

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

體積全像光學 PMMA 系列之高分子感光材料研製及其應用研究(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2112-M-009-023-

執行期間：94 年 08 月 01 日至 95 年 07 月 31 日

執行單位：國立交通大學電子物理學系(所)

計畫主持人：林烜輝

共同主持人：許根玉

計畫參與人員：蕭義男，林俊華，陳柏霖

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 5 月 26 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

期中進度報告

體積全像光學 PMMA 系列之高分子感光材料
研製及其應用研究(1/3)

Investigation on volume holographic PMMA series
photopolymer materials and their applications (1/3)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 94 - 2212 - M - 009 - 023 -

執行期間： 94 年 8 月 1 日至 95 年 7 月 31 日

計畫主持人：林烜輝 國立交通大學電子物理系

共同主持人：許根玉 國立交通大學光電工程研究所

計畫參與人員：蕭義男(博士生) 國立交通大學材料工程系

林俊華(博士生) 國立交通大學光電工程研究所

陳柏霖(博士生) 國立交通大學光電工程研究所

成果報告類型： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學電子物理系

中 華 民 國 95 年 5 月 12 日

一、中英文摘要

本計劃的目標在探索『摻雜式 PMMA 系列高分子聚合物的體積全像光學特性』，以此開發新穎的體積全像記錄光學材料，並探索其在光學資訊領域應用的研究。

研究中將以我們實驗室過去研發之 PQ/PMMA 高分子體積全像材料的經驗及技術為藍本，發展三種新穎的記錄材料：1. PQ 摻雜共基底高分子材料、2. 類 PQ 分子摻雜 PMMA 高分子材料、3. DR19/PMMA 高分子材料。我們也研究其全像記錄的物理機制，前兩者可以改進材料的記錄特性，第三種材料則可用於記錄偏極光學全像，可提供新穎的光學資訊應用。配合整體計劃之進行，第一階段，致力發展三種材料的研製，並以 PQ/PMMA 材料的體積全像記錄機制為模型，探討新穎材料的記錄機制；第二階段，著重於材料體積全像記錄特性量測，提供材料改進的依據，並配合相關記錄機制，探索及設計其在光學資訊處理的相關應用；第三階段為整合應用階段，結合全像記錄量測與基礎模型分析結果，致力於光學資訊儲存及處理研究，初步的構想將進行平面式光學系統積體化、串聯全像超窄頻寬濾波器以及偏振態全像術等新穎應用之開發。今年為計畫的第一年，我們著重於新穎材料的製成及測試，同時建立各式量測系統進行相關光學實驗分析，為建立材料參數提供規範制定與取捨累積實驗數據，作為第二年材料製程改進之基礎。

關鍵詞：體積全像光學、全像高分子材料、偏振態全像術、光折變非線性光學、光學資訊儲存及處理。

Abstract

We propose to launch three-year comprehensive studies on the doped PMMA photopolymer materials for volume holographic recording, with their applications for optical information processing and storage.

Based on current research results of developing the PQ/PMMA photopolymer, we will develop three novel photopolymer materials, including quinone-based molecules doped PMMA photopolymers, PQ doped co-polymer system materials, dispersed red family molecules doped PMMA materials. The former two kind of materials are expected to have better the recording dynamic range and sensitivity than PQ/PMMA photopolymer, as well as the third kind of materials provide photo-induced anisotropic effect for polarization holographic recording.

This research is divided into three phases. In the first year, we will focus on the fabrication of three materials and development of the physical mechanism of the holographic recording in our photopolymer materials. The results will provide the guidelines for designing and optimizing materials. During the same period, basic tools for measuring the optical and holographic properties of material will be constructed. In the second year, we will focus on experimentally characterizing the properties of volume holographic recording in our materials. The results can provide us to further optimize materials. In addition, according to holographic recording properties of the materials, we will explore their applications on optical information processing and storage. In the third year, based on the theoretical and experimental works, we shall continue the study on the volume holographic recording in these novel materials and explore the applications for optical information processing and storage. We plan to investigate three topics, including the planar integration of optical system using volume holograms, cascaded volume holographic narrow-band filter, and volume polarization-state holography.

Keywords : Volume holographic optics, Doped photopolymer system, Polarization-state holography, Photorefractive nonlinear optics, Optical information processing

二、報告內容

2.1 緣起與目的

體積全像技術具有高密度、高速度平行存取資訊的能力，是極具應用價值的前瞻性科技。長期以來交通大學光電工程研究所/電子物理系即整合了一個光資訊研究團隊，目標在整合不同的技術領域(例如：光折變全像術、微光機電系統、以及高分子材料研製)，發展出一個共同的技術平台，並在此平台上進行一系列新的科研題材，特別是需要大量資料的處

理之技術，高密度連線之應用，或快速平行圖像辨識，甚至推展至以光子做為媒介光學電腦計算研發。經過最近數年來之研究，我們瞭解到這些研究關鍵性瓶頸在於良好的全像記錄材料。若沒有高靈敏度、高解析度及高穩定度之記錄材料，則不可製作高品質的全像資訊記憶及處理器，實有必要對儲存材料進行基礎性之探討。若考慮一次寫入光資訊的儲存及處理，全像高分子塊材是目前討論較多且較成熟的材料，因此我們亦選擇此種材料為研究對象，故這個研究題目包含了兩個方向：第一個方向是光學系統工程的考量，規劃設計材料的參數，以增進及充實光資訊處理及儲存系統之功能特性；第二個方向則為發展新型的高分子材料，探討其全像特性。當然，新型材料之研發不是一年半載可以成功，我們打算進行多年長期研發，借重以往的研究基礎經驗，我們選定各式攙雜的 PMMA 材料、或 PQ 摻雜在 PMMA 與其他類似分子組成共基底高分子材料進行研發，原因是根據我們的研究成果顯示，在曝光記錄後，這樣的系統可達到幾乎沒有一般高分子材料常見的光致體積收縮變化效應，所以可製成光資訊系統所需的任意形狀，這對發展高品質、高密度的全像記憶體是一大利器。而且，利用不同的摻雜元素與高分子基底，可進一步改善記錄材料各項特性，或建構不同的記錄機制，發展新穎應用之基礎，建立獨特的研究特色。

2.3 研究方法

由於這項研究是我們過去數年研究體積全像高分子光學材料的經驗累積，知道唯有由光資訊光學的角度，來對體積全像高分子塊材進行基礎而系列之探索，才能建立我們從材料製程分析、全像記錄物理機制的理論、設計材料的參數、材料分析量測到體積全像光資訊之應用等各層面的相關理論與技術，從而進展到探索新的高分子體積全像技術。因此，經多方考量後，我們選擇以摻雜式 PMMA 系列的體積全像高分子材料為起點，因為以我們發展的特殊技術來製作塊材，塊材面積大小可由 1cm x 1cm 變化到 2.5cm x 2.5cm，厚度亦可由 1mm 變化到 25mm，甚至可製成直徑 5 英吋、厚度 2mm 的全像碟片，這是以往全像高分子材料製程無法達到的體積大小，而且其光致收縮係數可小至 10^{-5} 以下，遠比一般高分子全像材料小三個數量級，故我們所發展出來的材料，非常適用於體積全像資訊儲存的相關應用。在三年期計畫中，先進行『各式摻雜式體積全像高分子材料』之製程及全像記錄機制的理論分析，以此為基礎研究各種高分子材料的體積全像記錄特性，以及摻雜雜質濃度對記錄特性影響、最後進行材料應用系列研發。今年為第一年著重在主要致力於『各式摻雜式體積全像高分子材料』的製程，發展此種新穎材料的記錄機制分析與設計，並據之進行材料的基本特性的分析，進行的項目如下：

1. 『PQ 摻雜共基底高分子材料』的製程及記錄機制的分析。
2. 『類 PQ 分子摻雜 PMMA 高分子材料』的製程及記錄機制的分析。
3. 『ZnMA/PQ 共摻雜 PMMA 高分子材料』的製程及記錄機制的分析。
4. 探討建立此類體積全像光學材料特性參數分析系統，諸如：穿透光譜之量測、照光反應的物性及化性分析、雜質濃度對光學性質的影響、以及全像記錄特性量測等等。

這些實驗結果可提供第二年研究之基礎，而進行全像記錄機制，以及相關光資訊儲存或處理應用的探索。

2.4 結果與討論

今年度各項工作均按規劃的進度執行，著重各種高分子材料的製成及各項光學特性實驗量測，來決定材料的各項參數，以利進一步將材料用於光資訊儲存應用。計劃之進行方法及相關成果討論，說明如下：

- (a). 『ZnMA/PQ 共摻雜 PMMA 高分子材料』的製程及記錄機制的分析：

我們藉由超音波震盪水浴，我們成功的把 ZnMA 融入 MMA 單體中，並改良熱聚合反應過程得到具有良好光學品質的雙摻式 PMMA 的感光高分子體積塊材。同時，我們架設了一套測量材料體積全像記錄特性的實驗裝置，光學系統如圖 1 所示。我們把雷射分成兩道光束，這兩道光束均勻對稱的入射於樣品，我們放置一個電子快門於其中一道寫入光束，藉以控制全像光柵的寫入與讀取週期，可以測量出材料繞射效率的時間響應，以

及在曝光記錄期間以旋轉平台控制樣品旋轉角度即可進行多重曝光記錄分析。圖 2 是量測摻雜不同 ZnMA 濃度樣品的繞射效率與曝光能量之間的變化關係圖。圖中，我們可以看到：樣品的繞射效率曲線顯示：光柵強度首先會隨著曝光能量增加而增加，直到一個最大值，其中有摻雜 ZnMA 的樣品的曲線上升速度較快，代表樣品的敏感度增加；當再進一步曝光記錄時，繞射效率開始逐步降低，我們認為繞射效率降低的現象歸因於雜散光與入射光干涉所產生的雜散光柵造成扇射效應所致，這是典型厚體積全像記錄介質不可避免的現象。從這個曲線關係，我們找到並設定多重曝光時，每一次記錄的曝光能量，我們定為 0.3 J/cm^2 ，而在每個樣品中記錄 300 張的平面波全像頁，以模擬多工儲存並探討其特性，我們量測每張全像的繞射效率，再將其繞射效率的平方根依序累加，得到累積光柵強度對應累加曝光能量的動態曲線，

$$C(E) = \sum_{i=1}^M \sqrt{h_i} = C_{sat} \exp(1 - E/E_t) \quad (1)$$

其中， M 為記錄全像的數目， E 為累加曝光能量， $C(E)$ 為累積光柵強度。實驗結果如圖 3 所示，其為厚度 1mm 的高分子樣品之記錄動態曲線，縱軸為依序累加之光柵強度，橫軸為對應累加的曝光能量。所以，根據式(1)的描述，此曲線的飽和值將等於材料的可記錄之動態範圍(又稱之為材料的 $M/\#$)，從圖中可以看出當 ZnMA 加的比例越高時，曲線的飽和值越大，材料的可記錄之動態範圍也越大，換言之，材料可記錄的資訊也就越多。另外，若將此曲線對曝光能量微分，在 $E \sim 0$ 時上升斜率將可代表材料的反應速度，也就是材料的敏感度 S ，如下：

$$S = \left. \frac{dC(E)}{dE} \right|_{E=0} = \frac{C_{sat}}{E_t} \quad (2)$$

利用上兩式，我們可以計算整理出，加入 ZnMA 比例對材料記錄特性的影響，如表 1 所示。我們可以看到，當加入 ZnMA 比例越高時，材料的動態範圍越大，敏感度也越高。換言之，加入 ZnMA 當催化劑的方法將有效改進材料全像記錄的特性。

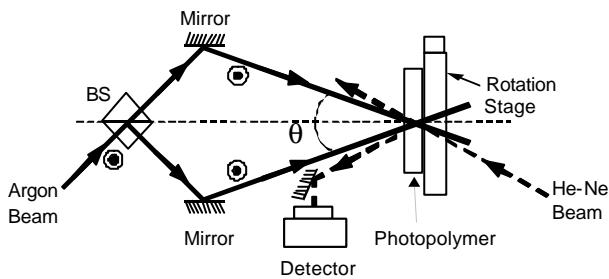


圖 1 測量材料體積全像記錄特性的實驗裝置

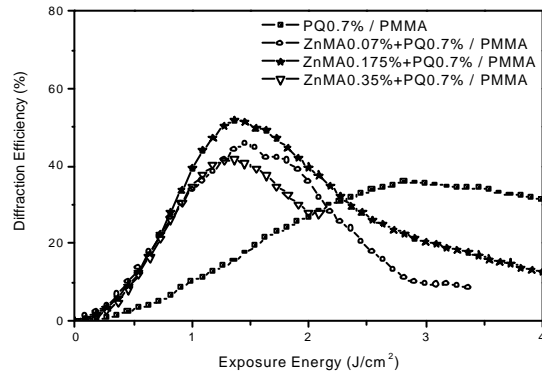


圖 2 不同 ZnMA 濃度樣品的繞射效率與曝光能量的變化關係圖

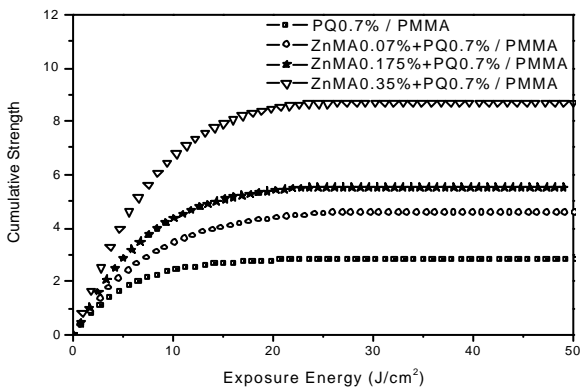


圖 3 不同樣品多重全像記錄之實驗結果

Conc. ZnMA (wt%)	0	0.07	0.175	0.35
$M/\#$	2.83	4.63	5.59	8.81
E_t (J/cm^2)	5.53	7.49	6.75	7.15
Sensitivity (cm^2/J)	0.51	0.62	0.83	1.23

表 1 不同樣品的動態範圍及敏感度整理

(b). 『類 PQ 分子摻雜 PMMA 高分子材料』的製程及記錄機制的分析：

另一個改進材料的方法，將可以 PQ/PMMA 的研究成果為基礎，試著摻入一系列不同的 PQ 衍生物為光敏感劑，合成新的體積全像高分子材料。我們選擇 9,10-Phenanthrenequinone (簡稱為 PQ)分子，及其三種不同的衍生物：多一個甲基和異丙基的 1-isopropyl-7-methyl-9,10-phenanthrenequinone (簡稱為 PQ1) 分子、多一個硝基的 2-nitrophenanthrenequinone (簡稱為 PQ2) 分子、以及多一個苯環的 11,12-Dihydrochrysen-11,12-Dione (簡稱為 PQ3)分子作為樣品的光敏感劑，各分子的結構式如表 2 所示，圖中我們可以看到不同的樣品的吸收帶之分佈，由於不同的光敏感劑之側鏈具有不同的官能基，造成分子有不同的電子共振有效長度，進而產生不同的推拉電子基團。因此，這樣的側鏈基團除了會影響分子上 quinone 基團光激發的能階大小，使得分子吸收波長產生漂移外，也會改變 quinone 基團光反應的穩定性，直接影響了分子活化態與單體的反應，而影響樣品記錄時的光敏感度。製作樣品時，我們分別將各種光敏感劑以大約 0.3~0.7 重量百分比加入純化過的 methyl methacrylate (MMA)單體溶液中，再加入約 1 重量百分比的已經去除水分的熱起始劑 Azobisisobutyronitrile (AIBN)，攪拌充分溶解後，再裝入事先製作完成的玻璃容器內，放入 40 的烤箱中烘烤 48 小時，即可得厚度約 1 mm 塊狀摻有各種光敏感試劑的不同樣品。我們亦利用上述的實驗裝置進行材料的測性量測，多重記錄之實驗結果如圖 5 所示，而計算所得的動態範圍與敏感度整理如表 2 所示，從圖表中可以看到摻入 PQ1 的樣品之敏感度改進效果最佳。

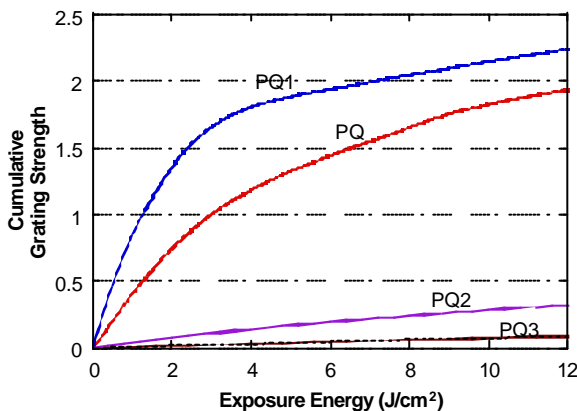


圖 4 不同樣品多重全像記錄之實驗結果

Chemical formula	Molecular structure	Doping concentration (wt%)	M#	Exposure energy constant (J/cm²)	Sensitivity (cm²/J)
PQ 9, 10-phenanthrenequinone		0.7	2.06	4.76	0.433
PQ1 1-isopropyl-7-methyl-9, 10-phenanthrenequinone		0.6	2.13	2.07	1.029
PQ2 4,5-dinitro-9, 10-phenanthrenequinone		0.26	0.74	21.17	0.035
PQ3 11,12-dihydrochrysen-11,12-dione-9, 10-phenanthrenequinone		0.25	0.5	60.9	0.008

表 2 不同類 PQ 分子的分子式，與其製程樣品的動態範圍及敏感度整理

(c). 『PQ 摻雜共基底高分子材料』的製程及記錄機制的分析：

第三種改善 PQ/PMMA 全像高分子記錄特性的方法，可以從變化單體分子的基團來著手。因為，曝光會激發 PQ 分子上的 quinoine 官能基形成活化分子，進而捕捉殘留的 MMA(methyl methacrylate)單體分子上的 vinyl 基團之電子，造成材料的折射率隨干涉條紋改變。因此，若單體分子上有愈多 vinyl 官能基，PQ 分子有更多的機會與官能基反應，或者是加入其他的官能基，作為 vinyl 官能基與 PQ 反應的催化劑，加速其 vinyl 與 PQ 的反應，都有可能使得反應速度加快，進而提高材料的敏感度。根據上述的想法，我們選擇另外兩種單體 Trimethylolpropane Triacrylate(TMPTA)與 Acrylic acid 2-Phenoxyethyl ester(PEA)，與 MMA 共同聚合形成共基底的高分子材料。TMPTA 與 PEA 分子結構如表 3 所示，若與 MMA 的分子結構比較，可得 TMPTA 具有三個 vinyl 基團，較 MMA 有更多的基團；PEA 則另外有一個苯環，會使得高分子結構較為鬆散，使得 PQ 分子更容易與 vinyl 基團反應，期望兩者可有效改進全像高分子的記錄能力。但實驗結果發現單純的此兩種單體無法有效聚合成高分子塊材，必須摻入部分的 MMA 來一起聚合形成共基底高分子材料，製程步驟如下：我們分別將 TMPTA 或 PEA 與 MMA 分子各以 8:2 的比例混合成 98.3 wt.% 的混合單體溶劑，也單獨調配 MMA 分子佔 98.3 wt.% 的純單體溶劑以資比較，然後再溶劑中分別加入 1 wt.% 之 AIBN 與 0.5 wt.% 的 PQ 分子，將此三種溶液在室溫下用超音波震盪器震盪一小時，讓 PQ 分子能快速溶解於容易中，再

利用孔隙大小為 $0.2\mu\text{m}$ 的過濾器將溶液過濾，除去不溶物或是雜質。將這些不同溶液同時放入 30 的恆溫箱中並以攪拌器攪拌，溶液會逐漸變得黏稠，代表溶液中的單體分子產生某種程度的聚合。最後，再將此黏稠溶液灌入自製的玻璃容器當中，放入 40 的烤箱中烘烤 48 小時，即可得厚度約 2mm 塊狀樣品。我們亦利用上述的實驗裝置進行材料的測性量測，多重記錄之實驗結果如圖 6 所示，而計算所得的動態範圍與敏感度整理如表 3 所示，從圖表中可以看到摻入 PEA 的樣品之敏感度及動態範圍改進效果最佳。

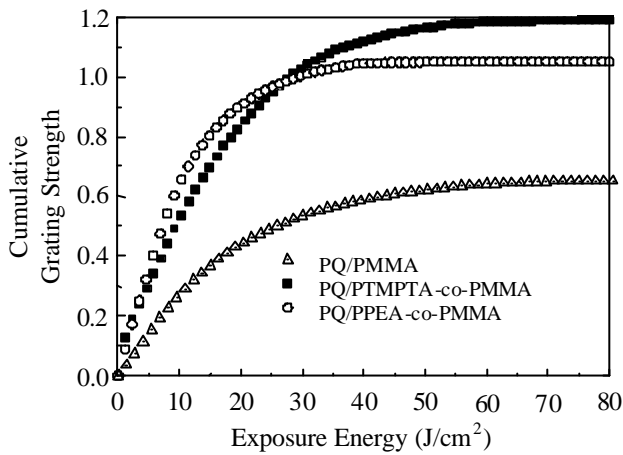


圖 5 不同樣品多重全像記錄之實驗結果

Chemical formula	Molecular structure	Doping concentration of PQ (wt%)	M#	Exposure energy constant (J/cm^2)	Sensitivity (cm^2/J)
MMA methyl methacrylate		0.5	0.62	20.0	0.03
TPMPTA trimethylolpropane-triacrylate		0.5	1.20	16.2	0.074
PEA acrylic acid 2-phenoxyethyl ester		0.5	1.06	10.6	0.1

表 3 不同單體分子的分子式，與其製程樣品的動態範圍及敏感度整理

三、計畫成果自評

本年度研究工作均按預定計畫進行，也都取得預定成果，相關結果也陸續整理成期刊及會議論文發表[1-15]。進一步的高分子材料全像記錄實驗與分析、應用整合的實驗設計與量測、系統整合規劃以及光資訊處理之應用等後續研究仍持續在進行中。

四、參考文獻

- [1] Yi-Nan Hsiao, Wha-Tzong Whang and Shiuan Huei Lin, "Effect of ZnMA on optical and holographic characteristics of doped PQ/PMMA photopolymer," Japanese J. of Appl. Phys., 44 (2), 914-919, 2005.
- [2] V. Marinova, S. H. Lin, and Ken Y. Hsu "Light-induced properties of ruthenium-doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals" J. Appl. Phys. **98**, 113527, 2005
- [3] Yi-Nan Hsiao, Wha-Tzong Whang Shiuan Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Fabrication and Characterization of Thick Znic Methyl Acrylate / PhenanthreneQuinone Codoped Poly(Methyl Methacrylate) Photopolymers for Volume Holographic Recording," submitted to Japanese J. of Appl. Phys., 2005.
- [4] 3. Jian-Shuen Fang, Juanhua Lin, Ken Y. Hsu, Shiuan Huei Lin, Han-Sheng Chuang, and Cheng-Tsai Yang, "Volume holographic technology for measuring 3D-fluid flow fielding micro-channel", to appear in J. Optical Memory & Neural Networks, 2006.
- [5] Shiuan Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Doped poly(methyl methacrylate) photopolymers for holographic data storage," submitted to J. of Non. Opt. Phys. and Mat., 2006.
- [6] Ken Y. Hsu, Vera Marinova and Shiuan Huei Lin, "Bi₁₂TiO₂₀:Ru Crystals for two-wavelength holographic recording", (**Invited paper**), Photorefractive Fiber and Crystal Devices: Materials, Optical Properties, and Applications X, San Diego, USA, 31 July-4 August, 2005.
- [7] Shiuan-Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Investigations on doped PQ:PMMA photopolymers for volume holographic recording", Photorefractive Fiber and Crystal Devices: Materials, Optical Properties, and Applications X, San Diego, USA, 31 July-4 August, 2005.
- [8] Ken Y. Hsu and Shiuan Huei Lin, "Photorefractive and photopolymer materials for volume holographic recording," (Invited) 5th International Symposium on Modern Optics and Its Applications (ISMOA 2005), Bandung, Indonesia, 15-20 August, 2005.
- [9] Vera Marinova, Shiuan Huei Lin and Ken Yuh Hsu, "Role of Ruthenium on Optical, Photoelectrical and Holographic Properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Crystals", Paper

- MPC-1, *Photorefractive Effects, Materials and Devices*, June 19-23, 2005, Sanya, China.
- [10] Shiuan Huei Lin, Vera Marinova and Ken Hsu, "Photochromic and photorefractive effect in Co-, V-doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals with multiple centers," International Conference on Photorefractive Effects, Materials, and Devices, June 17-21, 2003, Nice, France.
- [11] Vera Marinova, M. Gospodinov, Shiuan Huei Lin and Ken Yuh Hsu, "Crystal Growth and Optical Properties of Relaxor Ferroelectric $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$ Crystals Doped with Ru and Rh", Paper MPC-2, *Photorefractive Effects, Materials and Devices*, June 19-23, 2005, Sanya, China
- [12] Vera Marinova, Shiuan Huei Lin and Ken Yuh Hsu, "Light-induced and holographic properties of Fe, Mn and Fe+Mn doubly doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals", Paper MPC-4, *Photorefractive Effects, Materials and Devices*, June 19-23, 2005, Sanya, China.
- [13] 林俊華、蕭義男、林烜輝、許根玉, "9,10-Phenanthrenequinone 摻雜共基底感光高分子的體積全像特性研究", Paper PD-FR1-22, **Optics and Photonics Taiwan '05**, Tainan, Taiwan, Dec. 9-10, 2005.
- [14] 陳柏霖、蕭義男、林俊華、林烜輝、許根玉, "以 PQ 衍生物為光敏感劑的感光全像高分子材料製備與特性研究", Paper D-FR-VI 2-6, **Optics and Photonics Taiwan '05**, Tainan, Taiwan, Dec. 9-10, 2005.
- [15] 林俊華、蕭義男、林烜輝、許根玉, "摻雜 ZnMA 與 PQ 分子之 PMMA 的感光高分子塊材的製作與其全像記錄的特性量測", Paper D-SA-VI 4-5, **Optics and Photonics Taiwan '05**, Tainan, Taiwan, Dec. 9-10, 2005.