有 Yb^{3+} 的敏感度變為 0.14，而摻有 Er^{3+} 則變為 0.09。這主要的改善全像特性是來自於PQ和有機金屬離子的交互作用形成新的本體結構，進而與殘餘單體進行光化學反應。除此，從各個實驗分析中可以得到，樣品在曝光前後由於結構上的不同，可以達到光紀錄的效果。首先，在UV光譜中得知，訊號藍位移是由於共軛結構減少，使得能量在 π - π^* 軌域間轉移增加；在PL光譜中，螢光強度的差異是來自於醛酮基有消光作用，所以，在曝光前後醛酮基結構受到破壞，使得螢光放光強度有所差異；在NMR圖譜中，訊號峰位移及新訊號峰的產生代表了整體化學環境受到不同官能基團影響所造成的結果。最後，在IR圖譜分析中，可以確認訊號峰在 1674 左右的消長是由於醛酮基的變化而產生的影響。綜合以上結論可以得知，反應性越好的金屬離子和PQ交互作用，可以得到較好的全像紀錄特性。此一結果將進一步研究應用到其它含有醛酮基的有機材料中。

第七章

未來展望

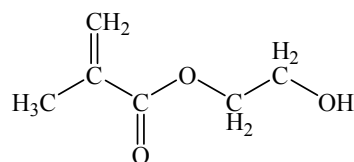
本研究經由摻雜金屬離子於感光高分子中探討全像儲存特性，發現加入有機金屬離子的確會改變全像光學性質。因此，在本章節提出在整體研究過程中，對於未來的實驗設計，同時，也呈現出部分的研究結果。首先，第一點：在未來可以嘗試更多種無機材料摻雜於感光高分子當中，之後，再深入探討無機材料中官能基的不同對全像特性的影響。第二點：針對 PQ 溶解度，可以尋找更適當的溶劑來提升 PQ 的含量以改善全像性質。第三點：屏除舊有的記錄機制，可以尋找能夠替代 PQ 的光敏感劑，做出可複寫式的全像光碟片。而以下章節即針對第一點和第二點作一個部份研究成果的呈現。

7-1 探討氧化鋅對於全像光學性質影響

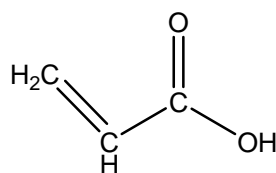
7-1-1 化學藥品

在此章節中，光敏感劑和熱啟始劑同樣的以 PQ 和 AIBN 為主，不同的是有機單體部分換成 Methacrylic Acid 2-Hydroxyethyl Ester (HEMA) 和 Acrylic acid (AA)，而無機材料則選用自行合成的氧化鋅 (ZnO)。

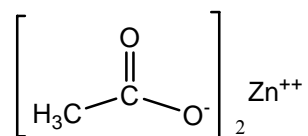
1. 壓克力單體：Methacrylic Acid 2-Hydroxyethyl Ester(HEMA)：C₆H₁₀O₃ (95%, TCI)



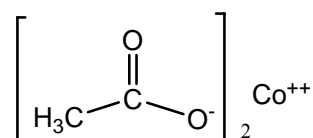
2. 壓克力單體：Acrylic acid (AA)：C₃H₄O₂ (95%, Aldrich)



3. 醋酸鋅：Zinc acetate dihydrate： $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, SHOWA)



4. 醋酸鈷：Cobalt acetate tetrahydrate： $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, SHOWA)



7-1-2 實驗流程

在實驗流程中，分為兩部份：Part 1 為奈米粒子合成方法；Part 2 為樣品配置。

Part1: 奈米粒子合成方法

本研究利用低溫sol-gel方法製備奈米級的氧化鋅 (ZnO) 粒子，其製程為先通氮氣數分鐘之後，取 0.0013 莫耳醋酸鋅以均勻攪拌方式溶於 125 毫升的乙醇中，並於 90°C 下加熱迴流 0.5 小時使醋酸鋅完全水解，隨即用冰浴冷卻至 0°C，再加入 2.4 毫升的有機鹼 n-Hexadecyl Trimethyl ammonium Hydroxide (HDTMA) 並攪拌 30 分鐘使其縮合，再加入界面活性劑 3-trimethoxysilyl propyl methacrylate (TPM) (其作用在於 ZnO 奈米粒子外圍形成具有 vinyl 官能基的穩定的殼層，避免因為表面能的關係而聚集長大)，並持續攪拌且緩慢回至室溫。^[45] 同樣地，本研究也利用總莫耳數 0.0013 莫耳的醋酸鋅與醋酸鈷，依不同莫耳比例的醋酸鈷 ($1.1 \cdot 10^{-5}$ 、 $3.4 \cdot 10^{-5}$ 、 $5.7 \cdot 10^{-5}$ 、 $8.1 \cdot 10^{-5}$) 與醋酸鋅合成摻雜鈷的氧化鋅粒子 ($\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$)，其合成方法與製備氧化鋅 (ZnO) 粒子流程相同，唯一差異的在於秤量藥品上的比例不同而已。

Part2: 樣品配置

在配置樣品時，本研究針對三個變因作一個初步的全像性質分析。首先，探討有無摻雜 ZnO 對於全像性質的變化。其次，改變 ZnO 的濃度對於全像的影響，最後為改變不同高分子組成，探討不同比例 Acrylic acid 對於全像的改變。因此，在樣品配置方面，如表 7-1 所示：

表 7-1 配置樣品的組成含量

	HEMA	ZnO	Acrylic Acid	PQ
1	0.01927	-	0.005	8.4*10 ⁻⁵
2	0.01607	0.0032	0.001	
3	0.017343	0.0019	0.001	
4	0.017343	0.0019	0.005	
5	0.017343	0.0019	0.02	

7-1-3 奈米粒子檢定

在感光高分子材料混合配置之前，為了確認 ZnO 的合成，本研究先做氧化鋅的初步檢定，分析如下：

X 光繞射儀 (XRD)

在圖 7-1 繞射光譜圖中，可發現所合成出的氧化鋅粒子是屬於多晶型的氧化鋅，其吸收峰在 2θ 等於 42、49、74 角度，可以判定出為 101、102、004 的氧化鋅特徵吸收峰。除此，藉由 JCPDS 36-1451 分析確認自行合成的氧化鋅較相似為多晶 wurtzite 結構的氧化鋅。

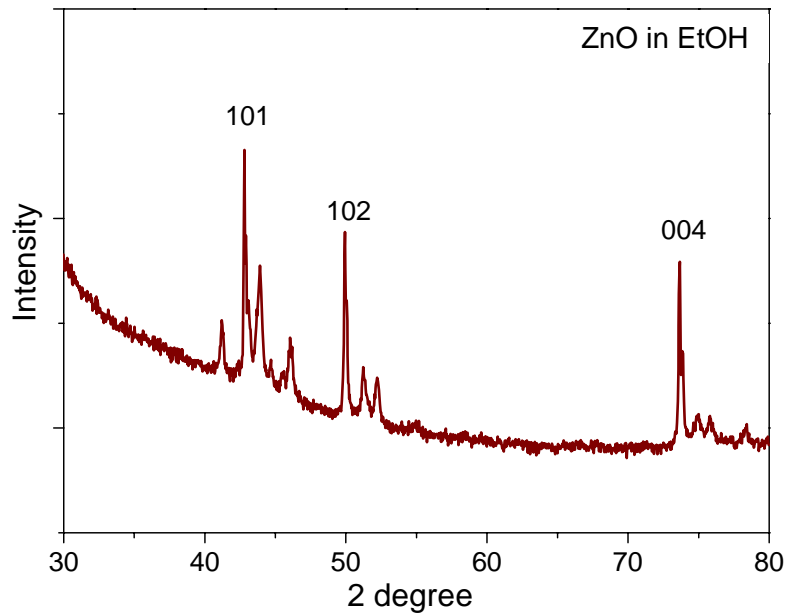


圖 7-1 氧化鋅奈米粒子之 XRD 光圖譜

UV-Vis & PL 光譜圖

在圖 7-2 UV-Vis 吸收光譜圖中，其吸收光譜在波長 327 (nm) 有一 well-defined exciton 吸收能帶，此種現象是因為當氧化鋅粒子的粒徑 r 小於 7 (nm) 以下時而產生的量子限域效應 (quantum confinement effect)，另外於室溫下用 325 (nm) 光源激發奈米粒子溶液時，在可見光範圍產生一波長為 425 nm 黃綠色螢光，如圖 7-3 所示。再經由相關公式顯示^[46]

$$\frac{1240(\text{nm})}{\lambda_{1/2}} = 3.301 + \frac{294}{D^2} + \frac{1.09}{D}$$

利用 UV-Vis 半高波長 $\lambda_{1/2}$ 算出粒徑為 3.02 (nm)，確實符合量子限域效應的原理。最後，在圖 7-4 觀察到的是在添加完有機鹼時，反應一個小時左右拍攝的圖片，由圖片中可以看到在室溫下用 UV 燈 325 (nm) 光源激發氧化鋅溶液時，溶液由於剛孕核成長，所以，此時溶液為藍色，間接表示大小應在 3 (nm) 以下，而之後顏色變化為綠色到黃綠色，表示氧化鋅粒子正在凝核逐漸變大。

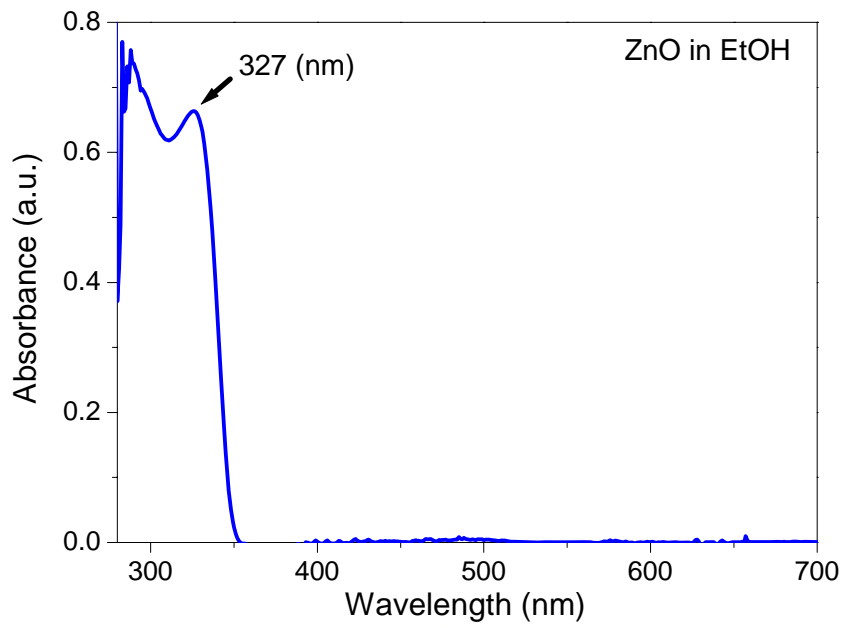


圖 7-2 氧化鋅奈米粒子之 UV-Vis 吸收光譜圖

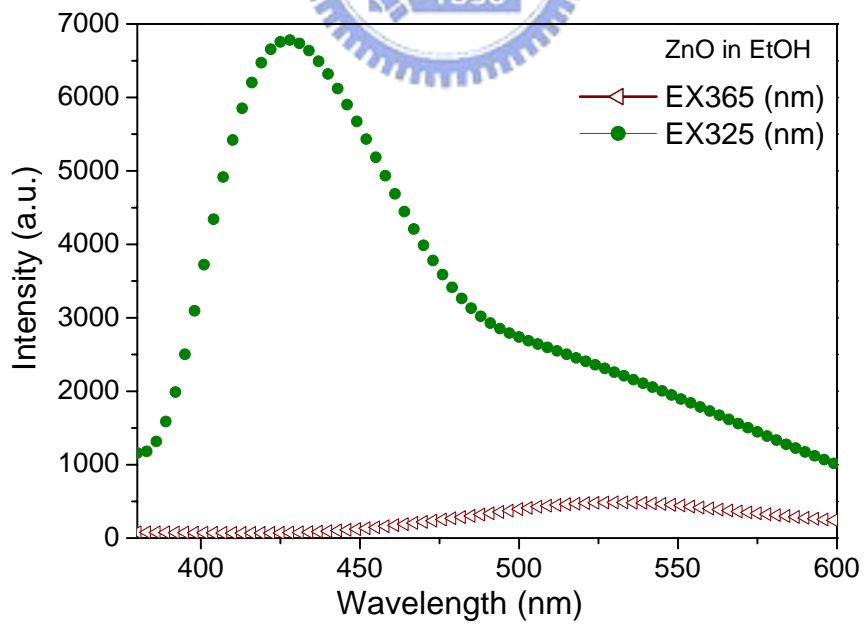


圖 7-3 氧化鋅奈米粒子之螢光光譜分析圖

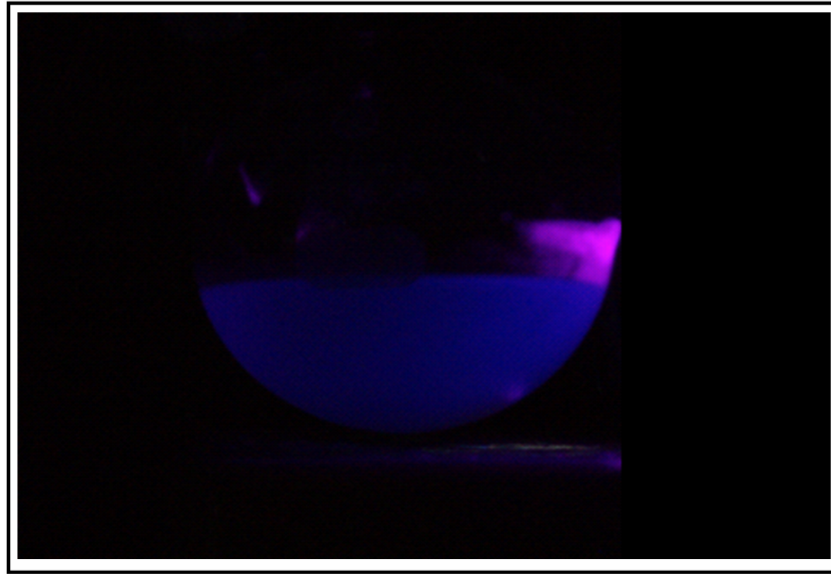


圖 7-4 氧化鋅奈米粒子在 UV 燈 325 (nm)照射下之放光圖

在確認氧化鋅結構合成之後，本研究同時也利用UV-vis吸收光譜圖初步分析摻雜鈷的氧化鋅粒子 ($Zn_xCo_{1-x}O$)，不同含量的醋酸鈷對於能隙 (energy gap)的影響，由圖 7-5、表 7-2 發現隨著醋酸鈷的含量增加，其能隙也隨著增大，圖譜中出現藍位移的現象，這主要是鈷離子取代了鋅離子而使得能量在分子軌域間造成差異的結果。而本研究也根據Maureen Tay^[47]指出在UV-vis穿透圖譜中，由於 $Co^{2+}(d^7)$ 在分子軌域間能隙變化的影響，也就是在 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$ 、 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ 、 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$ 三個軌域間會有能量的改變，可間接證明鈷離子確實與鋅離子共混摻形成 $Zn_xCo_{1-x}O$ 結構粒子，在波長 531 (A)、580 (B)、632 (C) 會有吸收變化，其結果如圖 7-6 所示。

表 7-2 不同比例的 $Zn_xCo_{1-x}O$ 粒子能隙變化

含醋酸鈷量(莫耳數* 10^{-5})	0	1.1	3.4	5.7	8.1
Energy gap	3.36	3.11	3.12	3.18	3.24

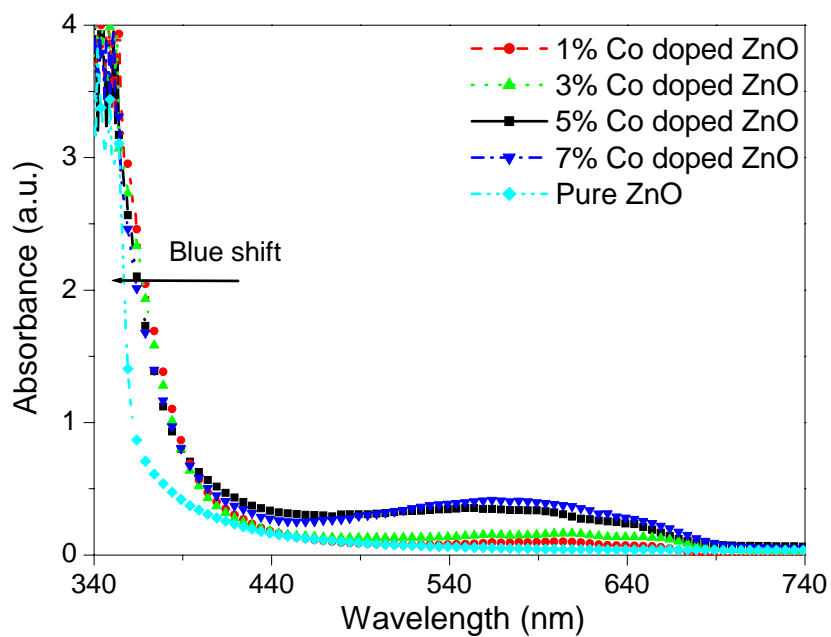


圖 7-5 不同比例(w/w)的 $Zn_xCo_{1-x}O$ 之UV-vis吸收圖譜

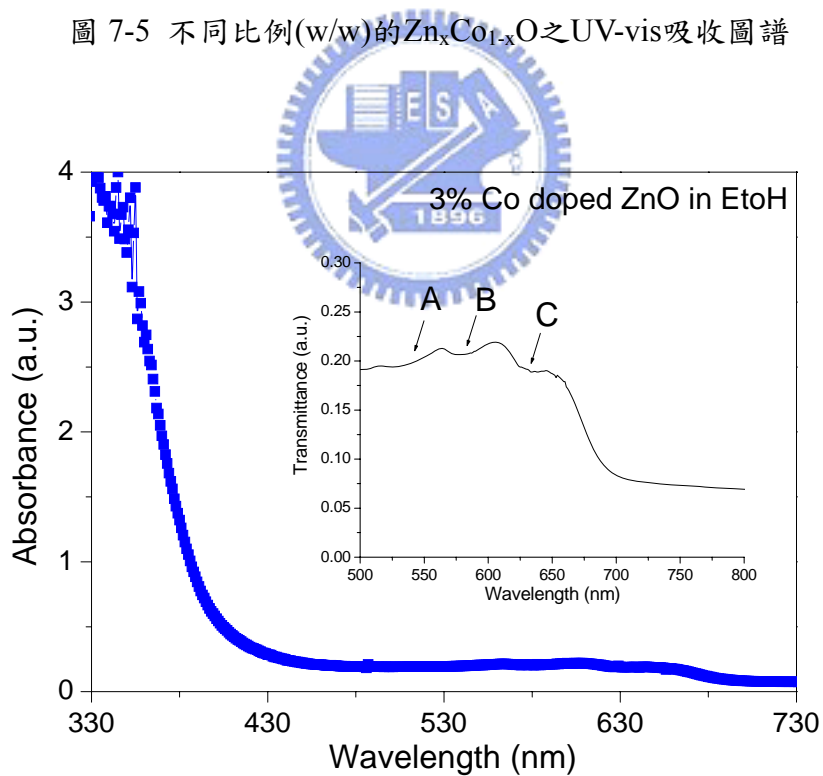


圖 7-6 含有 3% 醋酸鈷的 $Zn_xCo_{1-x}O$ 粒子能隙變化之 UV-vis 吸收與穿透圖譜

7-1-4 全像特性分析

在這一章節全像特性分析中，本研究混摻氧化鋅 (ZnO)設計三個變因，探討 (1) ZnO 摻雜與否；(2) 不同 ZnO 濃度的含量；(3) 改變 Acrylic acid 高分子組成含量，對於全像動態曲線 (M/#)的影響。

(1) 摻雜 ZnO 粒子對 M/#的影響

圖 7-7 所示的動態曲線分別是在固定其他摻雜成分的濃度下，未摻雜與摻雜 ZnO 奈米粒子的樣品量測結果。從結果可以知道，M/#從未摻雜 ZnO 奈米粒子的 5.00 增加至摻雜 ZnO 奈米粒子的 5.94，敏感度 (S)則從 $0.40 \text{ cm}^2/\text{J}$ 變化至 $0.33 \text{ cm}^2/\text{J}$ 。由此一結果可知摻雜奈米粒子對於敏感度的變化並無太大影響，反倒是在 M/# 的表現上有改進的效果。這與摻雜有機金屬離子的感光高分子結果不徑相同，在摻雜有機金屬離子部分是 M/# 和 S 都有明顯的改善。

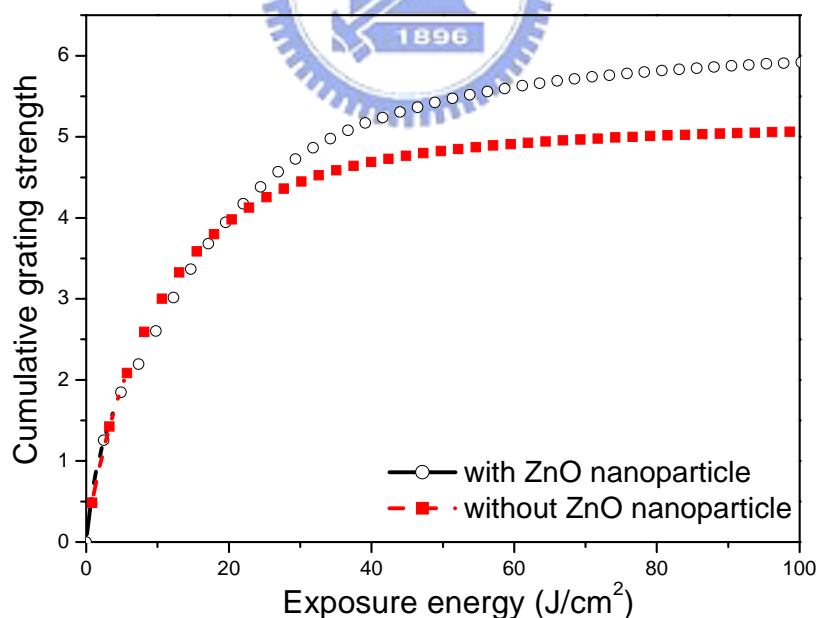


圖 7-7 摻雜與未摻雜 ZnO 樣品之動態範圍曲線圖

(2) 摻雜不同 ZnO 粒子濃度對 M/#的影響

在圖 7-8 所示的動態曲線是在固定其他摻雜成分的濃度下，以不同 ZnO 濃度於所製備的樣品量測結果。從結果可以知道 M/# 從較低摻雜濃度樣品的 5.00 增加至高摻雜濃度樣品的 5.64，敏感度 S 則從 $0.44 \text{ cm}^2/\text{J}$ 變化至 $0.31 \text{ cm}^2/\text{J}$ ，由此一結果可知較多量的摻雜奈米粒子對於敏感度會有降低的影響，然而在 M/# 的表現上有改進的效果。推測 M/# 變化的原因可能是在本研究所添加的 ZnO 粒子，由於粒子表面添加的介面活性劑 (TPM) 一端是烯烴官能基 (C=C)，而這直接提供了與 PQ 反應的機會，大大提升殘餘單體烯烴官能基不足的問題，才使得全像特性 M/# 能夠有所提升。

(3) 不同濃度的酸性單體的影響

圖 7-9 所示的動態曲線分別是在固定其他摻雜成分的濃度下，改變摻雜 AA 單體濃度於所製備的樣品量測結果。從結果可以知道在含有 ZnO 奈米粒子的情況下，當 AA 含量從 0.001 mole 增加至 0.005 mole 時，M/# 從 5.00 增加至 5.94，S 則從 $0.44 \text{ cm}^2/\text{J}$ 變化至 $0.33 \text{ cm}^2/\text{J}$ ，M/# 則降至 3.84，S 則縮小至 $0.09 \text{ cm}^2/\text{J}$ ，此一結果可得知適當量的摻雜 AA 單體濃度，對於整體全像特性有改進的效果，過多量的摻雜則相對降低。

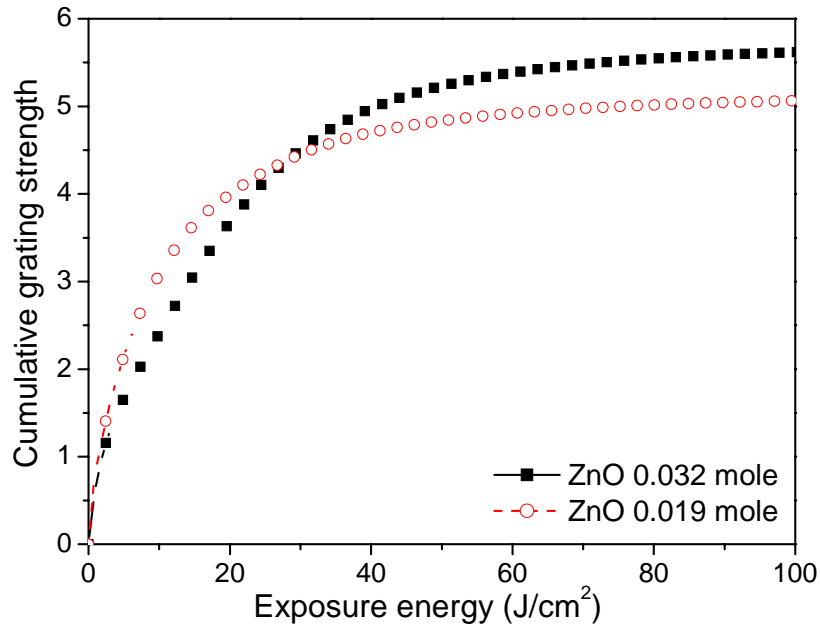


圖 7-8 摻雜不同含量的 ZnO 樣品之動態範圍曲線圖

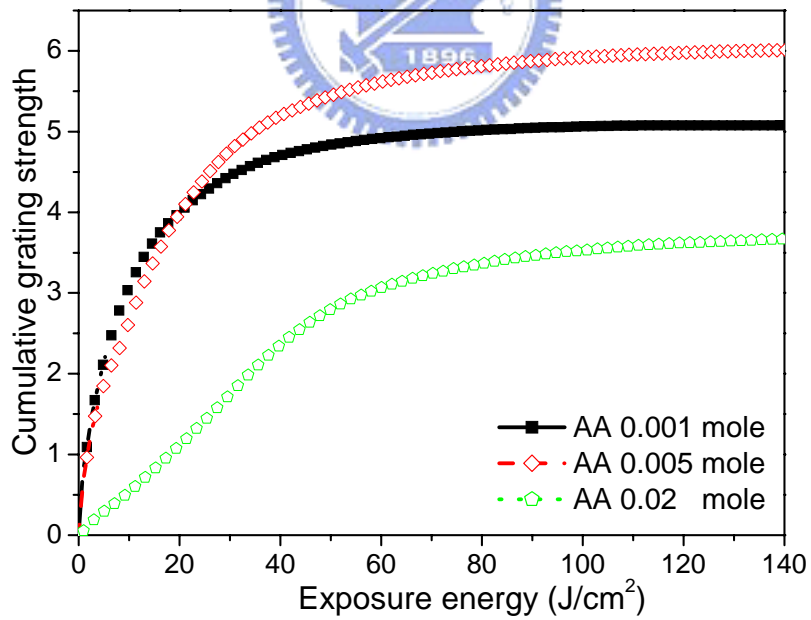


圖 7-9 摻雜不同含量的 AA 樣品之動態範圍曲線圖

7-1-5 結論

在實驗結果初步探討摻雜 ZnO 的改變及不同含量的 AA 對於動態範圍曲線的影響，本研究可以得知藉由 ZnO 粒子的摻雜可以改進感光高分子的全像記錄特性，除此，材料特性的最佳化可藉由不同組成濃度加以調控可得到較好的全像性質。

7-2 PQ 對各溶劑的溶解度

在針對 PQ 溶解度，本研究嘗試了四種不同的有機單體。首先，在壓克力部份，本研究選用 Methyl methacrylate (MMA)、Methacrylic Acid 2-Hydroxyethyl Ester (HEMA)，其溶解度分別為~0.7%和~0.8%。其次，在 Silane 部份，本研究選用 3-trimethoxysilyl propyl methacrylate (TPM)作為單體測試，主要因為此一單體為 ZnO 的介面活性劑，並且，在本測試中希望利用單體上不同的聚合方式(sol-gel)保存著烯烴官能基 (C=C)在曝光下才與 PQ 起反應。此單體經測試結果，溶解度為~0.4%。最後，在 epoxy 部份，本研究選用恆僑公司提供的 NA497 A&B 再加上 15%MMA 單體，其溶解度為~1.4%。而在這部份需注意的是，高 PQ 溶解度含量未在 epoxy 系統下經曝光時有產生褪色現象，表示著在曝光時 epoxy 系統未能提供烯烴類官能基 (C=C)與 PQ 作用，才造成 PQ 在曝光時未有光化學作用產生，因此，在這 epoxy 系統中，加入 MMA 除了增加與 PQ 作用的官能基之外，同時，也扮演著稀釋 NA497 A 溶劑的稠度，幫助 PQ 在此溶劑內的均勻分散性。因此，在未來選擇 epoxy 結構時需注意的是單體 epoxy 是否含有烯烴類的官能基，如此才能在全像記錄中產生光化學作用達到光儲存的效果。表 7-2 為各個單體溶解度的比較表。

表 7-2 各個單體溶解度之比較表

溶解度	MMA	HEMA	Silane	Epoxy
PQ	~0.7%	~0.8%	~0.4%	~1.4%

7-3 總結與心得

綜合以上各個實驗，本研究發現全像感光高分子材料在無機材的摻雜下，可以使得全像光學性質變好。這帶來了一個更多元性的研究與探討，包括：不同無機材的添加、同一無機材不同官能基的變化以及以同一無機材為主，做不同光敏感劑的影響等等，帶來了更多的研究空間與學術探討。因此，在全像感光高分子這塊研究領域當中，材料全像特性的變化，可以藉由材料中不同的組成與濃度做更多元的嘗試，可以得到較佳的全像記錄特性。



第八章

參考文獻

1. R. A. Lessard, G. Manivannan, Proc. SPIE - Holographic Materials, **2405**, 2 (1995).
2. P. Judeinstein, P. W. Oliveira, H. Krug, H. Schmidt, Adv. Mater., **7**, 123 (1997)
3. ISOM'06 Optical Memory Roadmap, <http://www.isom.jp/roadmap.html>
4. D. Gabor, Proc. of the Royal Society A, **197**, 454 (1949).
5. Stanford' historical society, <http://histsoc.stanford.edu/pdfmem/GouldRG.pdf>
6. B. A. Lengyel, American J. of Physics, **34**, 903 (1966).
7. T. H. Maiman, R. H. Hoskins, I. J. D'Haenens, C. K. Asawa, V. Evtuhov, Phys. Rev., **123**, 1151 (1961).
8. E. N. Leith, J. Upatnieks, J. Opt. Soc. Am., **52**, 1123 (1962).
9. S. J. Zilker, Chemphyschem, **3**, 333 (2002)
10. T. Imai, S. Yagi, H. Yamazaki, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 1984 (1999).
11. R. A. Lessard, G. Manivannan, Proc. SPIE - Holographic Materials, **2405**, 2 (1995).
12. R. H. Wopschall, T. R. Pampalone, Appl. Opt., **10**, 1636 (1971).
13. C. H. Wang, J. L. Xia, Macromolecules, **21**, 3519 (1988).
14. J. T. Sheridan, J. R. Lawrence, J. Opt. Soc. Am. A, **17**, 1108 (2000).
15. V. Weiss, E. Millul, A. A. Friesem, Proc. SPIE - Photopolymeric holographic recording media, **2688**, 11 (1996).
16. K. D. Belfield, K. J. Schafer, Y. U. Liu, J. Phys. Org. Chem., **13**, 837 (2000).
17. T. Suzuki, C. Q. He, V. Shantarovich, Radiation Phys. Chem., **66**, 161 (2003).
18. Y. H. Cho, C. W. Shin, N. Kim, B. K. Kim, Y. Kawakami, Chem. Mater., **17**, 6263 (2005).
19. V. K. S Hsiao, C. G. Lu, G. S. He, M. Pan, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, R. Jakubiak, R. A. Vaia, T. J. Bunning, Opt. Exp., **13**, 3787 (2005).
20. A. Jitianu, M. Gartner, M. Zaharescu, Mater. Sci. Eng. C, **23**, 301 (2003).

21. C. Pizzocaro, C. Lafond, M. Bolte, J. Photoch. Photobio. A , **151**, 221 (2002).
22. Y. J. Zhang, Z. F. Lu, X. F. Deng, Opt. Commun., **220**, 289 (2003).
23. M. J. Kim, C. Chun, T. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 169 (2006)
24. S. C. Fu, Y. C. Liu, L. Dong, Mater. Let., **59**, 1449 (2005).
25. R. M. Tejedor, M. Millaruelo, L. Oriol, J. Mater. Chem., **16**, 1674 (2006).
26. J. E. Millerd, N.J. Brock, M. S. Brown, Opt. Let., **20**, 626 (1995).
27. I. G. Marine, D. Bersani, P. P. Lottici, Opt. Mater., **15**, 279 (2001).
28. H. Takahashi, J. Yamauchi, Y. Tomita, Jap. J. Appl. Phys., **44**, 1008 (2005).
29. J. Park, E. Kim, Eng. Mater., **277**, 1039 (2005).
30. C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J. G. Lunney, L. S. Dorneles, J. M. D. Coey, Apl. surf. Sci., **247**, 493 (2005).
31. T. N. Smironva, O. V. Sakhno, V. I. Benzrdnyj, J. Stumpe, Appl. Phys. B, **80**, 947 (2005).
32. G. Moad and D. H. Solomon, "Comprehensive polymer science: The synthesis, characterization, reactions & Applications of polymers ", Oxford , 97 (1989).
33. G. Pfundt and G. O. Scenck, "The Diels-Alder Reaction in Heterocyclic Synthesis", Wiley, 345 (1967).
34. D. J. Gordon, R. F. Fenske, Inorg. Chem., **21**, 2907 (1982).
35. P. J. Crowley, H. M. Haendler, Inorg. Chem., **1**, 904 (1962).
36. R. M. Buchanan, J. Claflin, C. G. Pierpont, Inorg. Chem., **22**, 2552 (1983).
37. J. R. Caille, A. Debuigne, R. Jerome, Macromolecules , **38**, 27 (2005).
38. A. Debuigne, J. R. Caille, R. Jerome, J. Poly. Sci. Poly. Chem., **44**, 1233 (2006).
39. J. Yuasa, T. Suenobu, S. Fukuzumi, ChemPhysChem, **7**, 942 (2006).
40. L. Dhar, MRS bulletin, **31**, 324 (2006).
41. Y. N. Hsiao, W. T. Whang, S. T. Lin, Opt. Eng., **43**, 1993 (2004).
42. Y. N. Hsiao, W. T. Whang, S. T. Lin, Jap. J. Appl. Phys., **44**, 914 (2005).
43. F. D. Monte , O. Martínez , J . A. Rodrigo , M. L. Calvo, P. Cheben, Adv. Mater., **18**, 2014 (2006).

44. E. Kim, J. Park, C. Shin, N. Kim, *Nanotech.*, **17**, 2899 (2006).
45. C. H. Hung, W. T. Whang, *J. Mater. Chem.*, **15**, 267 (2005).
46. E. A. Meulenkaamp, *J. Phys. Chem. B.*, **102**, 5566 (1998).
47. M. Tay, Y. Wu, G. C. Han, T. C. Chong, Y. K. Zheng, S. J. Wang, Y. Chen, X. Pan, *J. Appl. Phys.*, **100**, 63910 (2006).

