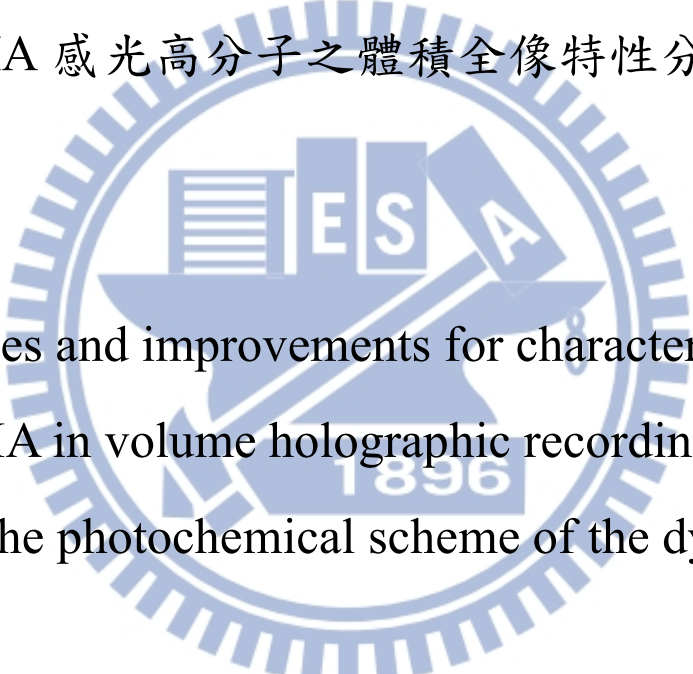


國立交通大學
光電工程學系

博士論文

PQ/PMMA 感光高分子之體積全像特性分析與改進

The background features a large, light blue watermark of the Tsinghua University logo. It is a circular emblem with a gear-like outer border. Inside the circle, there are stylized representations of a building and a book, with the letters 'ES' and 'A' integrated into the design. The year '1896' is visible at the bottom of the inner circle.

Analyses and improvements for characteristics of
PQ/PMMA in volume holographic recording based on
the photochemical scheme of the dye

研究生：林俊華

指導教授：許根玉 教授

林烜輝 教授

民國一〇二年七月

PQ/PMMA 感光高分子之體積全像特性分析與改進

**Analyses and improvements for characteristics of PQ/PMMA in
volume holographic recording based on the photochemical scheme of
the dye**

研究生：林俊華

Student： June-Hua Lin

指導教授：許根玉

Advisor： Ken-Yuh Hsu

林烜輝

Shiuan-Huei Lin

國立交通大學

電機資訊學院

光電工程學系

博士論文

A Dissertation

Submitted to the Institute of Electro-Optical Engineering

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Electro-Optical Engineering

February 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇二年七月

PQ/PMMA 感光高分子之體積全像特性分析與改進

研究生：林俊華

指導教授：許根玉 教授

林烜輝 教授

國立交通大學

光電工程學系 博士班

摘要

在本論文中，根據對於 PQ 光化學機制之了解，致力於改進 PQ/PMMA 的體積全像特性。一方面透過了解 PQ/PMMA 中的光致折射率變化來源與光化學產物，提出適當的方法改進其特性；另一方面，根據 PQ 的光激發行為，提出適當的模型來說明與模擬 PQ 光致化學變化之行為，並應用模型於體積全像的特性分析，以期能夠透過模型分析，進一步改進材料全像記錄特性，如敏感度、動態範圍與工作波長，延伸材料的應用性。

首先我們根據體積全像應用的材料要求，設計並製備出 PQ/PMMA 感光高分子材料，並以不同光學實驗探討其光學特性，包括吸收光譜說明材料的工作波長、平整度與光致收縮實驗說明材料可用於體積全像應用；並以體積全像多工儲存實驗，測量動態儲存範圍與敏感度；並根據

前人的研究，說明 PQ/PMMA 的光致折射率變化來源與提出 PQ 染料的光致激發模型，說明 PQ 染料在單波長曝光下的光致激發行為；根據模型結果，可設計光致吸收實驗測量 PQ 的材料參數，並說明 PQ/PMMA 的全像記錄特性。

前述光學實驗結果指出，可知 PQ/PMMA 為適用於體積全像應用之材料，但是其敏感度與動態範圍無法滿足前瞻性的應用，如光資訊儲存等；PQ/PMMA 中的光致折射率變化的來源主要是 PQ 與 MMA 的一對一光化學產物，因此我們提出加入具有更多反應官能基的單體，以期能夠改善 PQ/PMMA 的體積全像特性，並根據實驗結果提出改良製程，形成 PQ 摻雜共基底塊材；透過製程的改良，全面性地提升 PQ/PMMA 與 PQ 摻雜共基底塊材的體積全像特性；實驗結果指出此改進方向是正確而有效的。

根據 PQ 染料的光化學機制，我們提出利用雙波長全像記錄法在 PQ/PMMA 記錄體積全像，此記錄法的特性在於可透過開關短波長光源之曝照，決定資訊光的寫入，具有選擇性記錄與非破壞性讀取的特性，特別適合用於厚材料的體積全像記錄，減少材料動態儲存範圍的浪費。首先根據其機制，提出雙波長曝光模型，說明在短波長光源與長波長光源同時曝照時，PQ 的光致激發行為；根據模型，我們可設計雙波長光致吸收實驗測量材料對於不同光源的量子效率；然後根據模型與實驗說明，

在短波長均勻光源與長波長資訊光源的同時曝照下，PQ/PMMA 的體積全像記錄行為；模型與實驗結果指出要如何改進 PQ/PMMA 材料的體積全像特性，以及如何延伸此類材料的工作波長，有別於過去根據光化學產物為基礎的改進方法。



Analyses and improvements for characteristics of PQ/PMMA in volume holographic recording based on the photochemical scheme of the dye

Student: June-Hua Lin

Advisor: Dr. Ken-Yuh Hsu

Dr. Shiuan-Huei

Lin

Department of Photonics

Institute of Electro-Optical Engineering

National Chiao Tung University

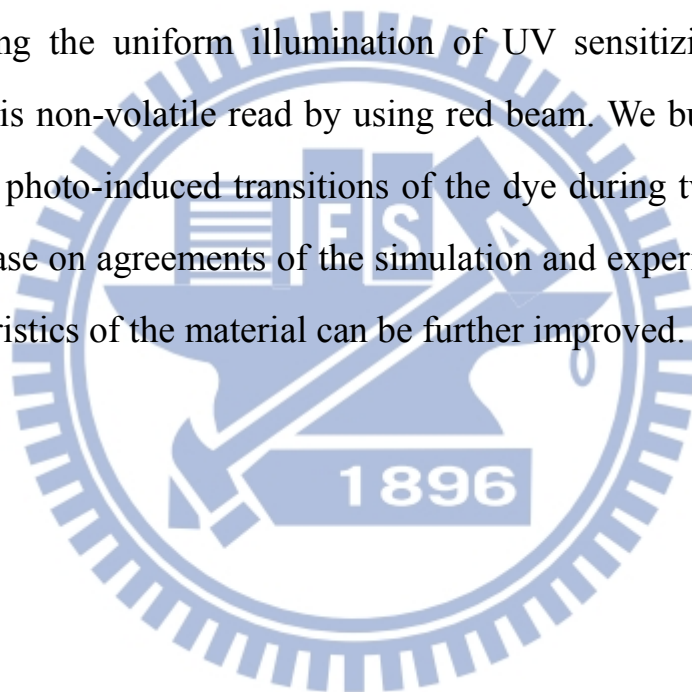
ABSTRACT

In this thesis, based on the photochemical scheme of PQ dye, we focus on the analyses and improvements of characteristics of Phenanthrenequinone-doped PMMA photopolymer in volume holographic recording. First of all, we elaborate the design strategy and preparation technique to fabricate a centimeter-scaled sample with low photo-induced shrinkage and high optical quality. The characteristics of the material in volume holographic recording are measured, such as dynamic range($M/\#$), sensitivity, and photo-induced shrinkage. The material is suitable for volume holographic applications.

Base on the photo-chemical scheme, there are two clues for improving the dynamic range and sensitivity of our material. One is that the photoproduct, one-to-one combination of PQ and MMA monomer, induces refractive index change of the material. By adding multi-functional groups into the material, the dynamic range and sensitivity are improved. It is also shown that the concentration of

multi-functional groups is increased by using the advanced fabrication procedure.

Based the light-induced excitations of PQ, we propose a four-leveled model to describe the holographic recording dynamics of the material. According to the model, we can extend the range of wavelengths of recording light and explore another way to enhance the performance of the material. Therefore, the two-wavelength holographic recording is developed and demonstrated. The information can be selectively recorded by controlling the uniform illumination of UV sensitizing beam. The information is non-volatile read by using red beam. We build a model to describe the photo-induced transitions of the dye during two-wavelength exposure. Base on agreements of the simulation and experimental results, the characteristics of the material can be further improved.



誌謝

能夠完成此篇論文，首先感謝許根玉老師與林烜輝老師在敝人就學期間，在研究上、實驗上、與生活上所給予的指導、建議與支持；最後成功取得博士學位，一窺學術殿堂的博大精深。

研究過程中，仰賴實驗室學長、同學、黃華宗老師與其實驗室同學的協助與幫忙，義男、柏霖、玉芳、政榮、亦嘉、宗哲、Vera、建舜、博宇、謹綱、啓新、信甫、翊安、仁崇、佑任等。

最後感謝顯秀與家人給予的經濟與心靈上的支持。



目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iv
誌謝.....	vi
目錄.....	vii
圖目錄.....	x
表目錄.....	xiii
符號說明(Synonyms).....	xiv
中英文對照表.....	xvi
第一章、緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.1.1 全像術與體積全像術原理簡介.....	2
1.2 體積全像應用之發展關鍵與要求.....	4
1.3 體積全像記錄材料.....	7
1.4 感光高分子與 PQ/PMMA 感光高分子簡介.....	7
1.5 章節內容介紹.....	9
第二章、PQ/PMMA 材料之製備與光化學反應機制探討.....	11
2.1 PQ/PMMA 之製備.....	11
2.2 PQ/PMMA 光學特性.....	14
2.2.1 吸收光譜.....	14
2.2.2 平整度與解析度測量.....	14
2.2.3 光致收縮測量.....	16
2.3 PQ/PMMA 之光化學反應機制.....	18

2.3.1	光致反應物.....	20
2.3.2	光化學動態模型.....	21
2.3.3	光致吸收變化模擬與實驗.....	22
2.3.4	全像記錄模擬與實驗.....	24
2.4	小結.....	26
第三章、PQ/PMMA 感光高分子之體積全像特性與改進.....		27
3.1	體積全像特性:動態範圍與敏感度.....	27
3.2	改進原理與構想.....	29
3.3	摻雜丙烯酸酯類共基底感光高分子.....	30
3.3.1	體積全像特性測量.....	33
3.4	製程改進.....	36
3.5	小結.....	39
第四章、PQ/PMMA 光高分子雙波長全像記錄特性分析.....		42
4.1	前言.....	42
4.2	雙波長全像記錄光化學機制.....	45
4.3	PQ 之雙波長曝光模型.....	46
4.3.1	速率方程式.....	47
4.4	記錄波長的選擇.....	49
4.5	光致吸收實驗.....	50
4.6	全像記錄模擬與實驗.....	53
4.6.1	非破壞性讀取測量.....	56
4.7	雙波長全像記錄最佳化之討論.....	57
4.8	小結.....	59

第五章、結論.....	60
參考文獻.....	61
簡歷.....	67



圖目錄

圖 1-1 全像的記錄與重建示意圖。	2
圖 1-2 厚光柵示意圖：(a)穿透式光柵；(b)反射式光柵。	4
圖 1-3(a)繞射效率與光柵振幅的關係；(b)繞射效率與入射角變化的關係。	4
圖 1-4 體積全像之應用示意圖：(a)體積全像記錄系統；(b)多頻道解調多工器。	6
圖 1-5 感光高分子系統分類圖。	8
圖 2-1 PQ/PMMA 感光高分子之成分化學結構式：(a)PQ;(b)MMA 單 體;(c)AIBN。	11
圖 2-2 MMA 之熱聚合反應方程式：(a) AIBN 熱裂解；(b)啟始反應，AIBN 與單 體 MMA 結合；(c)高分子長鏈形成反應；(d)終止反應。	13
圖 2-3 PQ/PMMA 樣品照片。	13
圖 2-4 2mm 厚的 PQ/PMMA 吸收光譜圖；550 nm 之前皆有吸收。	14
圖 2-5 (a)用於測量平整度之 Mach-Zender 干涉儀實驗架構圖；(b)實驗結果。	15
圖 2-6 (a)USAF 解析度圖；(b)全像記錄實驗架構；(c)重建影像與局部放大實驗 結果。	16
圖 2-7 90 度角度多工全像記錄實驗架構。	17
圖 2-8 收縮實驗模擬與測量結果。	18
圖 2-9 2mm 厚的 PQ/PMMA、PQ/MMA 溶液 3×10^{-10} M (mole/liter)，與 MMA 溶劑之吸收光譜圖比較。	19
圖 2-10 PQ 的光化學反應機制：(a)受光曝照時，電子雲分布的改變；(b)電子能 階模型。	20

圖 2-11 低溫製程之 PQ/PMMA 中的光化學產物的可能化學結構。	21
圖 2-12 PQ 受綠光曝照的四能階模型。	21
圖 2-13 514 nm 光致吸收變化之實驗結果與擬合曲線。	24
圖 2-14 電腦模擬結果：(a) $t = 0.5, 1, 與 4$ 分時的相位全像分布；(b)繞射效率動態曲線和實驗比較。	26
圖 3-1 PQ/PMMA 體積全像特性測試：(a)旋轉多工實驗架構；(b)PQ/PMMA 累加曝光強度與曝光能量的實驗結果。	29
圖 3-2 PQ/PMMA 質譜儀分析結果：(a)曝光前的 PQ/PMMA;(b)曝光後的 PQ/PMMA，PQ 與 MMA 的可能生成物，分子量為 308；	30
圖 3-3 丙烯酸單體分子之化學結構式：(a) Trimethylolpropane triacrylate; (b) 2-Phenoxyethyl acrylate。	31
圖 3-4 樣品照片圖：(a)PQ/Poly(TMPTA);(b)PQ/Poly(PEA)。	31
圖 3-5 樣品照片圖：(a) PQ/PMMA; (b) PQ/Poly-(TMPTA -co- MMA);(c) PQ/Poly-(PEA -co- MMA)。	32
圖 3-6 共基底感光高分子之熱重分析結果：(a)室溫加熱至 800 度 C 的重量變化；(b)低溫區的重量變化。	33
圖 3-7 共基底感光高分子之體積全像特性測試結果。	34
圖 3-8 共基底感光高分子質譜分析結果(a)PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)曝光前後之質譜圖;(b))PQ/Poly-(PEA-co-MMA)曝光前後之質譜圖。	35
圖 3-9 利用改進之二階段熱聚合成型的共基底感光高分子之質譜分析結果：(a) PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)；(b) PQ/Poly-(PEA-co-MMA)。	38
圖 3-10 改良製程的共基底感光高分子材料之體積全像多工儲存測試結果。	38

圖 4-1 雙波長全像記錄示意圖；(a)全像光學記錄架構圖；(b)材料內部的光化學反應示意圖。.....	43
圖 4-2 α -diketone 類分子之化學結構式：(a) biacetyl; (b)camphorquinone; (c)9,10-Phenanthrenequinone。.....	45
圖 4-3 可連續激發的介穩中間態能階示意圖。.....	46
圖 4-4 PQ 染料分子於雙波長全像記錄的四能階模型。.....	47
圖 4-5 PQ/PMMA 的 UV 光致吸收圖譜動態變化。.....	50
圖 4-6 光致吸收實驗架構。.....	52
圖 4-7 光致吸收實驗結果：(a)325 nm 光致吸收實驗結果；(b)647 nm 光致吸收實驗結果，右下角插圖為透光的光圖樣照片。.....	53
圖 4-8 電腦模擬結果：(a) $t = 20, 400, 800,$ 與 3000 分時的相位光柵分布；(b) 光強度比 I_{UV}/I_R 為 $0.3, 0.74, 1.18$ 的基本光柵繞射效率之動態曲線；量子效率 q_{UV0}, q_{UV2}, q_R 分別為 $1.68 \times 10^{-21}, 8.44 \times 10^{-23}, 4.19 \times 10^{-24}, k_{3P}=k_{BP}=1.1 \times 10^{-4}, N_{MMA}=1$ 。...55	55
圖 4-9 利用不同 325 nm 光強度的光束所記錄的繞射效率動態圖。.....	55
圖 4-10 影像全像實驗結果：(a)原始影像；(b)重建影像；(b)重建影像之中央區塊局部放大圖。.....	56
圖 4-11 非破壞性讀取測試。.....	57
圖 4-12 (a)最大全像振幅與光強度比之關係模擬；(b)到達最大全像振幅所需的時間和光強度之間的關係。.....	57

表目錄

表 1-1 體積全像記錄材料之特性參數要求。	7
表 1-2 PQ/PMMA 與部分商業化有機全像材料之特性比較。	9
表 3-1 共基底感光高分子之動態範圍、特性曝光常數與敏感度	34
表 3-2 改良製程之共基底感光高分子之動態範圍、曝光特性常數與敏感度。	39
表 3-3 各種改進 PQ/PMMA 感光高分子之效能增進比較。	41
表 4-1 繞射效率到達最大值之所需時間與到達最大值的 1%之所需時間。	56



符號說明(Synonyms)

f	透鏡焦距。
Δn_{max}	最大折射率變化。
$\alpha_{x,y,z}$	x,y,z 方向的收縮係數。
$f(x,y)$	輸入光場。
$g(x,y)$	輸出光場。
A_1	用於曲線擬合的係數
A_2	用於曲線擬合的係數
B_1	用於曲線擬合的係數
B_2	用於曲線擬合的係數
α	吸收係數。
d	材料厚度。
D	吸收度；光密度值。
η	繞射效率。
h	普朗克(Planck)常數
θ	光源入射材料的角度。
θ_{in}	光源入射材料的折射角。
$M/\#$	動態範圍評估參數。
M	儲存之全像張數。
I	光強度。
I_0	光干涉圖樣的峰值光強度。
I_R	紅光的光強度。
I_P	偵測光的光強度。
I_G	綠光的光強度。
I_{UV}	紫光的光強度。
Λ	全像光柵週期。
λ	光波長。
$\Delta\lambda$	波長偏移量。
$\Delta\lambda_B$	布拉格失配波長。
$\Delta\theta$	角度偏移量。
$\Delta\theta_B$	布拉格失配角。
S_0	基態。
S_1	單重態的激發態。
T_1	三重態的第一能階。
T_n	三重態的激發態能階。
n_0	折射率。
n_1	基本光柵振幅。
n_2	二階光柵振幅。
$\Delta n(x,t)$	光柵空間分布。
N_0	染料分子於基態之分佈密度。
N_1	染料分子於單重態激發態之分佈密度。
N_2	染料分子於三重態第一能階之分佈密度。

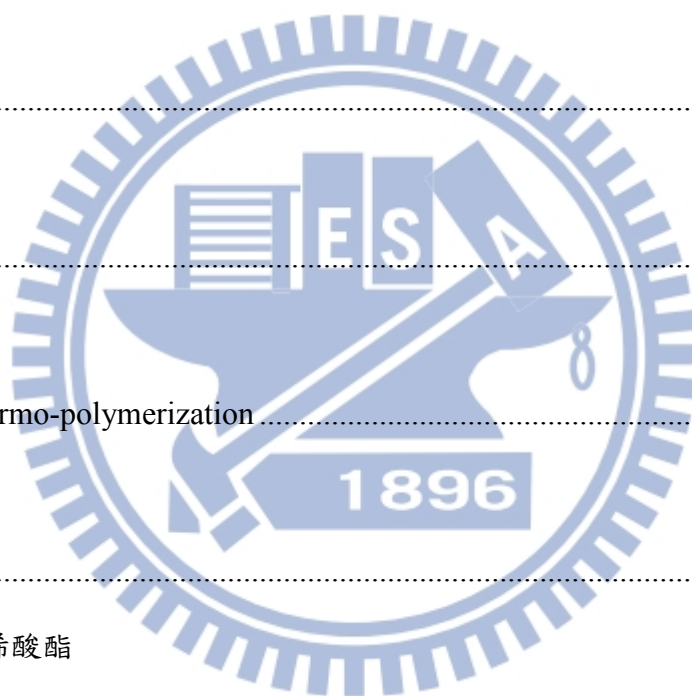
N_3	染料分子受寫入光躍遷至三重態高能階之分佈密度。
N_B	染料分子受致敏光躍遷至三重態之漂白態之分佈密度。
N_P	光致化學產物之分佈密度。
k_{2P}	三重態 T_1 至光化學產物的結合率。
k_{3P}	三重態高能階至光化學產物的結合率。
k_{BP}	漂白態至光化學產物的結合率。
N_{MMA}	MMA 的濃度。
m_1	調變深度(depth of modulation)。
q_R	第一三重態分子對於紅光之量子效率。
q_{UV0}	單重態基態分子對於紫光之量子效率。
q_{UV2}	第一三重態分子對於紫光之量子效率。
q_{G0}	單重態基態分子對於綠光之量子效率。
q_{G2}	第一三重態分子對於綠光之量子效率。
σ_{UV}	材料對紫光的截面。
σ_G	材料對綠光的截面。
σ_R	材料對紅光的截面。
ρ_R	紅光光子通量密度。
ρ_{UV}	紫光光子通量密度。
ρ_G	綠光光子通量密度。
τ_{ij}	四能階模型中，由 i 能階衰變至 j 能階之半衰期。
τ	四能階模型中，由 T_1 能階衰變至 S_0 能階之半衰期。



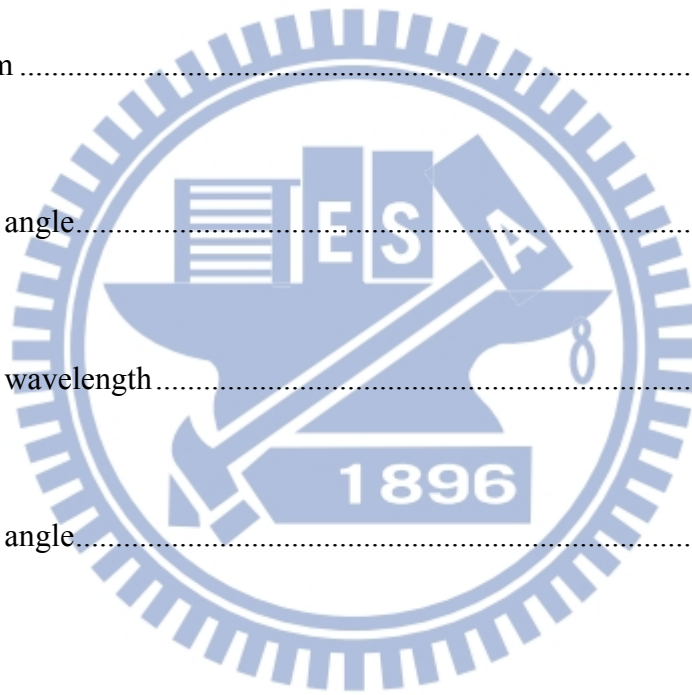
中英文對照表

2,2-azio-bis-isobutyrolnitrile	
AIBN	11
C=O 官能基	
Carbonyl group	44
Compact Disc	
CD	1
DWDM	
Dense Wavelength Division Multiplexing	5
Irgacure	
光引發劑	44
M/#	
動態範圍	27
MMA 之熱聚合	
Thermo-polymerization of MMA	13
PQ/PMMA	
固體塊材	13
菲醌參雜聚甲基丙烯酸甲酯	11
PQ/PMMA 吸收光譜圖	
	14
PQ1	
1-isopropyl-7-methyl-9,10-phenanthrenequinone	40
PQ2	
2-nitrophenanthrenequinone	40
UV-3600	

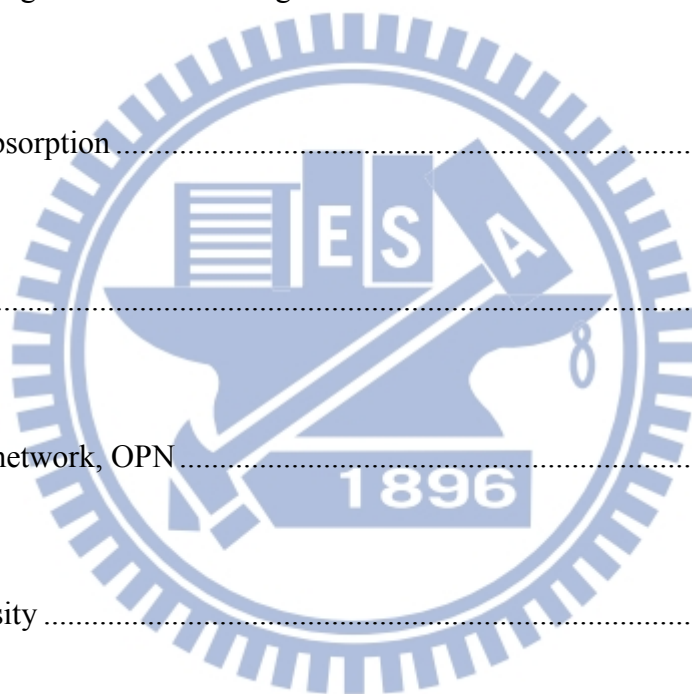
UV-3600 光譜儀	14
UV 光致吸收圖譜	
UV-induced spectra	50
α 雙酮	
α -diketone	44
α 雙酮分子	
Molecules with α -diketone group	45
乙烯基	
Vinyl group	20, 31
丁二酮	
Biacetyl	44
二階段熱聚合成型	
Two-stepped thermo-polymerization	11
三重態	
Triplet state	20, 44
三煙甲基丙烷三丙烯酸酯	
Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA	31
干涉儀	
Interferometer	15
介穩中間態能階	
Meta-stable levels	44
分布密度	
Population density	45
分佈密度	



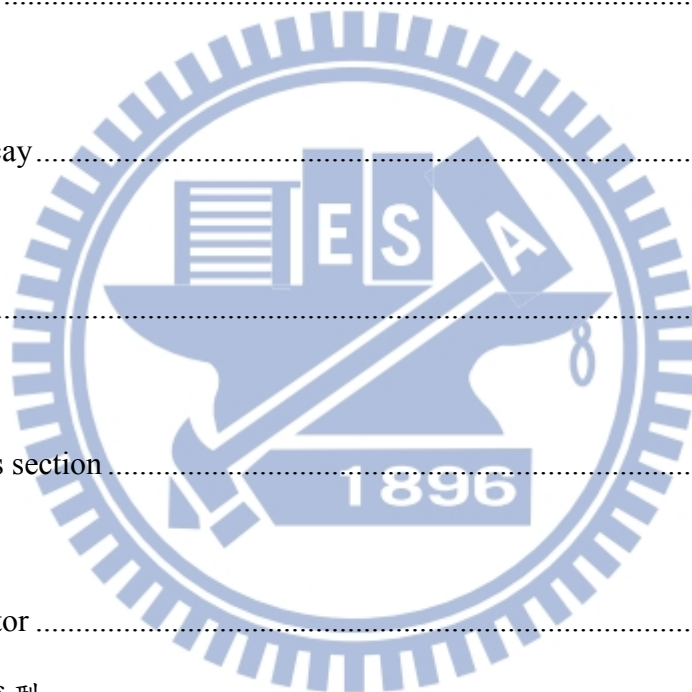
population density.....	50
丙烯酸 2-苯氧基乙基酯	
2-Phenoxyethyl acrylate.....	31
半衰期	
Lifetime.....	44
可連續激發的介穩中間態能階	
cascade-excited metastable intermediate levels.....	44
四能階系統	
Four level system.....	44
布拉格失配角	
Bragg mismatch angle.....	3
布拉格失配波長	
Bragg mismatch wavelength.....	3
布拉格失配量	
Bragg mismatch angle.....	3
平整度	
Flatness.....	14
本質吸收	
Intrinsic absorption.....	50
光化學反應機制	
Photochemical scheme of PQ/PMMA.....	18
光化學動態模型	
Model of Photochemical dynamics.....	21
光加入與分離器	



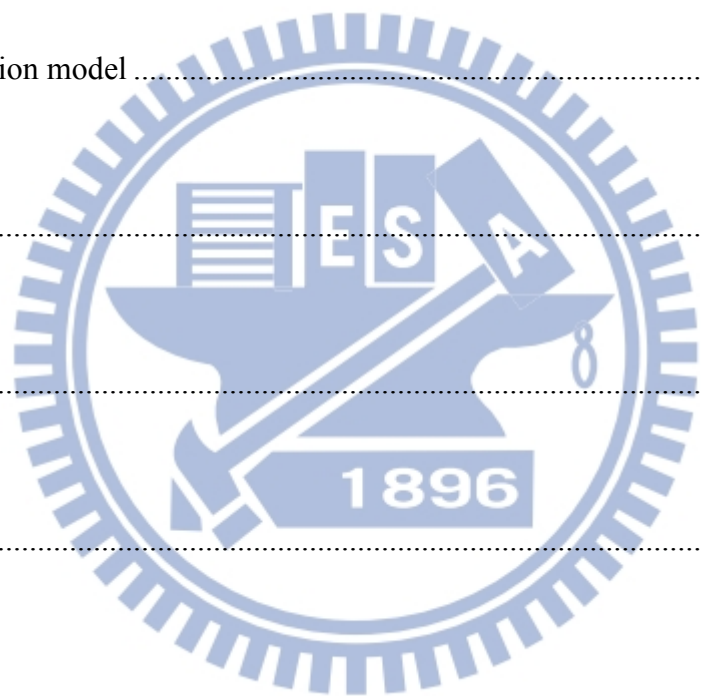
Optical Add/Drop multiplexer, OADM	42
光折變晶體	
Photorefractive crystal	7
光柵強度	
Grating strength.....	3, 5
光致收縮	
Light-induced shrinkage	6, 8, 9, 10
Measurement of light-induced shrinkage.....	16
光致吸收	
Light-induced absorption.....	49
光強度比	
Intensity ratio	54
光通訊被動元件	
Optical passive network, OPN.....	42
光通量密度	
Photon flux density	21, 46
光塞取多工器	
Optical Add/Drop Multiplexer.....	5
光聚合系統	
Photopolymerizable systems.....	8
光學平整度	
Optical flatness.....	6
全像術	
Holography.....	2, 9



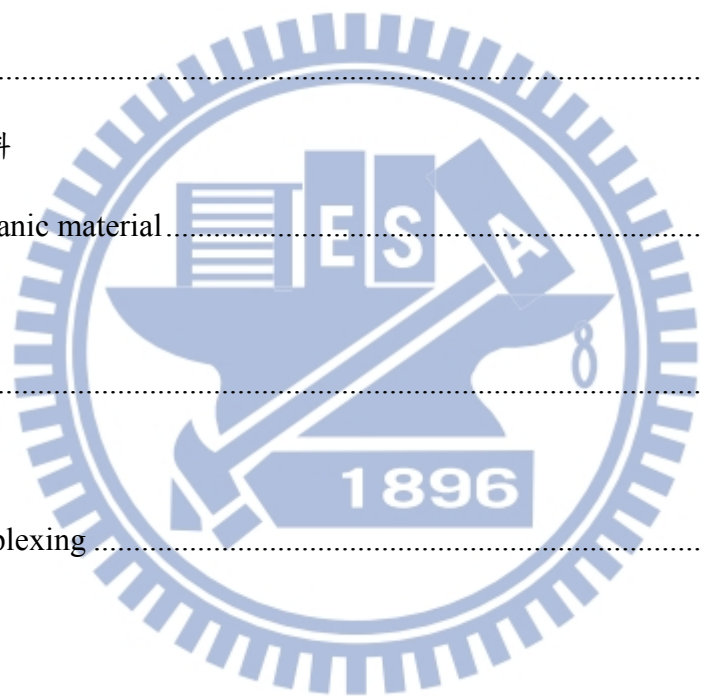
共基底	
Copolymer.....	10
再結晶	
Recrystallization.....	11
同軸全像	
ON-axis holography.....	2
有機金屬	
Organometallics	40
自發衰變	
Spontaneous decay.....	22
吸收度	
Absorbance.....	51
吸收截面	
Absorption cross section.....	21, 47
抓電子基	
Hydrogen attractor	19
改良二階段熱聚合成型	
Advanced two-stepped thermo-polymerization.....	36
材料保質期	
Shelf-life time	6, 7
系間轉換	
Intersystem crossing.....	45
Intersystem crossing,ISC	19
呋唑	



Carbazole	44
物體光波	
Object wave.....	2, 5
空間調制器	
Spatial light modulator.....	5
空間調製器	
Spatial light modulator.....	5
非局部擴散	
Non-local diffusion model	25
厚全像	
Thick hologram	2
泵率	
pumping rate	49
致敏光源	
Gating light	43
重建	
Reconstruction	2
氦氖雷射	
He-Ne laser	15
特高解析視訊	
Ultrahigh definition video.....	1
破壞性讀取	
Non-volatile readout	43
窄頻濾波器	



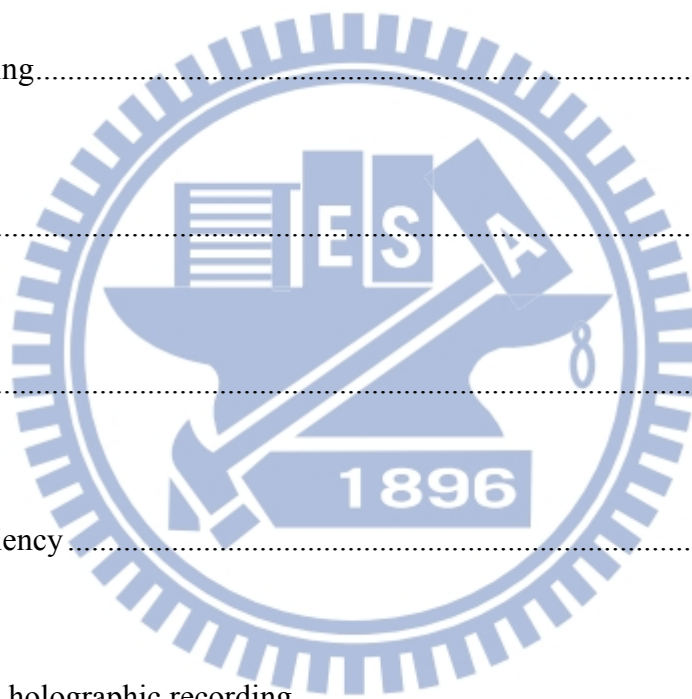
Narrow band filter.....	4, 5
記錄	
Recording.....	2
高密度波長劃分多工	
DWDM, Dense Wavelength Division Multiplexing.....	1
動態範圍	
Dynamic range.....	27
參考光	
Reference wave.....	2, 3, 5
商業化有機全像材料	
Commercial organic material.....	9
敏感度	
Sensitivity.....	8, 27, 28
旋轉多工	
Peritropic multiplexing.....	10
氬離子雷射	
Krypton laser.....	50
累加光柵強度	
Cumulative grating strength.....	27
莫爾濃度	
Molar concentration.....	40
速率方程式	
Rate equations.....	47
單重態	



Singlet state	45
插入損失	
Insert loss	5
無光放射轉換	
radiationless transition	45
焦距	
Focal length.....	5
硝基	
Nitro	40
菲醌	
9,10-Phenanthrenequinone.....	8
菲醌摻雜共基底高分子	
PQ-doped copolymer	32
虛像	
Virtual image.....	2
量子效率	
Quantum yield.....	46
系間轉換的量子效率.....	47
感光高分子	
Photopolymer	7
暗增強	
Dark enhancement.....	20
解析度	
Resolution	15, 18

解調多工器	
Demultiplexer.....	42
資訊光學	
Information optics	2
電子軌域分布圖	
Electron cloud of PQ.....	19
寡聚體	
Oligomer	20
對烴基苯甲醚	
MeHQ.....	11
漂白態	
Bleached state	46
熔點	
Melting point.....	32
網際網路	
Internet	1
聚甲基丙烯酸甲酯	
Poly Methyl Methacrylate.....	8
聚合氰丙烯酸酯	
Poly cyanoacrylate	44
數值孔徑	
Numerical aperture.....	1
樟腦	
Camphorquinone.....	44

熱重分析	
Thermal gravity analyses	32
質譜圖	
Mass spectra	29
Mass spectra of PQ/PMMA	30
激發單重態	
Excited singlet state	19
選擇性記錄	
Selective recording	43
環境	
Ambient	39
薄全像	
Thin hologram	2
繞射效率	
Diffraction efficiency	3, 4, 7, 8
雙波長全像記錄	
Two-wavelength holographic recording	42
雙波長曝光模型	
Four level system model	46
Four level system model of PQ/PMMA	47
雙影像	
Twin images	2
離軸全像	
Off-axis holography	2



體積全像記錄系統

Holographic data storage system 6

體積全像術

Volume holography 1, 2, 3, 4

體積全像濾波元件

Volume holographic filter 2



第一章、緒論

1.1 前言

從 2000 年網際網路 (Internet) 的蓬勃發展[1]，新的資訊交換管道就此展開，世界各角落的資訊可透過網際網路，輕易地散播至全世界，資訊的流量也以等比級數不斷成長[2]；因此，消費者對於資訊的內容量與品質之要求與日俱增。為了快速便利的散播與接收大量資訊，資訊傳播方法與儲存方式也不間斷演進[3]。在光學儲存方面，從 1983 年飛利浦與新力公司的開發的 0.65 GB 之 CD(Compact Disc)，1990 年代的 4.7 GB 之 DVD(Digital Video Disc)，至現今的 25 GB 之藍光光碟片(Blue-ray Disc)，增加約 50 倍的容量；光學存取系統的光源由紅光雷射進展至 405 nm 藍光雷射，讀取頭的數值孔徑(Numerical aperture)也由 0.65 增加至 0.85，但卻始終受限於繞射極限[4, 5]；因為機械馬達的轉速限制，讀取資訊的速度遠遠不如其他介面，如 SATA3、USB 3.0、Thunderbolt® 等，更無法與磁碟儲存裝置的容量(> 1 TB)與讀取速度(>300 MB/s)匹配[6, 7]；近來日本更規劃 4K 特高解析視訊 (Ultrahigh definition video) [8]，儲存與資料傳輸方法勢必須有更進一步的突破。另一方面，使用者勤於交換質量並俱的資訊，對於網路頻寬也愈來愈要求，如 Youtube® 影音網站、Google® 雲端應用，在大量使用者存取的環境下，骨幹網路的速度也必須隨之升級，最早的商用光纖系統在 1980 年上市，傳輸速度為 45 Mb/s，至高密度波長劃分多工(DWDM, Dense Wavelength Division Multiplexing)的開發成功，傳輸速度也提升至 14 Tb/s[9-13]，為了更進一步提升資料頻寬，如何在有限的頻帶中，增加更多頻道，得以在一條光纖網路中，傳輸更多資訊；在這之中，窄頻($\Delta\lambda < 0.8 \text{ nm}$)濾波元件在整個骨幹網路中扮演關鍵的腳色[14]；透過窄頻元件，在相同寬度的頻帶中，可加入或取出更多頻道的資訊。

體積全像術(Volume holography)已經被證明是上述兩大難題的解決方案之一

[15-24]；利用體積全像術儲存資料，逐點掃描存取的二維儲存結構將演變至三維體積存取，大幅提升單位面積的儲存密度；頁面式存取使得存取速度在相同的機械架構下，增加 10^6 倍(以每頁 1000×1000 資料點為例)；而利用體積全像術，增加體積全像濾波元件的厚度，就可以製作帶寬更窄的濾波元件，可在同一條光纖中加入更多頻道，增加傳輸速度。

1.1.1 全像術與體積全像術原理簡介

全像術，從指利用感光材料記錄兩道同調光波的干涉光場，然後利用與記錄(Recording)時的相同條件之一道光波照射材料，便可重建(Reconstruction)出另一道光波的資訊，如圖 1-1 所示；經由物體表面散射的光波稱為物體光波，另一道光波稱為參考光波；在記錄時，在底片上干涉記錄；重建時則只需利用參考光照射底片，就可重建出與原物體相同之虛像；此技術最早由 Dennis Gabor 所提出；1961 年雷射發明後，Y. N. Denisyuk 用同調光實現反射式全像記錄與重建，Leith 與 Upatneiks 的離軸全像消除同軸全像的雙影像干擾[25-27]，開啟全像與資訊光學的應用領域。

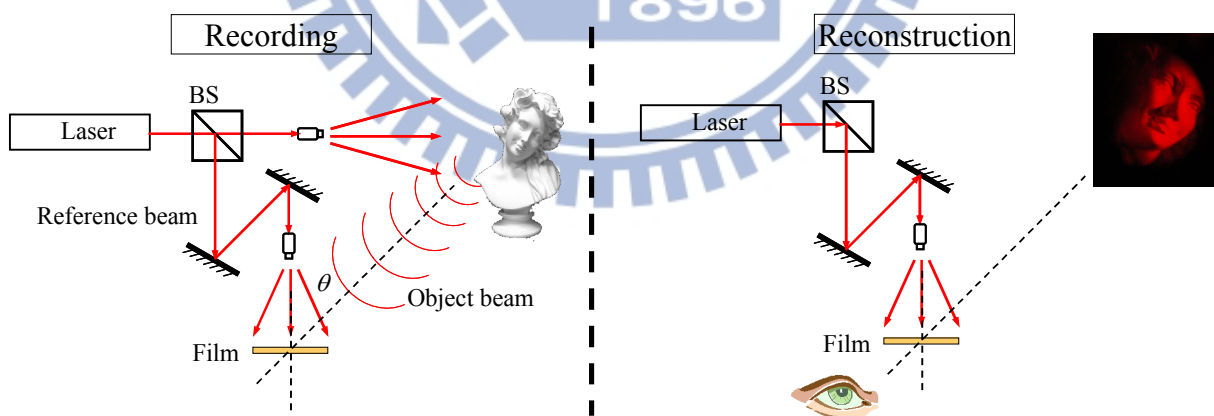


圖 1-1 全像的記錄與重建示意圖。

全像可分為薄全像與厚全像，根據記錄材料的厚度、光波波長、感光材料折射率與兩道光波的夾角，可寫出依判斷薄全像與厚全像的 Q 因子[28]：

$$Q = 8\pi \frac{nd}{\lambda} \sin^2(\theta), \quad (1.1)$$

只要 Q 大於 10，此全像便可稱為厚全像；厚全像的特點在於重建全像時，嚴格要求重建光波的條件與記錄時的參考光波相同，如入射角度、波長與波前等，與參考光波之條件偏離過多時，便無法重建已經記錄在材料中的資訊；若材料尚未飽和，對於使用者來說，相當於尚未記錄全像的材料，可再進行全像記錄；1969 年，Kogelnik 提出耦合波理論，解釋厚全像的繞射光強度隨著讀取光角度不同而變化[29]，如圖 1-2(a)所示，材料的折射率成諧波分布，其分佈有一空間週期 Λ ，材料厚度為 d ，滿足厚光柵之條件；讀取光由原來的記錄角度 θ 入射，會在原來另一道記錄光的方向上出現繞射光，繞射光強度與讀取光強度的比例為繞射效率 η ：

$$\eta = \sin^2\left(\frac{n_1 \pi d}{\lambda \cos \theta_m}\right), \quad (1.2)$$

其中 λ 為偵測光波長， θ_m 為偵測光在材料內部的入射角，與 θ 之關係可用 Snell's Law 求之， n_1 為相位光柵的振幅；繞射效率對於光柵振幅之模擬結果如圖 1-3 (a)所示，模擬參數：波長為 514 nm，厚度為 2 mm， θ_m 為 15° ；當光柵振幅的調變範圍很大時，也就是材料照光後的折射率變化大，繞射效率為一正弦平方之分布，當分布週期有數個的時候，可說材料之動態範圍(dynamic range)很大；而使用體積全像術儲存多張資訊，我們希望每張資訊繞射效率最大但又不會浪費動態範圍，所以最小光柵強度(Grating strength)應為 $7.9 \times 10^{-5}(\lambda \cos \theta_m / \pi d)$ ；當讀取光入射角改變的時候，布拉格失配量(Bragg mismatch)增加，繞射效率隨著失配量變化為

$$\eta = \left(\frac{n_1 k d}{2 \cos \theta_m}\right)^2 \text{sinc}^2\left(\frac{2d \sin \theta_m}{\lambda} \Delta \theta\right), \Delta \theta_B = \frac{\lambda}{2d \sin \theta_m} \quad (1.3)$$

因此，當 sinc 函數等於零， $\Delta \theta_B$ 就是布拉格失配角(Bragg mismatch angle)，也就是讀取角度偏移量至 $\Delta \theta_B$ ，繞射效率就為零，在此模擬中，布拉格失配角為 0.028 度，非常的小；此偏移量亦隨著材料的厚度增加而減小，代表材料對於角度的偏移越敏感，因此可以在同一位置上記錄更多全像資訊。而在波長多工系統中，布拉格失配波長最敏感

的則是反射式全像光柵，如圖 1-2(b)所示，當入射光為正向入射時，其布拉格失配波長為[30]

$$\Delta\lambda_B = \frac{\lambda^2}{2d}, \quad (1.4)$$

若波長為 1550 nm，要達到 0.2 nm 的窄頻濾波器，只需要 6 mm 厚度，

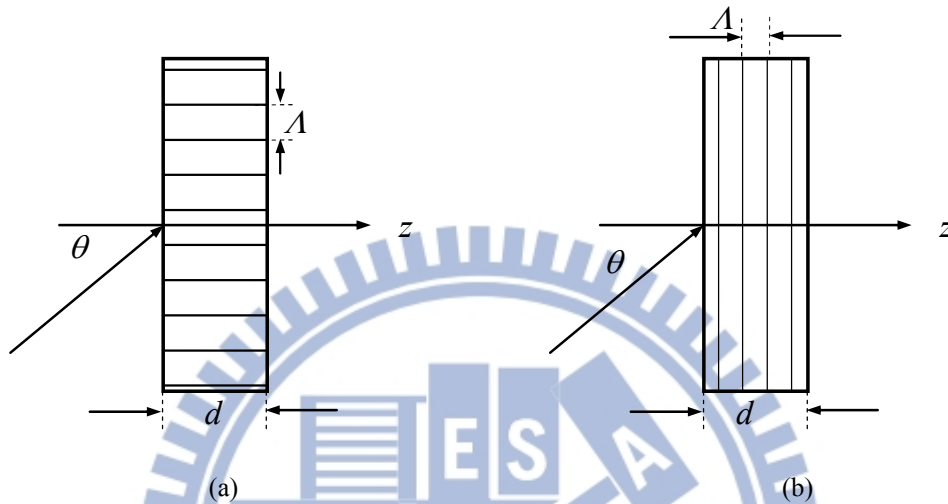


圖 1-2 厚光柵示意圖：(a)穿透式光柵；(b)反射式光柵。

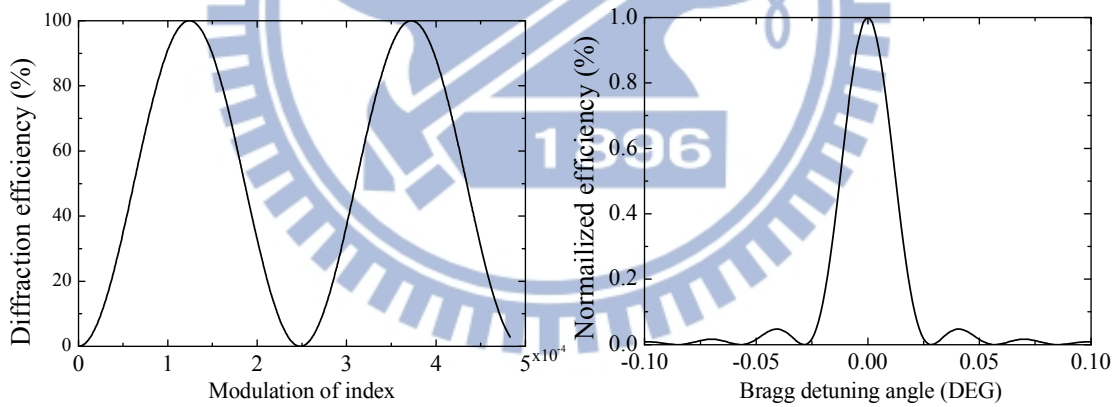


圖 1-3(a)繞射效率與光柵振幅的關係；(b)繞射效率與入射角變化的關係。

從體積全像術的原理分析，我們可以利用不同入射角或波長相異的參考光，與物體光干涉，在厚材料的同一個位置上記錄多張全像；因此應用體積全像術，透過適當的多工安排，可以在同樣體積的材料中記錄更多資訊，增加資訊容量；或整合更多的全像繞射元件於單一元件上。

1.2 體積全像應用之發展關鍵與要求

要發展體積全像的應用，需要整合多種元件；體積全像儲存系統是體積全像應用

中要求最為嚴苛的應用，如圖 1-4(a)為體積全像儲存系統示意圖，物體光波經由空間調製器後，形成攜帶圖樣或數位資訊的物體光波，與不同角度或不同波長的光干涉記錄，當重建時，我們只要改變參考光的入射角度或波長，便可讀取出不同的資訊；如要建構實用的體積全像儲存系統，其容量至少每張直徑 12 cm 的碟片要為 1000 GB，因此資料密度為 $70.74 \text{ Gbits}\cdot\text{cm}^{-2}$ ；若所使用的記錄光波長為 532 nm、500 mW 的雷射光源，經過光學系統後每道光只剩 50 mW，假設在系統中使用的，空間調製器的解析度為 1000×1000 ，畫素大小為 $4 \mu\text{m}\times 4 \mu\text{m}$ ，存取速度為 1 Gbps，因此每張 10^6 bits 的全像記錄時間為 10^{-3} 秒；系統中使用的透鏡之焦距(Focal length)為 1 cm，富式平面上的光點半徑為 0.133 cm，對應的富式全像的面積為 0.056 cm^2 ，要讓偵測繞射光圖樣的影像偵測元件，如電荷耦合元件(Charge couple device, CCD)元件上之單一畫素產生位元 1 的最低每秒光子數為 10000，CCD 的每個畫素大小亦為 $4 \mu\text{m}\times 4 \mu\text{m}$ ，每張全像的讀取時間為 0.001 秒，可計算出每一畫素上所需最低之光強度，也就是最低繞射光強度為 $0.023 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ；因此每張全像最低繞射效率必須為 0.0000258，將此最低繞射效率代入 Eq. (1.2)，由於繞射效率很低，可近似後求得對應的光柵強度為 0.0051；要達到相同的資料密度，也就是在碟片的同一位置上要記錄 3961 張全像；動態範圍定義為同一位置上的全像數目與單張全像所需的折射率變化之乘積，因此對應的動態範圍為 20.2；敏感度定義為每單位曝光能量所能得到的光柵強度，敏感度至少要為 $22 \text{ cm}^2\cdot\text{J}^{-1}$ 。

圖 1-4(b)為多頻道解調多工器示意圖；此類光被動元件在 DWDM 中非常重要，而要滿足的需求，在同一條光纖中傳輸 40 甚至 160 個頻道的資訊，所需要的窄頻濾波器的頻寬為 0.8 nm 至 0.2 nm(40 Gbps ~ 160 Gbps)；以體積全像法製作濾波器的優點在於技術成熟與插入損失低[31-35]；以 90 度角度多工製作頻寬為 0.2 nm 的光塞取多工器(Optical Add/Drop Multiplexer)，每個頻道所需要的材料厚度要 8.50 mm，然後利用位移

多工，可在一塊材料上，製作多個頻道的濾波器；全像濾波元件亦可用於檢測系統，如生醫檢測系統中，需設計近紅外光的繞射元件[36-39]。

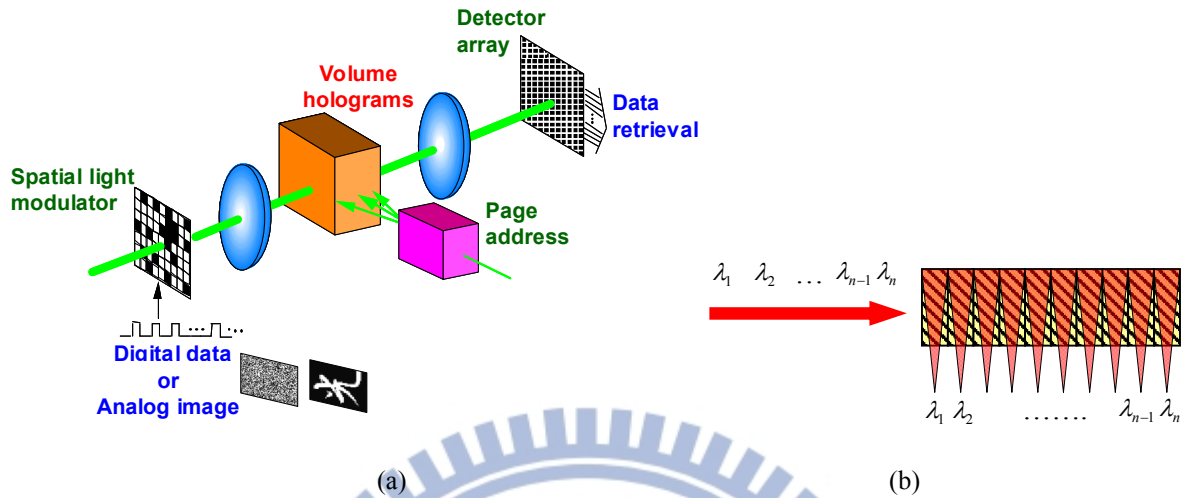


圖 1-4 體積全像之應用示意圖：(a)體積全像記錄系統；(b)多頻道解調多工器。

隨著科技的進步，各種光電元件的效能都有明顯的成長，高解析度的空間調制器，足夠敏感的 CCD，反應時間短、解析度高的機電系統，更高功率與同調長度長的雷射等；這些元件都足夠支持實現體積全像的應用，然而儲存材料的進步速度不如光機電元件來的快速；對於體積全像的應用，其對材料的要求諸如高動態範圍、高光敏感度、低光致收縮(Shrinkage)、良好光學平整度、低散射、熱膨脹係數小、容易大量製造，材料保質期(shelf-life time)長都是一個良好體積全像應用材料的必要條件；因此我們可以整理如表 1-1 的參數[23, 40]，說明體積全像應用的材料要求，針對不同的應用，要求也會略有不同，如全像繞射元件，則不需要較高敏感度的要求，但是卻期望能有接近 100% 的繞射效率，減少訊號強度損耗。

厚度	> 0.5 mm
光學平整度	< 半波長
敏感度	$20 \text{ cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$
動態範圍	$M/\# > 5.0$
光致收縮率	< 0.05% (0.5 mm 材料)
散射	$< 10^{-5} \text{ srad}^{-1}$
感光波長	視應用而定

材料保質期	> 10 年
-------	--------

表 1-1 體積全像記錄材料之特性參數要求。

1.3 體積全像記錄材料

因此關鍵在於是否有適當的材料可讓我們進行體積全像記錄；要記錄相位資訊需要光致折射率變化的材料；主要的體積全像材料有光折變晶體(Photorefractive crystal)與感光高分子(Photopolymer)；光折變晶體的優點在於較高的光學品質，較低的散射效應，熱膨脹係數小等，最近則是開發出高敏感度的光折變晶體[41]，適用於光電檢測，但是繞射效率卻不如感光高分子材料，且讀取全像時，讀取光會將資訊抹除，雖然透過雙摻雜晶體與雙波長全像曝光法，可得非破壞性讀取的全像，但是繞射效率不若在記錄時高，不易設計高繞射效率的全像[42, 43]；另外光折變晶體的製作過程中，磊晶時間相當長，也使得研究者需要較長的時間嘗試改變摻雜物，改進材料特性。

而感光高分子材料的優點在於高光致折射率變化、容易製備、可塑性高、容易改變組成以符合不同的應用[44]；或製作成不同形狀的材料以符合不同系統的需求；雖然有較高的散射效應，熱膨脹係數較大，但尚在可容忍範圍內，因此應用感光高分子於體積全像的研究相當的多，並且根據不同的應用也開發不盡相同的材料以符合需求，因此我們選擇感光高分子材料作為研究主題材料，探討其在體積全像的特性與應用性。

1.4 感光高分子與 PQ/PMMA 感光高分子簡介

根據體積全像多工原理，全像厚光柵的布拉格條件嚴謹，可在材料同一位置上多工記錄資訊；因此在體積全像之應用中，所需的記錄材料至少要有數公釐厚，並具有較高的光致折射率變化，並且在曝光過程中，材料的尺寸不會改變，使得記錄的體積全像之布拉格條件穩定，容易重建出所儲存的資訊。本節將回顧感光高分子材料，並從中選擇符合上述要求的材料，作為主要研究材料。

1969 年，感光高分子材料首次應用於記錄全像，爾後陸續發展有各種不同類型之

記錄材料[45, 46]；圖 1-5 是感光高分子系統材料分類圖[44]；如 DuPont 公司生產的 HRF-150®，屬於光聚合系統(Photopolymerizable systems)，具有高的敏感度($S > 10 \text{ cm}^2/\text{mJ}$)與高折射率調變等特性，然而光致聚合高分子在曝光後，材料收縮比例大，因此材料厚度限制於 $500 \mu\text{m}$ 以下，光交鍊系統(Photocrosslinkable systems)與其他系統(other systems)都有類似的特性，光致收縮效應限制體積全像的應用，或必須利用光機電系統補償布拉格失配，以期還原原始記錄資訊；1997 年後，便有許多研究工作戮力於減少低光致收縮之記錄材料並兼顧敏感度，或利用光機電系統補償材料的光致收縮引發的布拉格失配[47-51]；在體積全像儲存方面，Akonia® (InPhase®)、Aprilis®、Optware® 等公司，皆是利用此兩種方式發展出相關的光儲存產品[52-54]。而在摻雜高分子系統與其他系統中，染料摻雜高分子是少數能夠製作成數公釐厚、可供全像記錄的感光高分子材料。

1978 年，A. Bloom 等人將一系列對光敏感的染料分子摻雜至未飽和的 polyester，製作出 2 mm 厚的染料摻雜高分子塊材，曝照 $240 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的曝光能量可得 70% 繞射效率之全像片[55]；這種感光高分子的基材並不參與光化學反應，使得基材的體積不因為曝光而產生改變，光致收縮很低；此種原則引發我們在參雜系統中選擇菲醌(9,10-Phenanthrenequinone, PQ)參雜聚甲基丙烯酸甲酯(Poly Methyl MethAcrylate, PMMA)，簡稱 PQ/PMMA 感光高分子作為研究方向[56-58]。

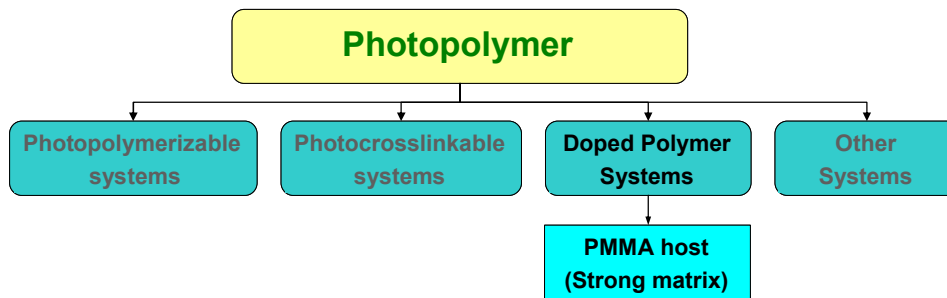


圖 1-5 感光高分子系統分類圖。

首先我們將自行製作的 PQ/PMMA 樣品特性列出，並與其他商用有機體積全像一次寫入性之全像底片材料做一比較，如表 1-2 所示，可發現 PQ/PMMA 的優勢在於出色的低光致收縮，可製作較厚的材料，適合應用於體積全像[59-61]；其原因在於自行製作之 PQ/PMMA 受光曝照時，PQ 會和殘存於塊材中的單體甲基丙烯酸甲酯(Methyl MethAcrylate, MMA)，產生不可逆的光致折射率變化，變化量正比於曝光能量；若光場分布為兩道光干涉形成的干涉條紋，折射率變化就會正比於光場分布，產生相位全像；其相位變化的主要來源為 PQ 與 MMA 分子的一對一結合，又由於 PMMA 是強壯的基底塊材，基材本身也不參與光致化學反應，因此材料體積不易改變，在曝光後的體積收縮很小，收縮係數小於 10^{-5} ，非常適合用於體積全像之應用；之後的實驗結果也會進一步說明光學特性與光化學反應機制[62, 63]。

Material	Thickness (mm)	M/#	Sensitivity ($\text{cm}\cdot\text{J}^{-1}$)	Δn_{max}	λ (nm)	Shrinkage (%)
Polaroid CROP	0.2~0.5	7~15	500~5000	5×10^{-3}	480~540	0.1
Lucent Acrylate	1	40	< 500	9×10^{-3}	500~532	0.35
Dupont HRF-150	0.38	0.5~1	~4000	6×10^{-3}	400~600	2.5~3
Akonia (InPhase) HDS5000	0.2~2	6~60	300	NA	400~410	<0.1
GE electronics	1~2	500GB	NA	NA	Blue	NA
Bayer material Bayfol HX	0.01~0.025	NA	1000	0.03	450~650	NA
NCTU PQ/PMMA	0.5~20	1~45	~0.5	3×10^{-4}	400~550	<0.001

表 1-2 PQ/PMMA 與部分商業化有機全像材料之特性比較。

1.5 章節內容介紹

此章節闡述全像術的原理與發展潛力，以及體積全像應用所面臨的問題；要實現體積全像應用，關鍵在於要有適當的儲存媒介(storage media)；因此，從全像有機感光高分子材料選擇 PQ 摻雜式 PMMA 感光高分子作為材料，進行體積全像應用材料的研究

探討。

在第二章中，我們透過實驗，如吸收光譜，平整度測試與光致收縮實驗，說明自行製作 PQ/PMMA 之品質可應用於體積全像，工作波長在 488~532 nm 之間，然後以旋轉多工系統多工記錄平面波全像，測量 2 mm 厚的 PQ/PMMA 的動態範圍 M/#與敏感度；並探討其光化學動態機制，並提出光化學模型來加以說明，透過光化學模型，我們可以透過光致吸收實驗測量樣品參數，並透過模擬得知材料的特性。

第三章根據 PQ/PMMA 的光化學產物，藉由加入更多的反應官能基，增加功能機團濃度，並提出改進之製程形成共基底塊材，改進材料的動態範圍與敏感度；章節後半則列出過去實驗室先進們所嘗試過的改進方向與成果。

第四章中，我們根據 PQ/PMMA 的光化學動態機制，提出雙波長全像記錄，並建立模型說明 PQ 染料分子在雙波長曝光下的光化學動態行為，透過短波長的曝照，PQ 可變為紅光敏感材料；根據模型，我們可以設計雙波長光致吸收實驗來測量材料對於不同波長的量子效率，並以實驗驗證之；從全像記錄實驗，驗證模型的合理性；此模型的成功告訴我們要如何改進 PQ/PMMA 材料，符合長波長之體積全像應用，或增加其對藍綠光的敏感度。

第五章則對本文的研究工作做一總結。

第二章、PQ/PMMA 材料之製備與光化學反應機制探討

2.1 PQ/PMMA 之製備

PQ/PMMA 感光高分子是將 PQ 參雜於聚甲基丙烯酸甲酯中；組成成分如圖 2-1，感光劑 PQ 購於 Aldrich® 公司；熱起始劑 2,2-azio-bis-isobutyronitrile(AIBN)購於 Showa® 公司，需透過再結晶純化方得使用；再結晶化是指將重量比 1:8 的酒精與 AIBN 混合攪拌，並加熱至酒精沸點後，然後用孔隙 0.2 μm 之濾紙過濾後，靜置於 5 度以下 12 小時，酒精溫度降低，AIBN 溶解度亦會降低並析出結晶化，此時過濾溶液分離酒精與結晶體後，將再結晶之 AIBN 放置於 65°C 之真空環境中 12 小時，去除剩餘酒精，可得可使用之 AIBN。單體 MMA 購於 Sigma Aldrich® 公司，為了移除單體中的高分子化抑制劑 (MeHQ，對煙基苯甲醚)，我們利用真空蒸餾法，可得純度接近 100% 的 MMA。

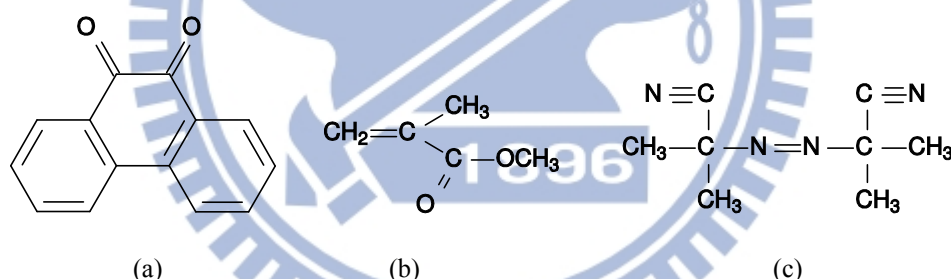
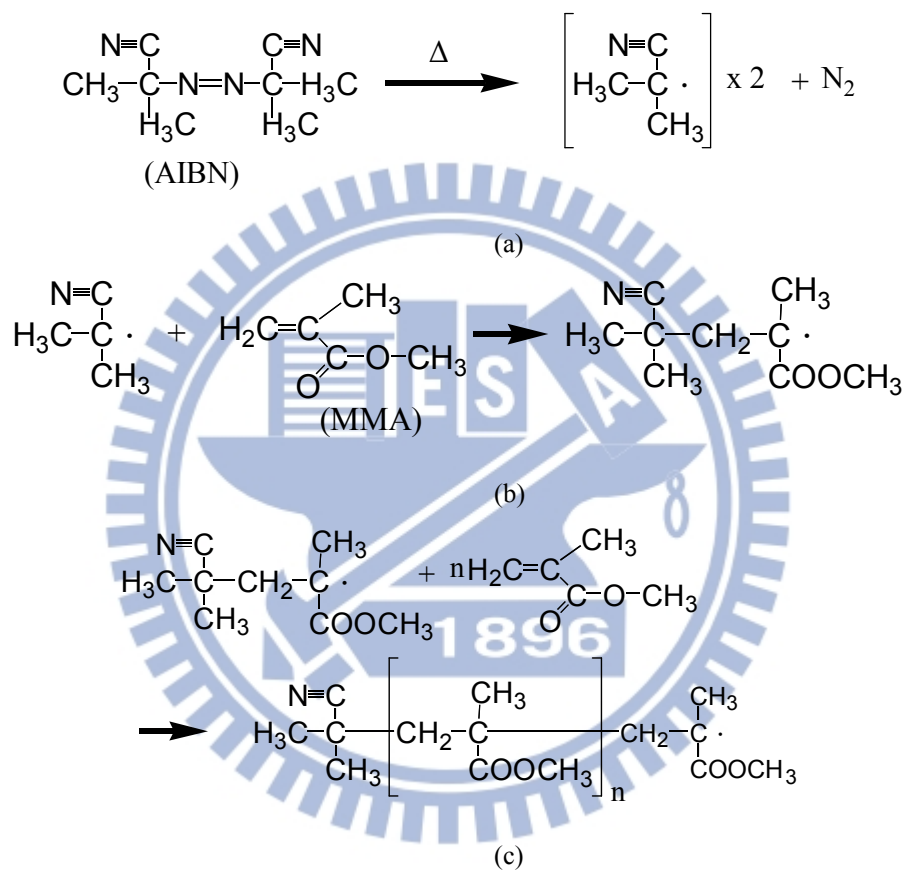


圖 2-1 PQ/PMMA 感光高分子之成分化學結構式：(a)PQ;(b)MMA 單體;(c)AIBN。

我們的樣品製程是採用”二階段熱聚合成型”(Two-stepped thermo-polymerization)，可有效地將大部分之單體分子聚合成固體塊材，塊材中並含有光敏感劑 PQ 與約 10% 的殘餘單體；首先菲醌分子 0.7% 重量百分比(飽和濃度)溶解於 MMA 中，並加入 1% 重量百分比之 AIBN 後，在恆溫恆濕箱(30°C)中以磁石攪拌 1 小時，此時可溶解的固體成分皆以溶解；然後利用孔徑 0.2μm 的過濾阻體過濾溶液，去除無法溶解的雜質，得到澄清之 MMA 溶液；然後將過濾後的液體放置於恆溫 30°C 環境攪拌 24 小時，形成黏稠度大於 5 的黏稠液體；此為第一階段預聚合，聚合反應如圖 2-2 所示[64]；熱裂解的 AIBN 會產生兩個有活性的反應基團，並釋放出氮氣，如圖 2-2 (a)所示，然後與 MMA 結合，

稱為起始反應，如圖 2-2 (b)所示，此生成物會持續與其他 MMA 單體反應，形成長鏈狀高分子，並放出熱，如圖 2-2 (c)所示；在此溫度下，由於聚合緩慢，單體聚合產生的熱不會於短時間內大量釋放，避免因熱形成突沸而快速硬化；另一方面，生成的氮氣得以從溶液中釋放，可避免微量氣泡被包覆於固體塊材中，形成散射點，降低材料的光學品質。



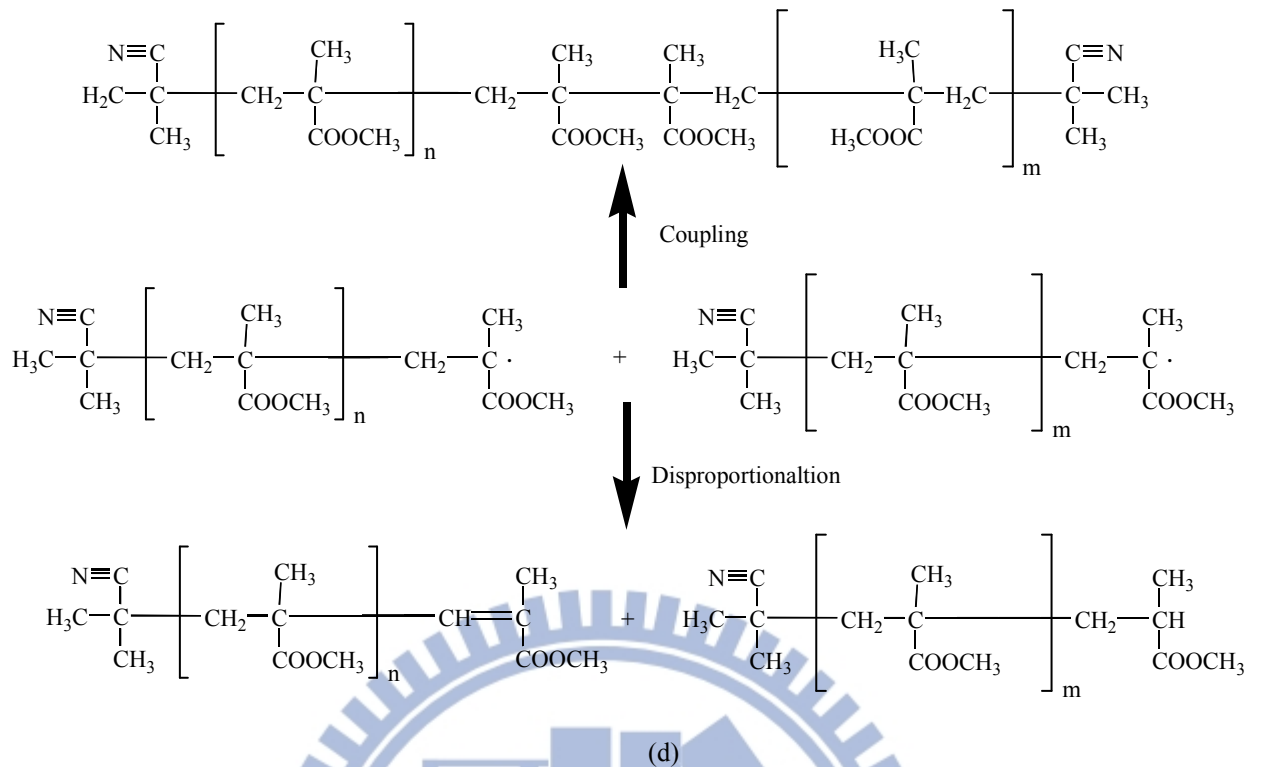


圖 2-2 MMA 之熱聚合反應方程式：(a) AIBN 熱裂解；(b) 啟始反應，AIBN 與單體 MMA 結合；(c) 高分子長鏈形成反應；(d) 終止反應。

第二階段為高溫烘烤；首先將黏稠狀溶液注入預先製作完成的玻璃容器中，並將容器放入 45°C 的熱風循環烘箱中，烘烤 72 小時；相對於第一階段，高溫加速剩餘的單體聚合，加速終止高分子反應，如圖 2-2 (d) 所示，使黏稠狀液體形成固體塊材；最後將玻璃容器移除，可得 PQ/PMMA 固體塊材，並用於實驗測量。固體塊材的形狀由容器決定，如平板、立方體，碟片等；厚度則由容器內的墊片厚度決定，從 0.5 mm 至數公分；圖 2-3 是不同形狀的 PQ/PMMA 樣品照片，透光性良好，也可以製作成各種不同形狀，適用於各種應用。

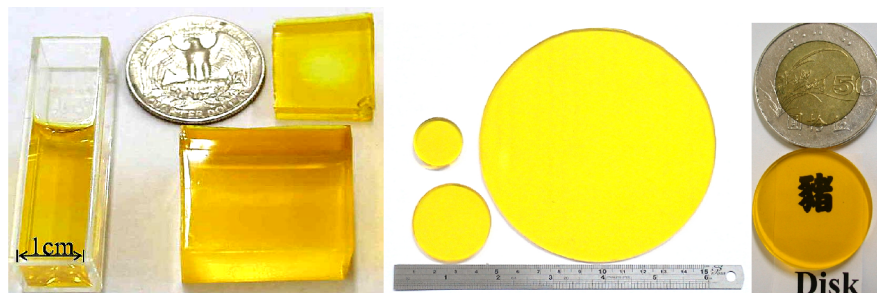


圖 2-3 PQ/PMMA 樣品照片。

2.2 PQ/PMMA 光學特性

製作完成的 PQ/PMMA 固體塊材，首先須進行光學特性測量，確定其光學品質可用於體積全像實驗；吸收光譜可決定 PQ/PMMA 的工作波長，平整度測量可決定材料的光學品質，解析度測量可知材料是否適合記錄全像，收縮度測量可確定材料曝光後的收縮量。

2.2.1 吸收光譜

我們使用 Shimadzu®的 UV-3600 光譜儀測量 2mm 厚的樣品曝光前後之吸收度，實驗結果如圖 2-4 所示；紅色實線為曝光前的樣品吸收光譜，綠色虛線為曝光後的樣品吸收光譜，可發現未曝光的 PQ/PMMA 在小於 550 nm 的波段吸收很強，曝光後的樣品在 400 nm – 550 nm 為透明；沒有摻雜任何染料的 PMMA 則是黑色點線，為背景吸收；為了記錄相位全像，我們希望曝光後的材料對於工作波長為透明，故 PQ/PMMA 的工作波長在 400 nm 至 550 nm 之間；因此 405nm，488 nm，514 nm 與 532 nm 之雷射光皆適合用於體積全像實驗。

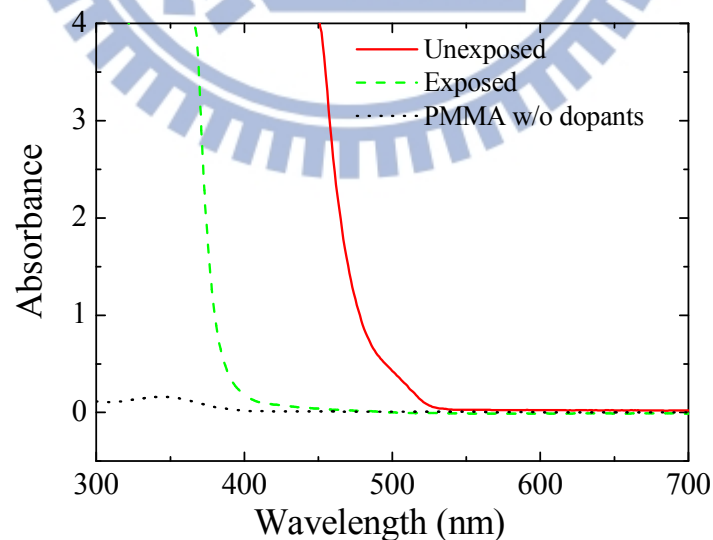


圖 2-4 2mm 厚的 PQ/PMMA 吸收光譜圖；550 nm 之前皆有吸收。

2.2.2 平整度與解析度測量

材料的平整度是重要的光學特性參數，在全像資訊的應用上會希望其平整度小於

$\lambda/2$ ，才不會使相位改變過大；若平整度不佳，繞射光點甚至產生形變，不容易重建出原始影像；在第一章所提到的應用中，就屬資訊儲存之光碟片的尺寸最大，因此我們將 PQ/PMMA 製作成 2mm 厚，直徑 5 吋之消費產品規格碟片，進行測試。

實驗架構如圖 2-5(a)所示，為 Mach-Zender 干涉儀，使用光源為 632 nm 之氦氖雷射。將製作好的碟片放置於其中一道光路上，透過碟片的光與另一道光在第二個 BS 後干涉，干涉圖樣成像至 CCD 上，其實驗結果如圖 2-5(b)所示，干涉圖樣中只有一條干涉條紋，代表整塊碟片的平整度小於 $\lambda/2$ ，其品質可用於全像實驗。

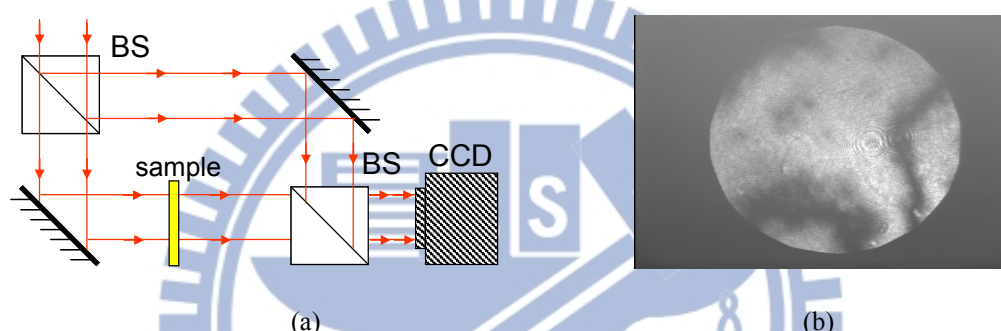


圖 2-5 (a)用於測量平整度之 Mach-Zender 干涉儀實驗架構圖；(b)實驗結果。

接著我們利用波長為 514 nm 雷射記錄 USAF 的解析度測試圖之全像影像；解析度測試圖如圖 2-6(a)所示，實驗架構如圖 2-6(b)所示，樣品放置於接近成像透鏡的富氏平面上，開啟 S1 與 S2 記錄後，關閉 S2，以參考光讀取之，繞射光經過成像透鏡成像至 CCD 上，結果如圖 2-6(c)所示，將中央較高解析度的圖樣局部放大後，發現第六群的第三號線條依然清晰，也就是我們能夠記錄條紋間距為 $10\mu\text{m}$ 的影像，我們的全像記錄系統之光學解析度為 $6.27\mu\text{m}$ ，兩者相當接近，因此 PQ/PMMA 之解析度至少為 100 lp/mm。比較輸入影像與繞射影像，兩者幾乎相同，散射也很小，這對於資訊儲存或多頻道繞射元件都相當重要。在體積全像儲存中，此特性可降低因散射導致的誤碼，保持多頻道繞射元件的繞射訊號強度[58]。

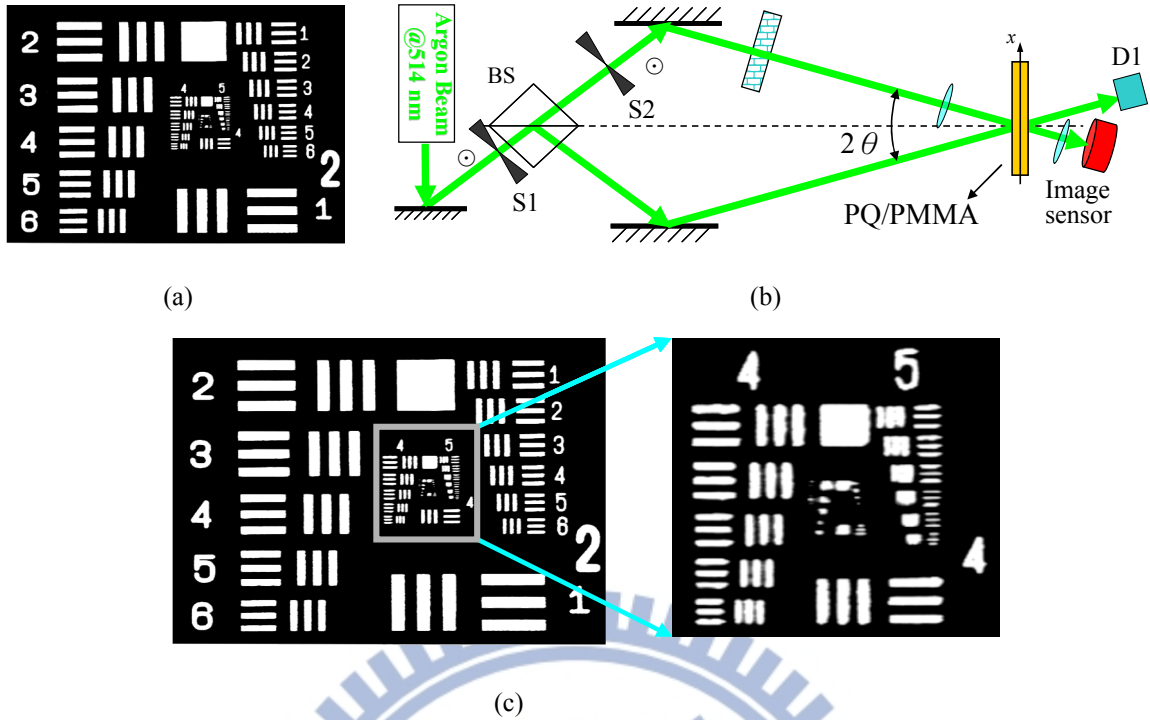


圖 2-6 (a)USAF 解析度圖；(b)全像記錄實驗架構；(c)重建影像與局部放大實驗結果。

2.2.3 光致收縮測量

若材料曝光後收縮，會使布拉格條件改變，輕則降低繞射效率，嚴重則無法重建原始訊號，而在體積全像中，會在一個位置上記錄多張全像，低收縮度的要求更高；我們在 5 mm 厚之 PQ/PMMA 中記錄 250 張數位資訊全像，並利用波恩近似法建立模型，分析收縮度對於重建訊號之影響，並與實驗結果做比較，可得知 PQ/PMMA 曝光後之收縮率。如圖 2-7 所示，資訊光和參考光從立方體塊材的相鄰兩側入射，干涉記錄富氏全像；雷射波長為 514 nm，透鏡焦距為 10 cm，材料在 z 方向的厚度為 5 mm，一道光經過穿透式 LCTV 調變成資訊光，參考光可透過旋轉平台與 4f 光學系統改變入射角度；若材料在曝光記錄後收縮，在 x, y, z 方向之收縮率分別為 α_x , α_y , α_z ；根據波恩近似法，可求得輸出圖像與收縮率之關係為[57, 65]：

$$\begin{aligned}
 g(x_1, y_1) \propto & \sum_{m=-M}^M f_m \left(-\frac{1}{(1+\alpha_x)} \left(x_1 + \frac{\lambda f}{2\pi} \Delta K_{mix} \right), -\frac{1}{(1+\alpha_y)} \left(y_1 + \frac{\lambda f}{2\pi} \Delta K_{miy} \right) \right) \\
 & \times t \operatorname{sinc} \left[\frac{t}{2\pi} \left(\Delta K_{miz} + \frac{2\pi}{\lambda f^2} \left[x_1^2 + y_1^2 - \left[\frac{(1+\alpha_z)}{(1+\alpha_x)^2} \left(x_1 + \frac{\lambda f}{2\pi} \Delta K_{mix} \right)^2 + \frac{(1+\alpha_z)}{(1+\alpha_y)^2} \left(y_1 + \frac{\lambda f}{2\pi} \Delta K_{miy} \right)^2 \right] + \alpha_z f^2 \right) \right] \right]
 \end{aligned} \quad (2.1)$$

假設各個方向的收縮率都相同，也就是 $\alpha_y = \alpha_z = \alpha_x$ ，Eq. (2.1)可簡化為

$$g(x_1, y_1) \propto \sum_{m=-M}^M f_m \left(-\frac{1}{(1+\alpha_x)} \left(x_1 + \frac{\lambda f}{2\pi} \Delta K_{mix} \right), -\frac{1}{(1+\alpha_x)} \left(y_1 + \frac{\lambda f}{2\pi} \Delta K_{mix} \right) \right) \times t \operatorname{sinc} \left[\frac{t}{2\pi} \left(\Delta K_{mix} + \frac{2\pi}{\lambda f^2} \left[x_1^2 + y_1^2 - \left[\frac{1}{(1+\alpha_x)} \left(x_1 + \frac{\lambda f}{2\pi} \Delta K_{mix} \right)^2 + \frac{1}{(1+\alpha_x)} \left(y_1 + \frac{\lambda f}{2\pi} \Delta K_{mix} \right)^2 \right] + \alpha_x f^2 \right) \right] \right] \quad (2.2)$$

代入不同的收縮係數，並根據圖 2-7 的系統參數模擬，可得如圖 2-8(a)之模擬結果，當收縮係數增加時，重建影像的誤碼率愈來愈高。實驗結果如圖 2-8(b)所示，重建影像非常清楚，沒有誤碼，我們將任一橫向的影像強度對 x 軸畫圖，如圖 2-8(c)所示，位元 0/1 的強度可清楚分辨，因此材料的收縮係數小於 10^{-5} [57]。

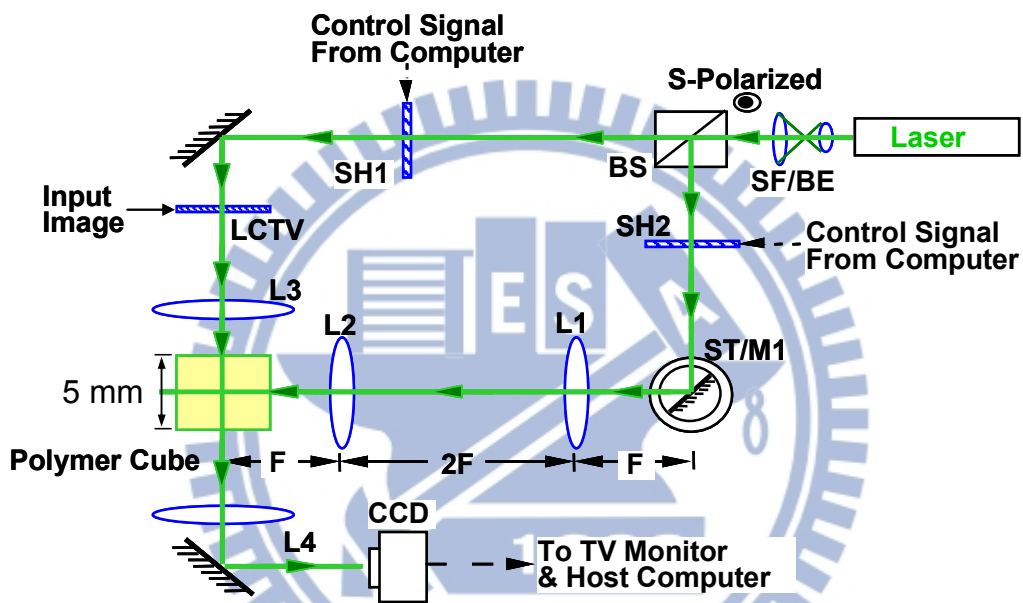
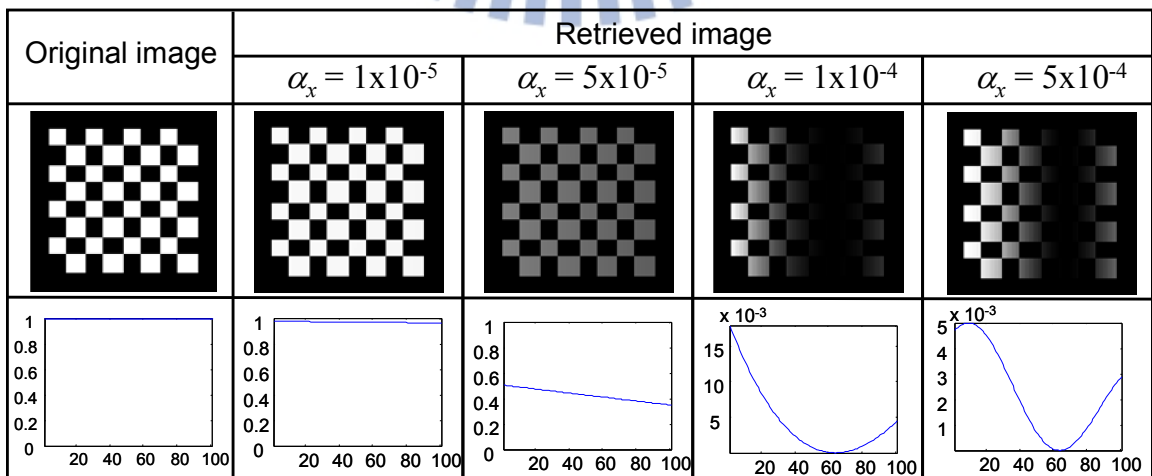
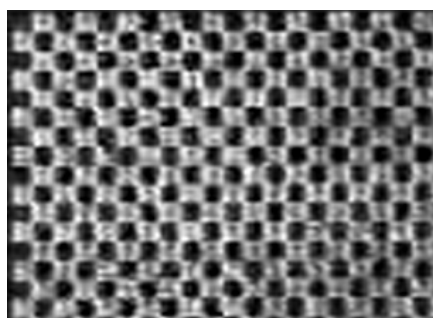


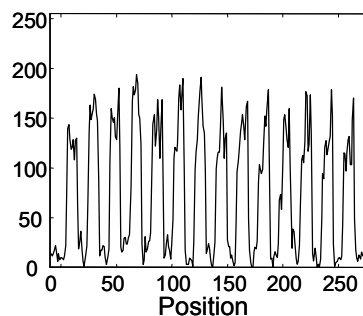
圖 2-7 90 度角度多工全像記錄實驗架構。



(a)



(b)



(c)

圖 2-8 收縮實驗模擬與測量結果。

透過吸收光譜，我們可以知道全像記錄可使用的波長，針對 PQ/PMMA 的研究大多都是用 473、488、514 或 532 nm 的連續波雷射，因為在這個波段，未曝光樣品對這個波段的光吸收率小於 1，曝光後的材料幾乎透明，不會因為本質吸收而影響繞射光的訊號強度[63]；透過平整度測量，可以知道透過二階段熱聚成型方法所得的 PQ/PMMA 有光學等級的平整度，可用於體積全像應用；透過解析度測量，材料的空間解析度達到光學系統的繞射極限，亦有文獻指出 PQ/PMMA 的解析度超過 1000 lp/mm，達次波長等級[44]；收縮度測量結果指出，PQ/PMMA 的光致收縮係數非常小，不會影響重建影像的品質，非常適合用於體積全像研究與應用。

2.3 PQ/PMMA 之光化學反應機制

由於 PQ 照光後會與 MMA 結合，引發材料折射率的變化，為了更進一步了解 PQ 的曝光機制，將低濃度(3×10^{-10} mole/liter)的 PQ 溶於 MMA 溶劑中，裝在 10 mm×10 mm×40 mm 的石英玻璃容器中，測量其吸收光譜，然後將其吸收光譜與 2mm 厚之 PQ/PMMA 與 MMA 溶劑之吸收光譜做比較；MMA 在 250 nm 至 290 nm 不透明，PQ 則有兩個吸收峰，在 319 nm 的吸收峰為 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轉換，而 425 nm 之吸收峰對應 $n \rightarrow \pi^*$ 轉換 [66-68]；而上述全像實驗以及過去文獻中所使用的記錄波長，如 532、514、488 與 405 等，都是激發 PQ 經過 $n \rightarrow \pi^*$ 轉換，然後再與 MMA 結合，下一段便先詳述 $n \rightarrow \pi^*$ 轉換過程和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轉換的不同。

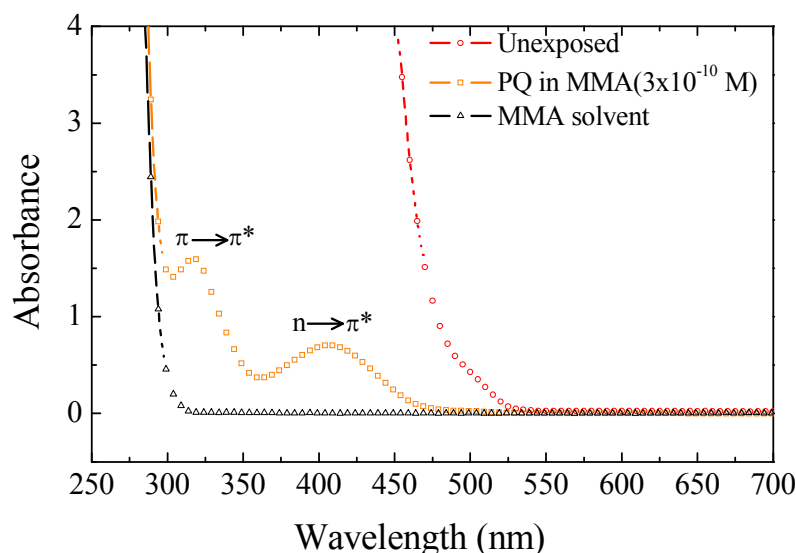


圖 2-9 2mm 厚的 PQ/PMMA、PQ/MMA 溶液 3×10^{-10} M (mole/liter)，與 MMA 溶劑之吸收光譜圖比較。

未曝光的 PQ 位於基態(S_0)，其電子分佈圖 2-10(a)所示，PQ 受 $n \rightarrow \pi^*$ 峰的光後，O 原子上的未配對電子(n 能階)躍遷至 π 能階，此時分子為高能階之單重態(Excited singlet state, S_1)，被激發的電子的自旋轉向，此過程稱為系間轉換(Intersystem Crossing, ISC)，過程很短($\ll 10^{-9}$ 秒)，這狀態的原子則為三重態(T_1)，並具有化學活性，有可能與周遭其他分子產生反應；圖 2-10(a)亦繪出 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轉換的過程，用 $\pi \rightarrow \pi^*$ 峰的光激發，如 UV 光，電子是由 π 軌域，也就是 C=O 雙鍵中的其中一鍵，被激發至高能階，經過系間轉換後，形成 π^* 。

若以電子軌域分布圖來觀察此兩轉換過程，如圖 2-10(b)所示，淺灰色代表負電子雲，深灰色代表正電子雲，黑點代表碳原子；若 PQ 受光曝照，C=O 的電子雲分布會變為 π^* 分布，此電子雲分佈較不穩定，因此具有活性；活性化的 PQ 為一種抓電子基(Hydrogen attractor)；總結來說，激發光子能量較低(藍綠光)，激發電子則來自 O 原子上未鍵結的價電子，為 n 鍵，稱作 $n \rightarrow \pi^*$ 轉換；若光子能量較高(紫光)，此電子雲分布的改變來自於 C=O 雙鍵上的 π 鍵，稱作 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轉換

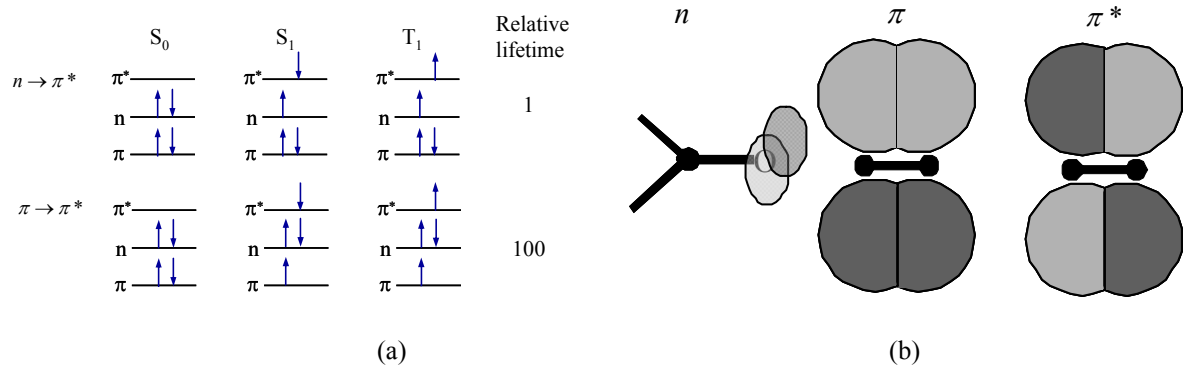


圖 2-10 PQ 的光化學反應機制：(a)受光曝照時，電子雲分布的改變；(b)電子能階模型。

由上所述，具有活性的三重態(Triplet state)PQ 是光化學反應中的主角。因此進一步探討三重態 T_1 分子之特性；首先，此兩種轉換形成的三重態分子有著不同的半衰期，若 $n \rightarrow \pi^*$ 轉換的三重態分子之半衰期為 1 個單位時間，則 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轉換的三重態分子半衰期為 100 個單位時間。在固體塊材中，不論是哪一種轉換，其半衰期都相當長($> 10^9$ 秒) [69]。

2.3.1 光致反應物

具有活性的 PQ 繼續受光，鍵結斷開，然後與周遭的官能基反應形成反應物；而在 PQ/PMMA 中，PQ 自由基會與固體塊材中的乙烯基 CH_2 (vinyl group) 反應； CH_2 官能基來源主要有 MMA 單體、三四個單體形成的寡聚體 (Oligomer) 與 PMMA 高分子，此兩種化學產物都會引發 PQ 的結構改變而使材料折射率變化；我們的低溫製程所做出的樣品，由於含有 10% 的 MMA 單體分子，所以主要的折射率變化來自於 PQ 與 MMA 的一對一結合，反應物如圖 2-11 所示 [63]；若是較高溫的製程，如第二階段烘烤溫度為 80°C ，在黏稠液體聚合為固體的過程中，幾乎所有的 MMA 單體轉為高分子鍊，因此折射率變化主要來自於 PQ-PMMA；此兩種光化學反應形成的相位光柵有著不同的特性；在低溫製程的 PQ/PMMA 中，因為未反應的 PQ 分子因為資訊光曝照，而產生濃度梯度，形成與光反應物 PQ-MMA 反向的光柵，然後 PQ 會因擴散而使反向光柵漸漸消失，致使繞射效率上升，此種暗增強 (dark enhancement) 特別明顯 [70]。

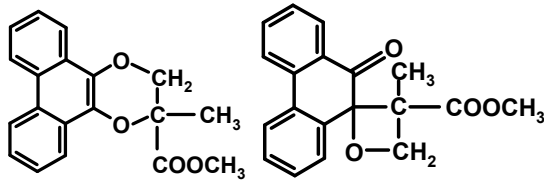


圖 2-11 低溫製程之 PQ/PMMA 中的光化學產物的可能化學結構。

2.3.2 光化學動態模型

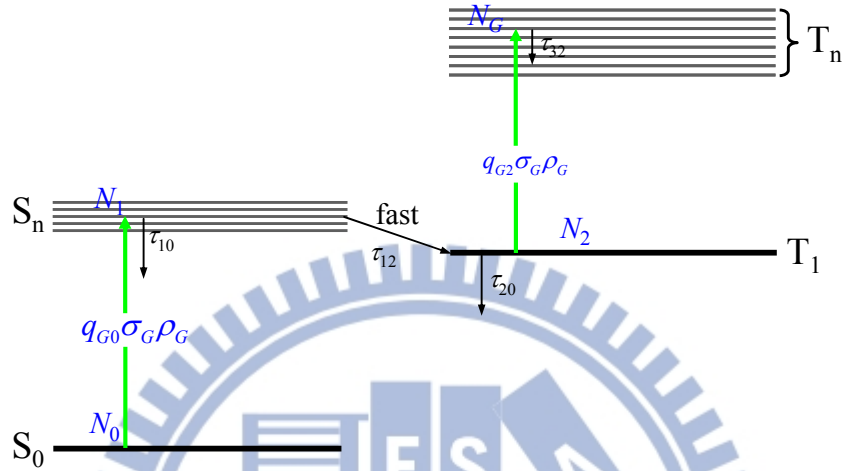


圖 2-12 PQ 受綠光曝照的四能階模型。

根據圖 2-10 與上述的描述，我們可以設計 PQ 受到綠光曝照時，PQ 分子受光躍遷之模型，如圖 2-12 所示， T_n 代表鍵結斷開的 PQ，並會與周遭反應物立刻反應，因此也可以視為光化學產物的量；然後我們可寫出四能階模型的速率方程式

$$\frac{dN_0}{dt} = -q_{G0}\sigma_G\rho_G N_0 + \frac{N_2}{\tau_{20}} + \frac{N_1}{\tau_{10}} \quad (2.3)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = q_{G0}\sigma_G\rho_G N_0 - \frac{N_1}{\tau_{12}} - \frac{N_1}{\tau_{10}} \quad (2.4)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -q_{G2}\sigma_G\rho_G N_2 + \frac{N_G}{\tau_{G2}} + \frac{N_1}{\tau_{12}} - \frac{N_2}{\tau_{20}} \quad (2.5)$$

$$\frac{dN_G}{dt} = q_{G2}\sigma_G\rho_G N_2 - \frac{N_G}{\tau_{G2}} \quad (2.6)$$

其中 σ_G 為綠光的吸收截面 (absorption cross section)， ρ_G 分別為綠光的光通量密度 (photon flux density)；簡化計算，可以假設吸收截面的面積為 1 個單位面積，此假設不會影響最後的結果，但是會使得計算所得之量子效率很小，一般而言，吸收截面與分子濃度成正比。以上的方程式組可以進一步簡化，首先，高能階單重態的 PQ 半衰期都非常長 ($\tau_{10} > 10^9$)

秒)，PQ 的系間轉換之量子效率很接近 100%，轉換速率又快($\tau_{12}^{-1} > 10^{12} \text{ sec}^{-1}$)，在三重態 T_1 的 PQ 分子之半衰期 τ_{20} ，在苯溶液中約為 100 秒，在固體塊材中會更長；鍵結斷開的 PQ 並不會回復成第一階三重態，因此 $\tau_{G2} \rightarrow \infty$ [67-69, 71, 72]；因此，方程式組中，各個能階的自發衰變速率皆可忽略；具有活性的 PQ 與周遭的分子反應形成光產物，整個反應在一獨立系統中發生，因此光敏感劑的數量並不會隨著曝光而減少，光敏感劑的總量為 N_A ，所以 $N_A = N_0 + N_1 + N_2 + N_G$ ；另外，根據光化學反應機制，我們可以寫出各個能階的分佈初始值： $N_0 = N_A$ 與 $N_1 = N_2 = N_G = 0$ ；當曝光時間無窮大時，各能階分佈為 $N_G = N_A$ 與 $N_0 = N_1 = N_2 = 0$ ；根據以上的邊界條件與條件，可解得各能階的分佈[69, 71, 72]：

$$N_0 = N_A \exp(-q_{G0}\rho_G t) \quad (2.7)$$

$$N_1 = \frac{q_{G0}\rho_G\tau_{12}}{1 - q_{G0}\rho_G\tau_{12}} N_A [\exp(-q_{G0}\rho_G t) - \exp(-t/\tau_{12})] \quad (2.8)$$

$$N_2 = \frac{q_{G2}\rho_G N_A \exp[-(q_{G2}\rho_G)t]}{(-q_{G0} + q_{G2})(-1 + q_{G2}\rho_G\tau_{12})} + \frac{q_{G0}}{(1 - q_{G0}\rho_G\tau_{12})} \frac{N_A \exp(-q_{G0}\rho_G t)}{(-q_{G0} + q_{G2})} - \frac{q_{G0}\rho_G\tau_{12}}{(1 - q_{G0}\rho_G\tau_{12})} \frac{N_A \exp(-t/\tau_{12})}{(-1 + q_{G2}\rho_G\tau_{12})} \quad (2.9)$$

$$N_G = -\frac{q_{G0}N_A \exp[-(q_{G2}\rho_G)t]}{(-q_{G0} + q_{G2})(-1 + q_{G2}\rho_G\tau_{12})} - \frac{1}{1 - q_{G0}\rho_G\tau_{12}} \frac{q_{G2}N_A \exp(-q_{G0}\rho_G t)}{(-q_{G0} + q_{G2})} + \frac{q_{G0}\rho_G\tau_{12}}{1 - q_{G0}\rho_G\tau_{12}} \frac{q_{G2}\rho_G N_A \tau_{12} \exp(-t/\tau_{12})}{(-1 + q_{G2}\rho_G\tau_{12})} + N_A \quad (2.10)$$

2.3.3 光致吸收變化模擬與實驗

根據模型，只有基態與第一三重態的分子才會接受光能量而躍遷，在我們的模型中，各能階的半衰期皆為無限大，因此分子在此兩能階上分佈數量的改變速率會正比於入射樣品之光子數量的減少速率； α_G 是吸收係數。能階上分子分布的減少的量等於量子效率乘上分佈，因此：

$$\alpha_G(t) \propto q_{G0}N_0 + q_{G2}N_2 + \alpha_{G0} \quad (2.11)$$

α_{G0} 是材料對於綠光的本質吸收，此吸收所導致的光通量減少與分子分布的改變無關；此值可由曝光後的樣品的穿透光譜得知，曝光後的 PQ/PMMA 對 514 nm 光源的吸收度為零[63]；由於實驗中所使用的 PQ/PMMA 之厚度為 2 mm，因此用吸收度較為方便，

可以直接表示實驗上所測量到的資料；吸收度為吸收係數與厚度的乘積 $D_G = \alpha_G(t)d$ ；將

(2.7)與(2.9)代入，可得吸收係數的時變函數，可得

$$\begin{aligned}
 D_G(t) &\approx q_{G0}N_A d \left(1 + \frac{q_{G2}\rho_G}{(1 - q_{G0}\rho_G\tau_{12})(-q_{G0}\rho_G + q_{G2}\rho_G)} \right) \exp(-q_{G0}\rho_G t) \\
 &+ q_{G2} \frac{q_{G0}\rho_G N_A d \exp[-(q_{G2}\rho_G)t]}{(-q_{G0}\rho_{UV} + q_{G2}\rho_{UV})(-1 + q_{G2}\rho_G\tau_{12})} + D_{G0} \\
 &\equiv A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + D_{G0}
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

因此吸收度的變化可簡化為如(2.12)所示， A_1 與 A_2 為光通量與量子效率的函數， τ_1 與 τ_2

為時間常數；光致吸收度變化為 $\exp(-q_{G0}\rho_G t)$ 與 $\exp(-q_{G2}\rho_G t)$ 之函數；根據(2.12)，我們可以

設計光致吸收實驗來測量量子效率。

我們用 514 nm 光源曝照製作好 2 mm 的 PQ/PMMA 樣品，如圖 2-6(b)所示，關閉 S2，開啟 S1， θ 與全像記錄時所使用的角度相同，並測量穿透光強度隨著曝照時間的變化，計算可得到光致吸收曲線；利用(2.12)對綠光光致吸收實驗數據進行曲線擬合，可由擬合曲線的時間常數分別計算出材料在基態對綠光之量子效率 q_{G0} ，與 N_2 三重態對綠光之量子效率 q_{G2} ；實驗結果如圖 2-13 中的黑色圓圈數據所示，514 nm 光強度為 $0.0408 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，對應光通量密度 ρ_G 為 $1.054 \times 10^{17} \text{ sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，每 2 秒，偵測器擷取穿透光強度 0.1 秒，以得知光致吸收調變的動態變化。然後以(2.12)對光致吸收實驗數據進行曲線擬合，得到 $\tau_1 = 120 \pm 1.9$ 與 $\tau_2 = 2523 \pm 24$ ，計算可得量子效率： $q_{G0} = 7.87 \times 10^{-20}$ 與 $q_{G2} = 3.76 \times 10^{-21}$ ，並可繪出如圖 2-13 之紅色虛線；然而，此實驗曲線亦可用只有一個時間常數的函數進行曲線擬合，得 $\tau_1 = 148 \pm 1.5$ ，並可畫出如圖 2-13 之黑色實線，但是這兩條擬合曲線，並無太大的差異，並且在擬合的誤差範圍內；這代表當分子被藍綠光激發後，進入三重態後，大部分的活化 PQ 會很快與 MMA 反應，形成反應物，因此，(2.5)與(2.6)必須分別修改為(2.13)和(2.14)，其中 k_{2P} 為產物生成速度， N_{MMA} 為單體的濃度[73]；

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{N_1}{\tau_{12}} - \frac{N_2}{\tau_{20}} - k_{2P}N_{MMA}N_2 \tag{2.13}$$

$$\frac{dN_P}{dt} = k_{2P}N_{MMA}N_2 \quad (2.14)$$

所以，方程式的解(2.9)、(2.10)與光致吸收度(2.12)必須改為：

$$N_2 = \frac{q_{UV0}\rho_G N_A \exp[-(k_{2P}N_{MMA})t]}{(-q_{G0}\rho_G + k_{2P}N_{MMA})(-1 + k_{2P}N_{MMA}\tau_{12})} + \frac{1}{(1 - q_{G0}\rho_G\tau_{12})} \frac{q_{G0}\rho_G N_A \exp(-q_{G0}\rho_G t)}{(-q_{G0}\rho_G + k_{2P}N_{MMA})} - \frac{q_{G0}\rho_G\tau_{12}}{(1 - q_{G0}\rho_G\tau_{12})} \frac{N_A \exp(-t/\tau_{12})}{(-1 + k_{2P}N_{MMA}\tau_{12})} \quad (2.15)$$

$$N_P = -\frac{q_{G0}\rho_G N_A \exp[-k_{2P}N_{MMA}t]}{(-q_{G0}\rho_G + k_{2P}N_{MMA})(-1 + k_{2P}N_{MMA}\tau_{12})} - \frac{1}{1 - q_{G0}\rho_G\tau_{12}} \frac{k_{2P}N_{MMA}N_A \exp(-q_{G0}\rho_G t)}{(-q_{G0}\rho_G + k_{2P}N_{MMA})} + \frac{q_{G0}\rho_G\tau_{12}}{1 - q_{G0}\rho_G\tau_{12}} \frac{k_{2P}N_{MMA}N_A\tau_{12} \exp(-t/\tau_{12})}{(-1 + k_{2P}N_{MMA}\tau_{12})} + N_A \quad (2.16)$$

$$D_G(t) \approx q_{G0}N_A d \left(1 + \frac{q_{G2}\rho_G}{(1 - q_{G0}\rho_G\tau_{12})(-q_{G0}\rho_G + k_{2P}N_{MMA})} \right) \exp(-q_{G0}\rho_G t) + D_{G0} \quad (2.17)$$

將(2.17)進一步簡化，得一曲線擬合之方程式

$$D_G(t) \approx A \exp(-t/\tau_1) + D_{G0} \quad (2.18)$$

也就是 $q_{G0}\rho_G = 0.0068(1/148)$ ； $q_{G0} = 6.41 \times 10^{-20}$ 。

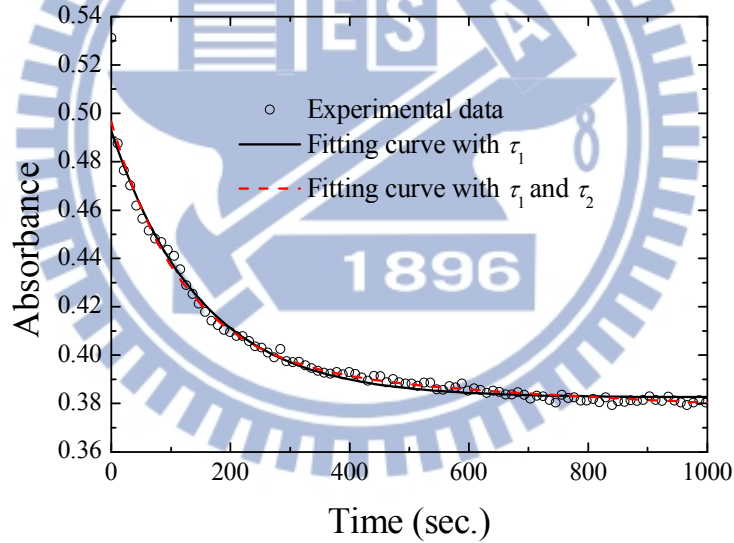


圖 2-13 514 nm 光致吸收變化之實驗結果與擬合曲線。

2.3.4 全像記錄模擬與實驗

全像記錄時，兩道光干涉形成正弦光場分布為：

$$\rho_G(x) = \rho_0 \left[1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \right] \quad (2.19)$$

ρ_0 為兩道寫入光的光通亮密度總和， Λ 為相位光柵之空間週期；在建設性干涉的亮區，

光敏感劑會引發光化學反應，然後引發折射率的變化；在 PQ/PMMA 中，亮區的 PQ 會

與 MMA 反應，形成折射率相異的反應物，因此，光致折射率變化 $\Delta n(x,t)$ 正比於 N_G 的分布：

$$\Delta n(x,t) \propto N_p(x,t) \quad (2.20)$$

將修正過(2.10)，也就是(2.16)，代入(2.19)，所得結果然後代入(2.20)，模擬計算可得光致折射率變化，如圖 2-14(a)所示；藍色虛線為光場的分布，棕色線是 $t = 0.5, 1, 4$ 分時光致折射率變化的分布；此模擬中， $q_{G0} = 6.41 \times 10^{-20}$ 和 $k_{2p} = 3 \times 10^{-2}$ ，光強度 I_0 為 $0.15 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，對應的光通量密度 ρ_0 為 $3.88 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ；當記錄時間拉長時，光致折射率變化分布不再是純諧波分布，因此利用傅立葉級數將相位光柵在 $-\Lambda/2$ 與 $\Lambda/2$ 的區間展開，從級數中第一個諧波項的係數正比基本光柵的振幅：

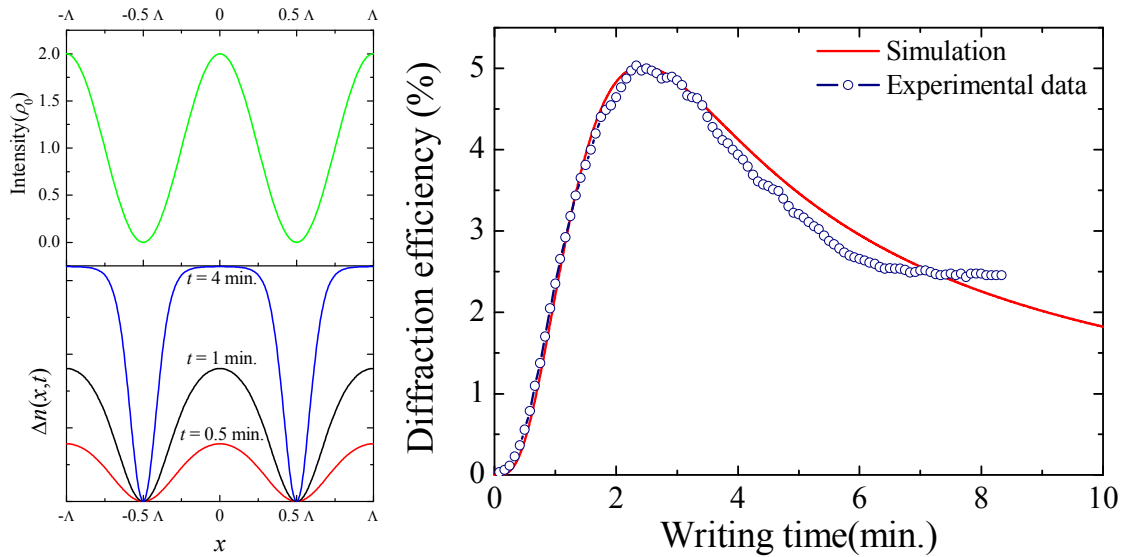
$$n_1(t) \propto \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} N_p(x,t) \cos\left(2\pi \frac{x}{\Lambda}\right) dx \quad (2.21)$$

根據 Kogelink's 公式[29]，光柵的繞射效率為：

$$\eta(t) = \sin^2\left(\frac{n_1(t)\pi d}{\lambda \cos\theta_m}\right) \quad (2.22)$$

在(2.22)中， d 為材料厚度， λ 為寫入光波長， θ_m 為入射光的折射角；PQ/PMMA 為 2 mm，入射角 θ 為 15° ，而 PQ/PMMA 的折射率為 1.49[74]，模擬繞射效率為圖 2-14(b)中的實線所示，橫軸為時間，繞射效率上升至一最大值後逐漸下降，下降原因在於相位光柵分布愈來愈偏離純諧波分布，導致基本光柵的振幅愈來愈小之故，所以可知最大值約發生在干涉條紋亮區的 PQ 消耗完畢之時。

在實驗上，將圖 2-6(b)的輸入圖形與透鏡移開，將 Image sensor 換成偵測器 D2，並開啟 S1 與 S2 記錄全像，每記錄 10 秒，關閉 S2 0.1 秒，以 D2 讀取繞射光；實驗結果如圖 2-14(b)中的圓圈連線所示，參考文獻資料中光產物產生率的大小，可以得到較為吻合的曲線；然而，非局部擴散模型才能說明暗反應的機制 [73, 75, 76]。



(a)

(b)

圖 2-14 電腦模擬結果：(a) $t = 0.5, 1,$ 與 4 分時的相位全像分布；(b) 繞射效率動態曲線和實驗比較。

2.4 小結

此章節中，我們介紹如何製作與測試 PQ/PMMA 感光高分子樣品。透過二階段熱成型高分子過程，可以得到高光學品質的 PQ/PMMA 樣品；收縮係數實驗說明 PQ/PMMA 在曝光後幾乎沒有收縮，適合於體積全像應用；然而，從 2.3 之介紹當中，我們初步分析了 PQ/PMMA 的光化學反應過程與光化學產物，從中我們可以發現如何改進我們的材料，並在後面的章節詳加敘述。

第三章、PQ/PMMA 感光高分子之體積全像特性與改進

3.1 體積全像特性:動態範圍與敏感度

在體積全像的應用中，影響材料效能的參數為動態範圍與敏感度[21, 57, 77]；高動態範圍的材料可用於需要高繞射效率的應用，如全像繞射元件；高敏感度的材料，適用於全像檢測、全像干涉術等；而體積全像儲存系統則需要兩者並具的材料，才得以實現。

如第一章所述，動態範圍代表材料的折射率可調變大小，可調變範圍愈大，代表可利用體積全像多工原理在材料的同一位置上多次曝光記錄，增加儲存容量；從第一章中的討論知道，繞射效率與相位光柵振幅為正弦平方分布；雖然可透過重複曝光記錄與讀取來得知約略的動態範圍，但是因為折射率變化過大以及實際材料皆有吸收的關係，繞射效率的變化無法僅由 Kogelink's 公式描述；從 1988 年，D. Psaltis 研究群討論了一段時間，提出了一優化參數 $M/\#$ 來代表光折變材料的動態範圍 [78-80]。

在進行多工儲存時，我們在材料的同一點上，記錄了 M 張全像讓材料飽和，每張的繞射效率皆小於 1%，根據定義， $M/\#$ 為

$$M/\# = \sum_{m=1}^M \sqrt{\eta_m} = \sum_{m=1}^M \sin\left(\frac{n_1 \pi d}{\lambda \cos \theta}\right) \sim \sum_{m=1}^M \frac{n_1 \pi d}{\lambda \cos \theta} = \frac{\pi d}{\lambda \cos \theta} \Delta n_{\max}, \quad (3.1)$$

η_m 為第 m 張全像的繞射效率，將 Kogelink's formula 代入後，由於繞射效率很小可近似成光柵強度的總和，正比於材料的最大折射率變化；材料每次在曝光記錄後，都會消耗一部分的動態範圍，在每張全像的曝光能量都相同的條件下，愈後面記錄的全像的繞射效率愈低；因此 $M/\#$ 隨著曝光能量的變化可寫為[81]：

$$M/\# = C(E) = C_0 [1 - \exp(-E/E_r)], \quad (3.2)$$

C_0 為累加光柵強度(Cumulative grating strength)之飽和值，也代表動態範圍 $M/\#$ 的大小， E_r 為特性曝光能量；另一方面，透過適當的安排曝光時程，可以讓每張全像的繞射效率

皆相同，因此(3.1)可簡化為，可得[58, 82]：

$$C(E) \sim M\sqrt{\eta_m}, \quad (3.3)$$

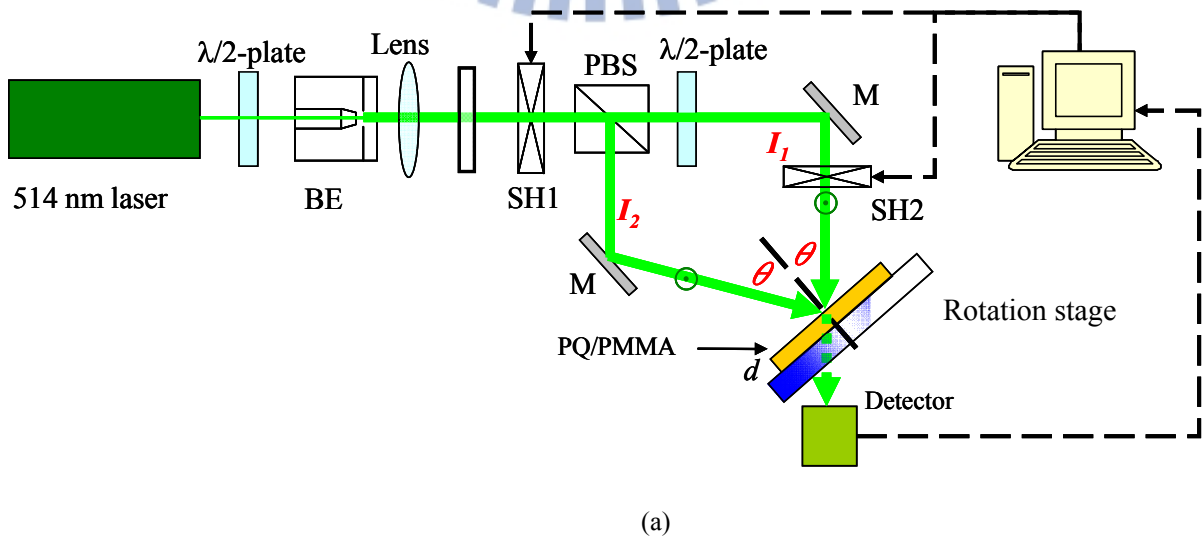
因此透過適當的多工方式在同一個位置上記錄多張全像直到材料飽和，將每張全像的繞射效率換算成光柵強度，得到累加光柵強度曲線隨著曝光能量的變化曲線，然後利用(3.2)進行曲線擬合，可知材料的動態範圍。

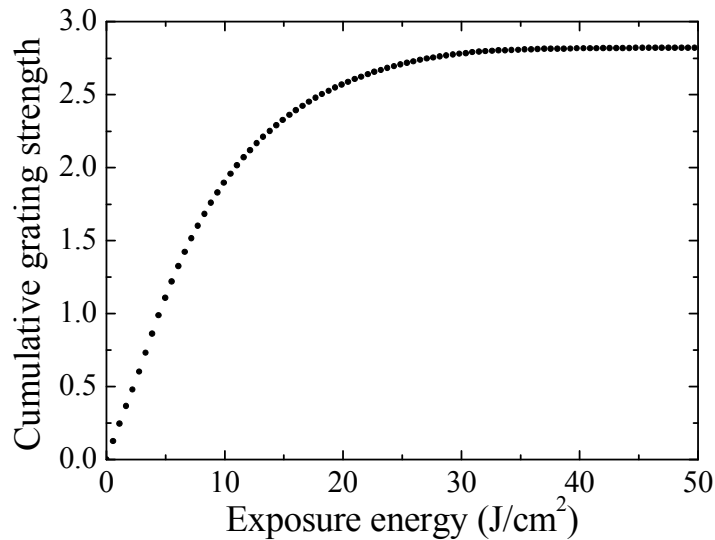
敏感度定義為每單位曝光能量可得之光柵強度；然而，從 Kogelink's formula 中得知，光柵強度的變化與曝光能量為非線性函數，只有在光柵強度很低時，可趨近於線性正比；運用相同的概念，可知在測試體積全像材料之敏感度時，可用下列方程式表達：

$$S = \left. \frac{C(E)}{\Delta E} \right|_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{dC(E)}{dE} = \frac{C_0}{E_r}, \quad (3.4)$$

敏感度等於特性曝光能量的倒數乘動態範圍 $M/\#$ 。

我們利用旋轉多工架構記錄多張全像至 2mm 厚之 PQ/PMMA 中；如圖 3-1(a)所示，兩道光對稱入射，夾角為 $2\theta(30^\circ)$ ，每張全像的曝光能量為 $0.55 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，每記錄一張全像，旋轉平台旋轉 1 度；圖 3-1(a)顯示實驗結果，利用(3.2)擬合實驗資料，可得 $C_0 = M/\# = 2.86$ ， $E_r = 9.26 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，計算可得 $S = 0.31 \text{ cm}^2\cdot\text{J}^{-1}$ 。





(b)

圖 3-1 PQ/PMMA 體積全像特性測試: (a)旋轉多工實驗架構; (b)PQ/PMMA 累加曝光強度與曝光能量的實驗結果。

3.2 改進原理與構想

利用二階段熱聚合製作的 2 mm 厚的 PQ/PMMA 樣品，經過測試，其動態範圍為 2.86，敏感度為 $0.31 \text{ cm}^2/\text{J}$ ；根據第一章所述，對應的儲存密度與存取速度分別為 141 MB 與 14 Mbps；足夠的動態範圍可適用全像繞射元件與全像儲存，但是敏感度無法與光聚合或光鏈結高分子相比；然而，從 PQ/PMMA 的光化學反應機制中，我們找到改進材料的方式。

低溫二階段熱聚合的 PQ/PMMA 中，曝光後 PQ/PMMA 之折射率變化主要源自於 PQ 與 MMA 的一對一結合；PQ 受光曝照後，C=O 形成自由基，抓取 MMA 的 CH_2 基團的氫原子，形成反應物，造成折射率的差異[63, 70]。比較曝光前後的 PQ/PMMA 之質譜圖，分別如圖 3-2(a)與(b)所示，在曝光後的樣品之分析結果中可以發現 PQ(208)與 MMA(100)一對一結合、分子量為 308 的訊號；透過其他的化學分析方法，更進一步確定 PQ 與 MMA 結合後的可能結構，如圖 3-2 (b)中的結構式所示；光化學反應過程與化學產物暗示著如何改進 PQ/PMMA；在不影響材料曝光收縮與厚度的條件下，藉由增加 Vinyl 基團(CH_2)的濃度，增加 PQ 抓取氫原子的效率，增加反應速率，進而增加敏感度；

此研究結果亦啟發我們著手改善製程。

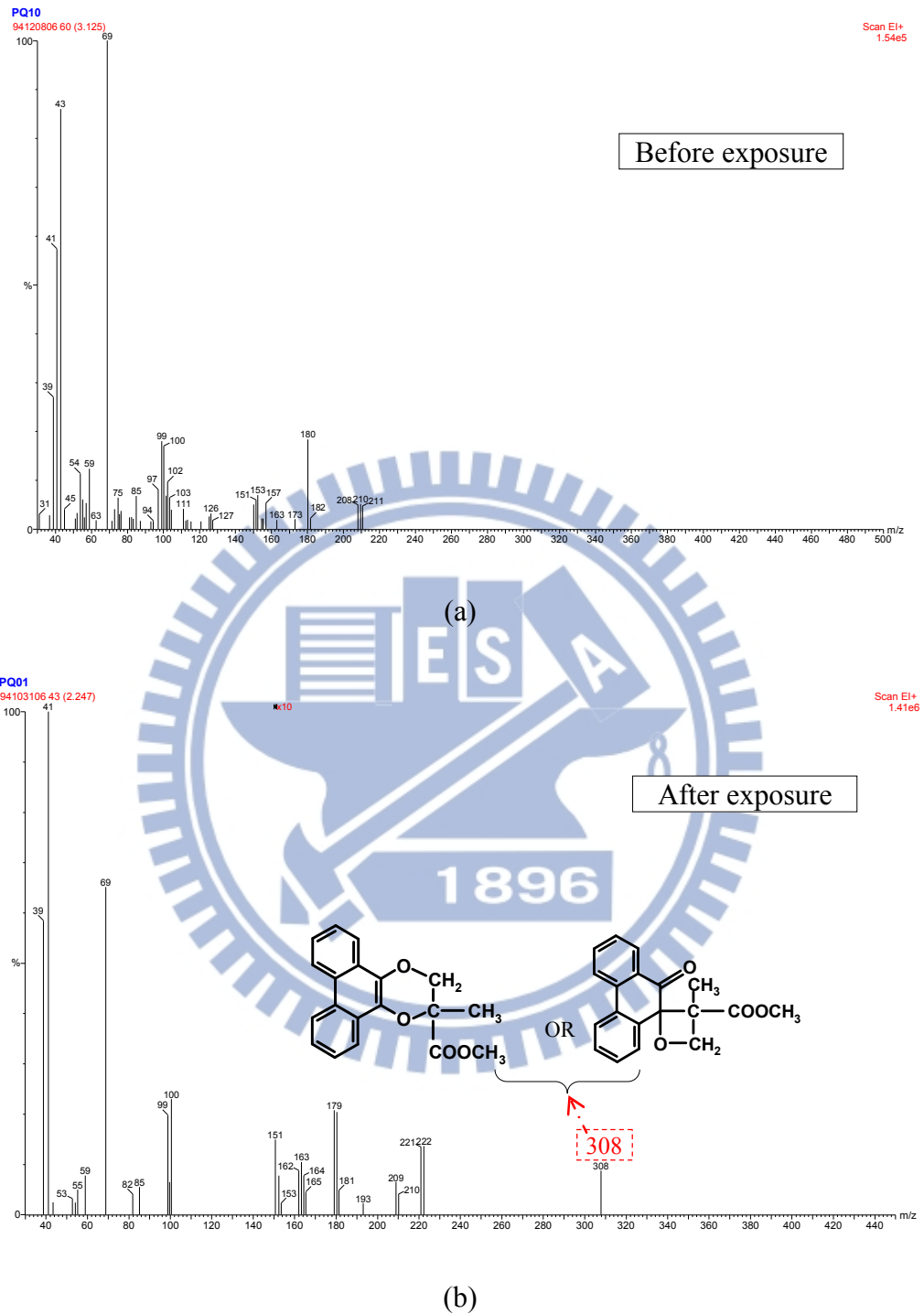


圖 3-2 PQ/PMMA 質譜儀分析結果:(a)曝光前的 PQ/PMMA;(b)曝光後的 PQ/PMMA，PQ 與 MMA 的可能生成物，分子量為 308；

3.3 摻雜丙烯酸酯類共基底感光高分子

之前的研究顯示，利用二階段熱聚合成型之 PQ/PMMA 中，若是第二階段烘烤 24 小時所形成的樣品，具有 10 wt.% 的 MMA 單體[58]；因為曝光時，PQ 會與 MMA 單體

上的乙烯基(vinyl group, CH₂)，一對一反應，引發光致折射率變化，因此若能增加固體中乙烯基的含量，便能增加環境活性，加速反應，進而提高敏感度；因此我們首先挑選了具有三個乙烯基的三氫甲基丙烷三丙烯酸酯(Trimethylolpropane triacrylate, TMTPA)，分子量為 296，然後再挑選具有苯環、活性較高的丙烯酸 2-苯氧基乙基酯(2-Phenoxyethyl acrylate, PEA)，分子量為 192，作為新的單體分子。材料組成皆為 0.7 wt.%的 PQ 與 1%的 AIBN，三組樣品的單體分子分別為 MMA、TMPTA 與 PEA；在一連串的製作過程中發現，TMPTA 與 PEA 無法形成良好光學品質的固體塊材，PQ/PEA 溶液甚至無法有效聚合形成固體，樣品照片如圖 3-4 所示，推究其原因，在於熱聚合的過程中，TMPTA 的多官能基讓聚合反應過於劇烈，容易使高分子鍊發生終止反應；PEA 由於帶有一個苯環，反而不利於形成高分子鍊，因此無法聚合；所以我們改變方向，採用共基底高分子的製作方式，也就是將多數 MMA 和少量其他單體組成高分子共基底，可維持 PMMA 塊材的穩定性，並期許能夠增加反應官能基的含量。

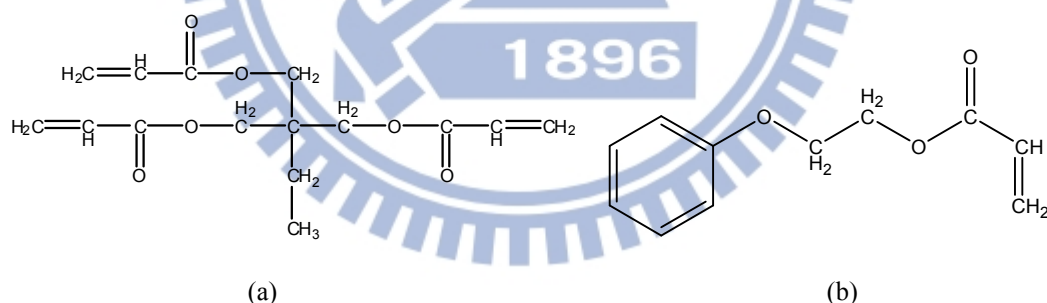


圖 3-3 丙烯酸單體分子之化學結構式：(a) Trimethylolpropane triacrylate; (b) 2-Phenoxyethyl acrylate。

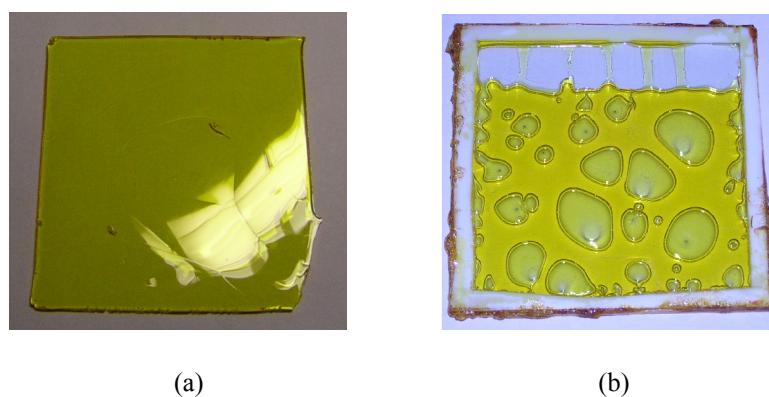


圖 3-4 樣品照片圖：(a)PQ/Poly(TMPTA);(b)PQ/Poly(PEA)。

經過一連串的實驗，我們發現利用 0.7 wt.%之 PQ 與 1%的 AIBN，其餘的單體分子由則 MMA 和多官能單體分子以 4:1 的比例，利用相同的製程，可形成高光學品質的固態樣品，為 PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)與 PQ/Poly-(PEA-co-MMA)，稱為菲醌摻雜共基底高分子(PQ-doped copolymer)，樣品可切為 1.5cm x 1 cm 進行實驗，樣品照片如圖 3-5 所示。

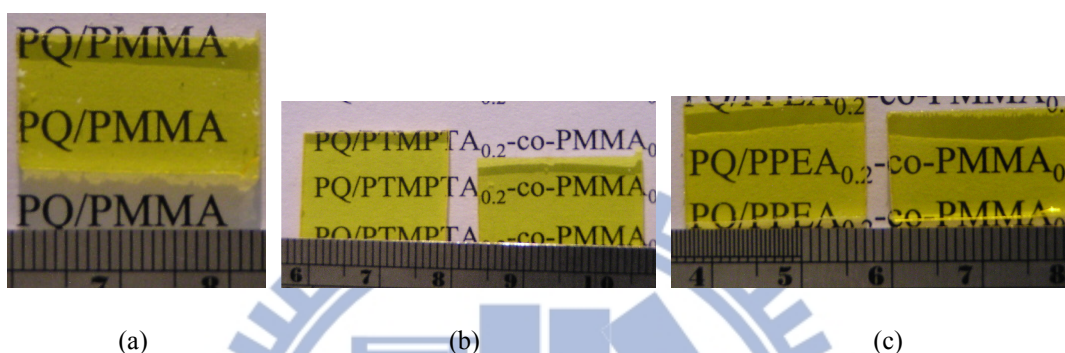


圖 3-5 樣品照片圖: (a) PQ/PMMA; (b) PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA); (c) PQ/Poly-(PEA-co-MMA)。

為了確定固體中的單體含量，我們使用熱重分析儀分析固體中成分的重量；使用的儀器型號為 DuPont TGA-Q500；首先將固體於室溫中放入充滿氮氣的密閉腔體中，然後以每分鐘 2 度 C 的速率緩慢升溫至聚合體的玻璃轉相溫度，PMMA、PTMPTA、與 PPEA 的轉相溫度分別為 127、127 與 110 度 C[83]；然後在玻璃轉相溫度維持 800 分鐘，此過程中，所有的單體皆被燒熔，其他的高分子維持固體狀態，重量不會再有變化；然後以每分鐘 10 度 C 的速率，逐漸升溫，直到所有固體成分皆被燒熔為止；實驗結果如圖 3-6(a)所示，PQ 粉末的熔點為 210 度 C，當溫度高於 210 度時，PQ 的重量會急遽下降，急遽下降之溫度代表固體材料的熔點，此溫度和廠商提供的 PQ 資料接近，PQ 熱重分析曲線說明此方法可用於分析單體成分比例。PQ/PMMA 在 370 度 C 後，重量開始急遽下降，PQ/Poly-(PEA-co-MMA)則是在 380 度 C 後，而 PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)的熔點略高，約 410 度 C，這是因為 TMPTA 的多官能基使長鏈狀分子在形成過程中，更容易形成分子量高的長鏈，結構為多長鍊之結合，因此熔點較高；此外，三種樣品皆

在 92% 重量時急遽下降，代表皆含有 8% 的單體與寡聚體；為了觀察單體的燒熔狀況，我們將低溫燒熔階段放大檢視，如圖 3-6 (b) 所示；垂直線代表溫度維持在樣品的玻璃轉相溫度，持續 800 分鐘，在樣品之玻璃轉相溫度之前，單體皆被燒熔，約有 2%；與過去的 PQ/PMMA 相比，約少 8% 單體含量，這可能是因為在二階段熱聚合過程中，第二階段的時間為 48 小時，比過去的 24 小時來的長，因此單體含量較少。

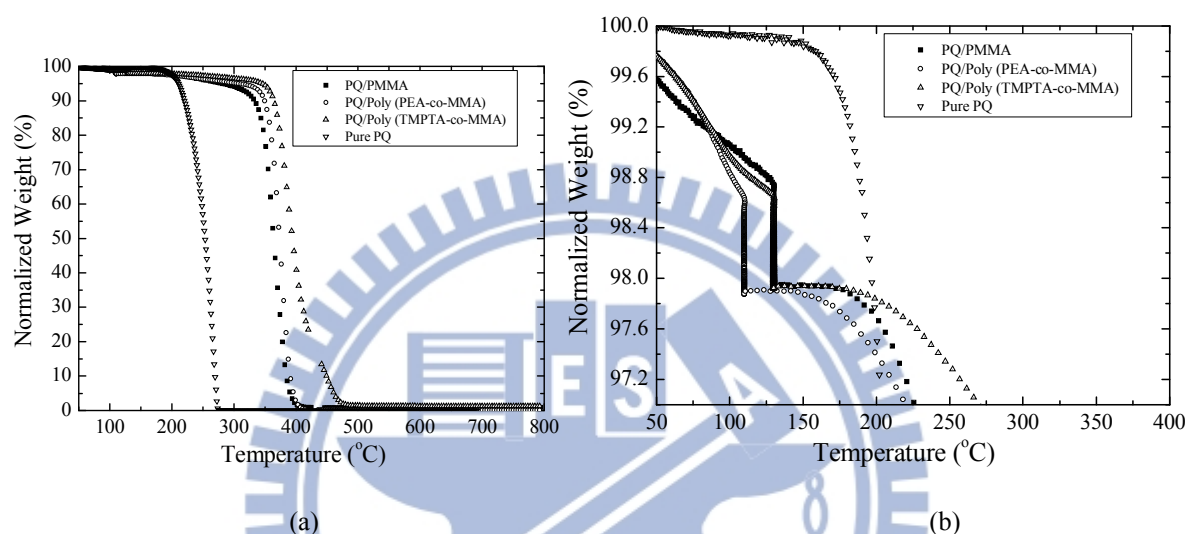


圖 3-6 共基底感光高分子之熱重分析結果: (a) 室溫加熱至 800 度 C 的重量變化; (b) 低溫區的重量變化。

3.3.1 體積全像特性測量

接著我們測量樣品的體積全像特性；我們採用旋轉多工架構，每轉 0.8 度記錄一張全像，每張全像的曝光能量約為 $0.9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，每道記錄光強度為 $75 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，記錄 6 秒，讀取 2 秒，實驗結果如圖 3-7 所示，我們針對實驗結果作曲線擬合，得出各個樣品的動態範圍與敏感度，如表 3-1 所示；可以發現具有較高活性的 PEA 為共基底單體，確實可以提高材料的敏感度與動態範圍，其動態範圍為 PQ/PMMA 的 1.42 倍，達 4.05；敏感度也提升一倍之多，達 $0.578 \text{ cm}^2/\text{J}$ ；但是以 TMPTA 為共基底分子的材料，其動態範圍與 PQ/PMMA 相當，敏感度的提升幅度亦不高，這與原來的設計目的不相符合，需要更進一步分析。

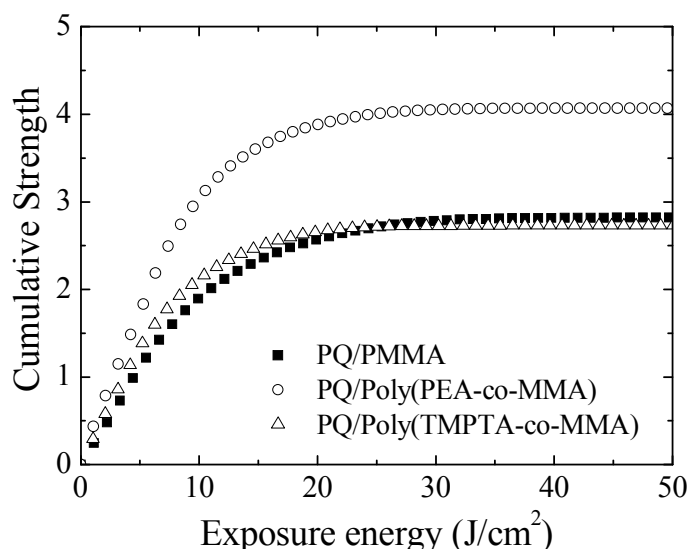


圖 3-7 共基底感光高分子之體積全像特性測試結果。

	PQ/PMMA	PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)	PQ/Poly-(PEA-co-MMA)
<i>M/#</i>	2.85	2.75	4.05
$E_r(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$	9.17	7.02	6.61
$S(\text{cm}^2/\text{J})$	0.288	0.362	0.578

表 3-1 共基底感光高分子之動態範圍、特性曝光常數與敏感度

為了確定共基底感光高分子的光致折射率變化來源，我們進行質譜分析。實驗結果如所圖 3-8 所示；圖 3-8(a)顯示，在未曝光的 PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)中，完全沒有 TMPTA 單體(296)的訊號，已曝光的樣品中，亦沒有 PQ 與 TMPTA 一對一結合(504)的訊號，這表示說，經過二階段熱聚合成形的樣品，所有的 TMPTA 皆聚合形成高分子鍊，並沒有 TMPTA 單體殘存於固體塊材中，因此 PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)的動態範圍與敏感度並沒有提升，敏感度少量的提昇可能因為於結合在分子鍊上的 TMPTA，有未參與聚合反應的乙烯基，因此可以少量加速光化學反應；而圖 3-8 (b)顯示，曝光的 PQ/Poly-(PEA-co-MMA)中，有 PQ 與 MMA 的一對一結合(308)的訊號，亦有較弱 PQ 與 PEA 的一對一結合(400)的訊號，因此顯著提升材料的動態範圍與敏感度，與原來的設計目的相同。

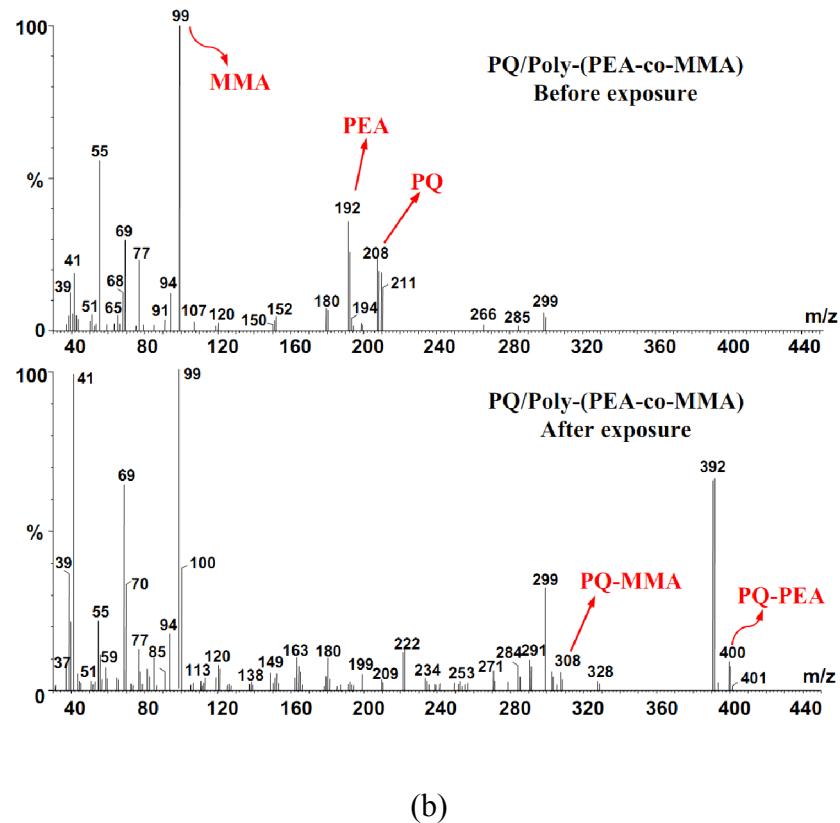
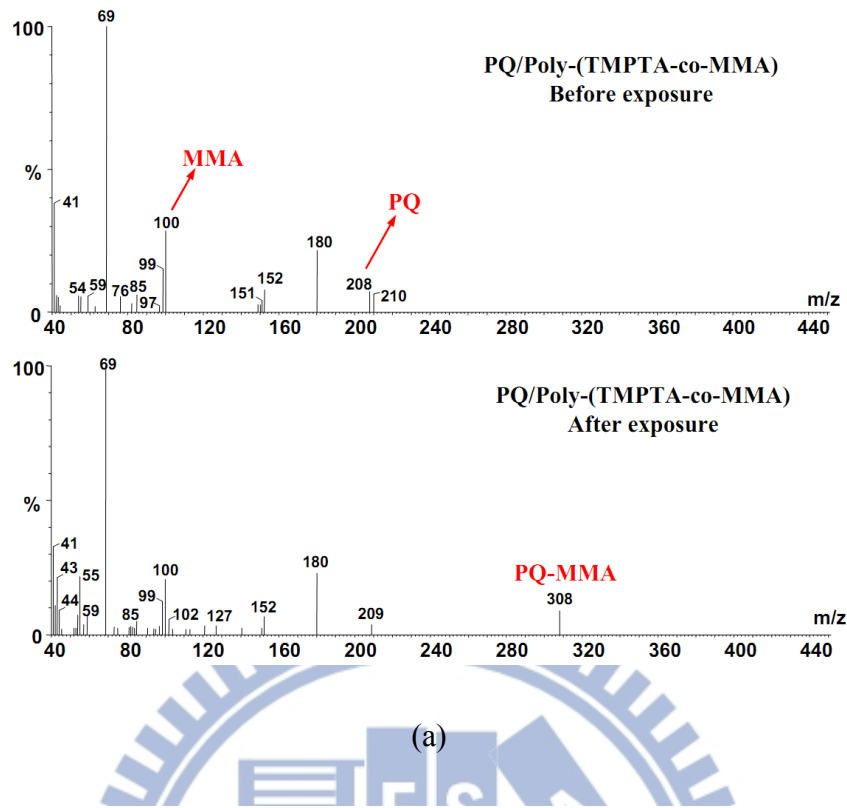


圖 3-8 共基底感光高分子質譜分析結果(a)PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)曝光前後之質譜圖;(b))PQ/Poly-(PEA-co-MMA)曝光前後之質譜圖。

回顧製作樣品時所碰到的問題，以 TMPTA 為基底材料時，因聚合過於快速使得材

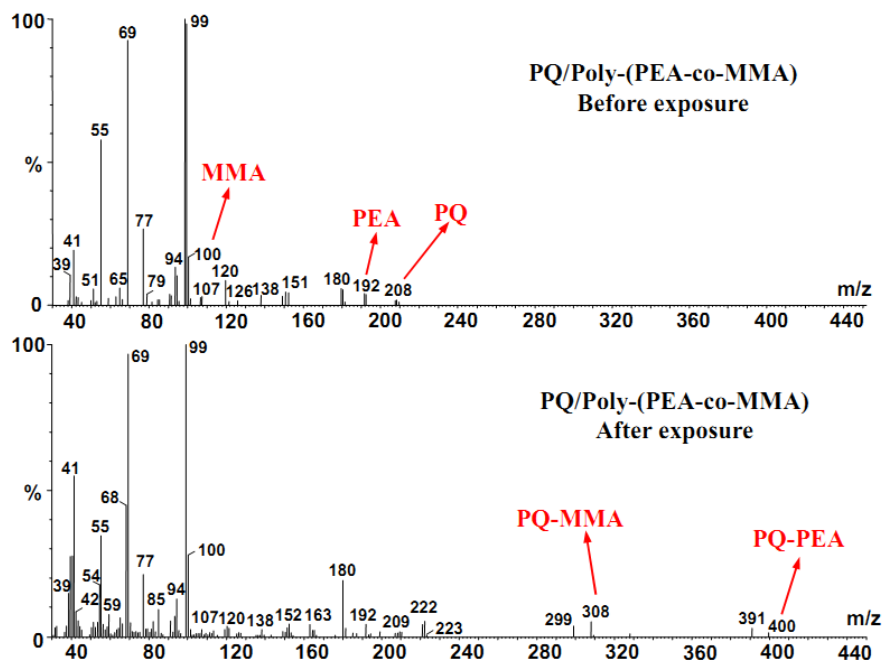
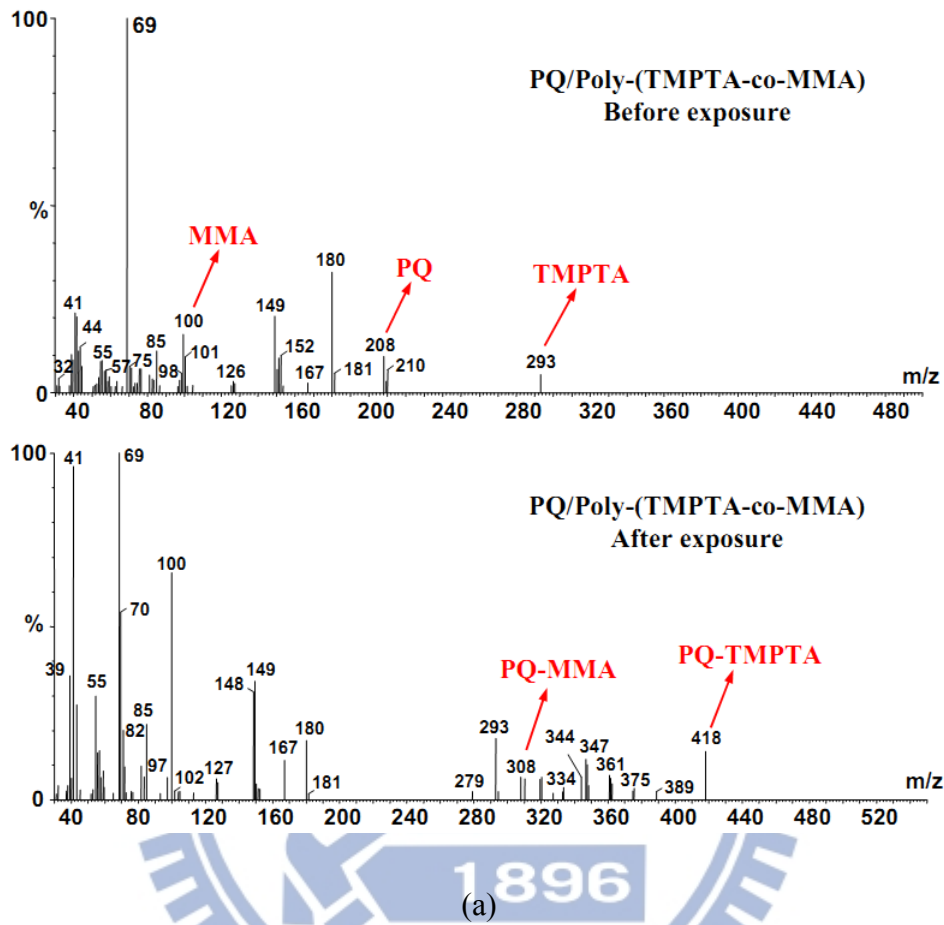
料的光學品質下降；因此，在 TMPTA 共基高分子塊材的製作過程中，大部分的 TMPTA 單體都會參與聚合，使得 TMPTA 單體含量沒有預期的多，熱重分析中，PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)略高的熔點間接說明此可能性；而從質譜分析圖中，我們確認此推論正確，在曝光前的樣品，並沒有 TMPTA 單體的訊號(296)，曝光後的 PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)中，沒有 PQ 與 TMPTA 的一對一結合的訊號，大部分的光致折射率變化依然由 PQ 與 MMA 的一對一結合所致，與原先的設計方向不同；另一方面，從 PQ/Poly-(PEA-co-MMA)的動態範圍與敏感度的效能增加，可知我們的想法是正確的；若要藉由增加 TMPTA 含量來增加乙烯基基團的含量，可從改進製程方面著手。

3.4 製程改進

改良二階段熱聚合成型流程為：首先將 0.112 g 的光敏感劑 PQ 與 0.16 g 的 AIBN 加入 12.5824g 的 MMA 中，充份攪拌與超音波震盪後，置入 35 度 C 的烘箱中烘烤 24 小時，直到黏度上升；此時再加入 MMA 或是共基底的單體 TMPTA 與 PEA 直到溶液總重為 16g，形成與前章節相同比例成分之溶液，略為攪拌混合均勻後，灌入先行製作完成的 2mm 厚的玻璃模中，放入 40 度 C 的熱風循環烘箱烘烤 48 小時，可得含有較高摻雜單體的感光高分子，而 PQ 的成分比例一樣為 0.7 wt.%，AIBN 則是 1 wt.% [84]。

首先我們先透過質譜分析，確認樣品中的分子組成，實驗結果如圖 3-9 所示；圖 3-9(a)顯示，曝光前的 PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)，有出現類似 TMPTA(296)單體的訊號(293)，證明改良製程成功的將 TMPTA 單體包覆在固體塊材中，其分子量比預期少 1~2，應是代表分子碎片的撞擊產生的脫氫現象；而在曝光後的樣品中，可觀察到 PQ-MMA 的訊號(308)，由於 PQ 與 TMPTA 的一對一結合的訊號(504)為偵測器之極限，因此不易觀察到相對應的訊號，但是訊號 418 恰好是 PQ-TMPTA 產物少一個丙烯酸酯($C_4H_5O_2$ 分子量 86)之訊號，代表改良製程的材料的光致折射率變化依然來自於 PQ 與單體的一對

一結合所致，而此光化學反應不會引發材料的收縮；圖 3-9(b)，顯示 PQ/Poly-(PEA-co-MMA)的曝光前後的分子成分的改變，與之前的結果相同。



(b)

圖 3-9 利用改進之二階段熱聚合成型的共基底感光高分子之質譜分析結果：(a) PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)；(b) PQ/Poly-(PEA-co-MMA)。

接著我們測量改良二階段熱聚合製程之樣品的體積全像特性測試；實驗參數相同，實驗結果如圖 3-10 所示；我們將曲線擬合的結果同樣列表於表 3-2；首先，透過改良製程所製作的樣品，其體積全像特性得到全面性的提升，以 PQ/PMMA 為例，動態範圍上升至 3.35，增加 17%，敏感度增加至 0.6，增加 94%，其他的特性增加幅度列於表格中；而 PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA) 增加幅度最大，同時也是共基底感光高分子中，體積全像特性最好的一種，動態範圍達 7.01，敏感度達 $0.97 \text{ cm}^2/\text{J}$ 。結果顯示，改良二階段熱聚合成型可幫助提高 PQ/PMMA 的體積全像特性；因此，摻雜多乙烯基單體與增加活性較大之單體(含有苯環)，確實可提升 PQ/PMMA 的反應活性，這結果提供一個明確的方向來持續改進我們的樣品。

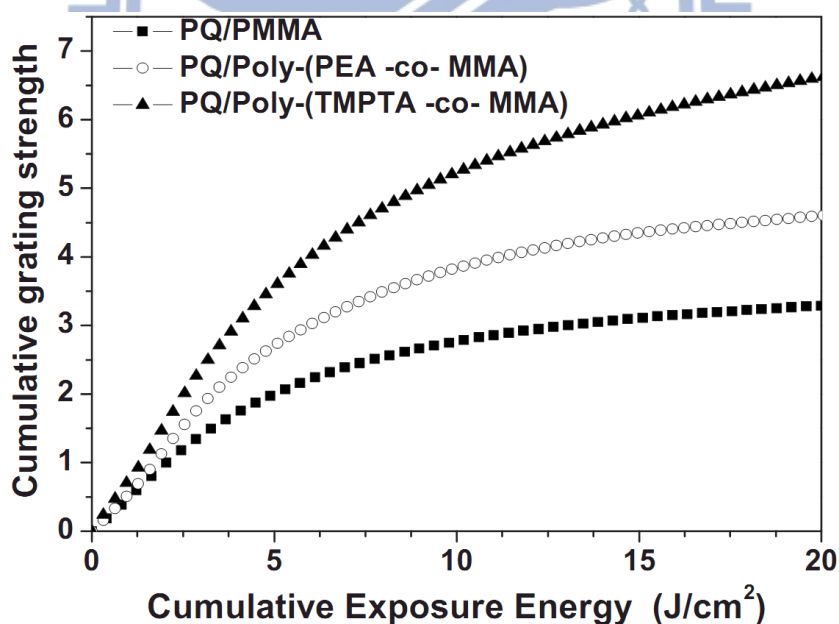


圖 3-10 改良製程的共基底感光高分子材料之體積全像多工儲存測試結果。

	PQ/PMMA	PQ/Poly-(TMPTA-co-MMA)	PQ/Poly-(PEA-co-MMA)
M/#	3.35 (+17%)	7.01 (+155%)	4.98 (+23%)

$E_{\tau}(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$	5.63	7.27	6.3
$S(\text{cm}^2\cdot\text{J}^{-1})$	0.6 (+94%)	0.97 (+149%)	0.79 (+30%)

表 3-2 改良製程之共基底感光高分子之動態範圍、曝光特性常數與敏感度。

改良二階段製程的成功說明要改進 PQ/PMMA 的動態範圍與敏感度要從樣品組成與反應機制著手；PQ/PMMA 的組成為光敏感劑，少量單體，不參與光反應的高分子基材，反應機制為光敏感劑與少量單體的一對一結合；要改進其體積全像特性，不外乎增加光致折射率變化以及藉由增加乙烯基濃度，增加 PQ 抓取乙烯基的速率與活性。

3.5 小結

本章節中，首先我們提出標準方法測量樣品的體積全像特性，實驗結果顯示，2 mm 厚的 PQ/PMMA 的動態範圍為 2.86，敏感度為 $0.31 \text{ cm}^2\cdot\text{J}^{-1}$ ；而傳統鹵化銀全像片，敏感度約在 $10 \text{ cm}^2\cdot\text{mJ}^{-1}$ ，比 PQ/PMMA 的敏感度約大 300 倍[85]；這是利用低溫二階段製程製程所製作出來的 PQ/PMMA，其光致折射率變化主要來源是 PQ 抓取 MMA 上之乙烯基的氫原子，形成一對一的反應物；基材本身不參與光化學反應，敏感度不如光聚合或光鏈結系統之感光高分子來的高；而另一方面，與交通大學光電工程所的趙于飛老師合作，利用橢圓儀測量曝光前後的 PQ/PMMA 的折射率變化，為 0.01[74]，若記錄光波長為 514 nm，厚度為 2mm 的 PQ/PMMA，代入(3.1)，此折射率變化對應的動態範圍約是 125；因此，如何加速此過程或引出反應物光致折射率變化的潛能，便是改善 PQ/PMMA 的關鍵所在。

本節最後將過去十年，我們與交通大學材料工程系黃華宗教授合作，改進 PQ/PMMA 之體積全像特性的結果整理比較；以相同研究成果中之 PQ/PMMA 為標準，將各種方法所得到的動態範圍與敏感度增加比例列出，如表 3-3 所示[84, 86-90]；在改善環境(Ambient)的研究中，增加乙烯基濃度，動態範圍與敏感度達 2.5 倍，這也意味著

在 PQ 濃度低的固態塊材中，乙烯基並不一定在 PQ 附近可作為反應之用；在加速電子交換速率方面，在 PQ 的位置 3 上鏈結一個甲基與異丙基，為 1-isopropyl-7-methyl-9,10-phenanthrenequinone，簡稱 PQ1，其結果相當驚人的，敏感度提升至 4.4 倍；另一方面，若在 PQ 的位置 3 上增加一個硝基(NO₂)，形成 PQ2(2-nitrophenanthrenequinone)，在光敏感劑皆為相同莫爾濃度(Molar concentration)時，動態範圍有少量的增幅，而敏感度卻只有 PQ/PMMA 的 63%，主因是硝基的特性為拉電子基團，降低曝光後的 PQ 的推電子基的功能；另一方面，這告訴我們光敏感劑濃度也是一個關鍵的因素；摻雜有機金屬(Organometallics)可有效增加 PQ/PMMA 的動態範圍與敏感度，若摻雜濃度為 0.35 wt.%的 ZnMA，動態範圍提升至 3.11 倍，敏感度至 2.41 倍；雖然敏感度的增幅沒有 PQ1/PMMA 來的高，但動態範圍之增幅為最高，達 3.11 倍。摻雜有機過度金屬元素亦可提升材料的動態範圍與敏感度，約增加 2 倍；根據 PQ2/PMMA 的結果，選擇 DMNA 作為催化劑，亦提升材料的動態範圍至 2.68 倍與敏感度至 3.13 倍；這些結果告訴我們，利用摻雜系統的特性，我們可以加入不同的分子，作為直接參與光化學反應的材料或是催化劑，增加材料的效能。

Method	Mechanism	Key molecules (functional groups)	M/#	S(cm ² ·J ⁻¹)	Years
Copolymer*	Concentration of monomer	TMPTA (Vinyl groups)	255%	249%	2006
Copolymer*	Concentration of monomer	PEA (Vinyl groups)	123%	130%	2006
PQ1	Electron transfer Acceleration	PQ1 (alkyl groups)	160%	444%	2007

PQ2 (Same Molar concentration)	Larger photo-induced index change	PQ2 (NO ₂)	115%	63%	2007
Organometallics	Catalyst	ZnMA (Zn)	311%	241%	2006
Lanthanoid organometallics	Catalyst	Lu(ac) ₃ (Lu)	206%	229%	2009
NLO co-dopant	Catalyst	DMNA (NO ₂)	268%	313%	2011

*改良二階段製程。

表 3-3 各種改進 PQ/PMMA 感光高分子之效能增進比較。



第四章、PQ/PMMA 光高分子雙波長全像記錄特性分析

4.1 前言

由前章所述，PQ/PMMA 是高光學品質、數公分厚的體積全像儲存媒介，並具有可供全像應用所需的動態範圍($M/\# \sim 3$)，並且於曝光後，材料的體積改變小至可以忽略($<10^{-5}$)，與熱膨脹係數相當，非常適合作為體積全像儲存與全像繞射元件的應用。自 1998 年來，有許多的文獻探討應用 PQ/PMMA 於體積全像儲存[21, 56, 57]，亦有許多文獻探討利用 PQ/PMMA 製作光通訊被動元件[33, 91, 92]；由於 PQ/PMMA 可製作成數公分厚的固體塊材，相較於光聚合系統的感光高分子，PQ/PMMA 橫向截面可製作成較大的尺寸，光耦合較為容易[93, 94]；因此相當適合做多頻道布拉格反射濾波元件；例如，PQ/PMMA 解調多工器(Demultiplexer)，可用於過濾數種波長混合的入射光，將其中單一波長(頻道)的資訊繞射至偵測器；受限於 PQ 的感光範圍，過去的製作方法皆是利用 488-532 nm 波長的光作為寫入光，並設計兩道寫入光的夾角，使其布拉格光柵之週期可反射特定波長之光，可為相當優秀的光隔離器；但是此製作方法不適合用於設計多頻道的光加入與分離器(Optical Add/Drop Multiplexer, OADM)[95]。所以，唯一的方式使得材料直接對通訊波長的光敏感，可以直接利用通訊波長光源在材料上記錄全像；另一方面，生醫檢測系統中所需要的繞射元件，可繞射近紅外光之訊號，亦可利用此方式製作[36-38, 96]。

因此，我們提出雙波長全像記錄；雙波長全像記錄代表利用一道均勻短波長光波與較長波長之干涉光場，同時照射樣品；其全像記錄架構如圖 1-4(a)所示，兩道 S 偏極化之紅光以入射角 θ 對稱入射樣品形成干涉圖樣，短波長光正向入射材料，而使材料對於紅光敏感；染料分子吸收長波長之光能量產生光化學反應，進而改變材料折射率；若將短波長光源關閉，則材料對長波長光能量並不敏感，因此無法記錄全像；因此，短波

長光源亦稱為致敏光源(Gating light)，材料會因為致敏光源的照射，而對長波長光源能量敏感；如圖 1-4(b)所示，在沒有致敏光照射的區域($|x| > \Lambda/2$)，染料分子並不會有反應。

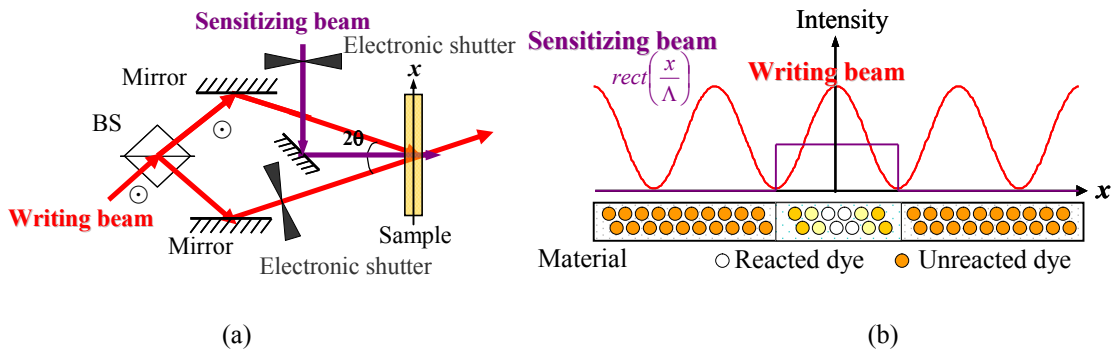


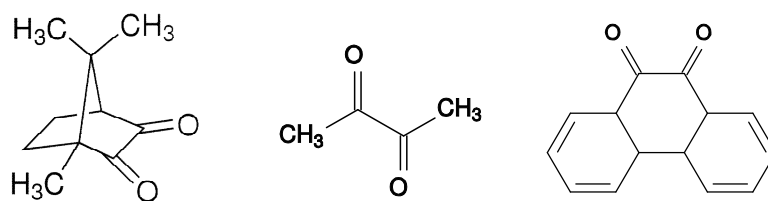
圖 4-1 雙波長全像記錄示意圖；(a)全像光學記錄架構圖；(b)材料內部的光化學反應示意圖。

有別於單波長全像記錄，雙波長全像記錄方法具有幾個特性；第一，直接利用長波長光源記錄全像，並透過控制致敏光源，在特定區域記錄全像光柵，而在沒有致敏光源曝照的區域，則不會發生光化學反應，消耗材料，達到選擇性記錄(Selective recording)的優點；第二，在材料飽和前，只用長波長光源讀取全像時，並不會破壞全像光柵結構，使得之前所記錄的資訊消失，有著非破壞性讀取(Non-volatile readout)的特性。這些材料特性，使得我們可直接利用近紅外光光源、甚至光通訊波段($1.3\mu\text{m}/1.55\mu\text{m}$)光源製備窄頻濾波元件($\Delta\lambda < 0.8 \text{ nm}$)，並避免布拉格失配問題，亦避免原先所記錄的全像因為讀取光的照射而降低繞射效率，也適合在材料上記錄多個濾波元件；另一方面，PQ/PMMA在曝光後並不會產生收縮效應，使得需要紅光甚至是紅外波段的體積全像應用得以實現。

最早在 1975 年，M. J. Jeudy 與 J. J. Robillard 摻雜光致色變染料(Photochromic dye)，Indolinospiroiran(P 265)，與 Acrylamide 及 Triethanolamine 至 PVA 薄膜($100 \mu\text{m}$)中，利用 UV 燈($300\text{-}400 \text{ nm}$)做為致敏光，氬氫雷射做為寫入光，成功得到繞射效率接近 100% 的薄全像[97]；在干涉條紋的暗區，只受 UV 曝照的 P 265 會引發單體與 Triethanolamine 的聚合；在 1981 年，D. M. Burland 的研究團隊首次利用第二章所述的雙波長曝光機制，

在 高 分 子 材 料 上 成 功 記 錄 全 像 [98]；所 使 用 的 高 分 子 材 料 為 呋 啞 (Carbazole) 染 料 摻 雜 PMMA 薄 膜，厚 度 為 0.2 mm，致 敏 光 源 波 長 為 333.3 nm，記 錄 光 源 波 長 為 488 nm 雷 射；次 年，其 研 究 團 隊 利 用 丁 二 酮 (Biacetyl) 染 料 摻 雜 聚 合 氰 丙 烯 酸 酯 (poly-cyanoacrylate) 薄 膜，厚 度 為 0.8 mm，更 將 記 錄 光 源 波 長 延 伸 至 近 紅 外 光 波 段 (753.4 nm)，甚 至 利 用 1064 nm 的 脈 衝 雷 射 作 為 全 像 記 錄 光 源 [99]；能 夠 實 現 雙 波 長 全 像 記 錄 的 最 主 要 原 因，是 這 些 染 料 分 子 皆 具 有 四 能 階 系 統 (Four level system)，能 階 特 性 為 可 連 續 激 發 的 介 穩 中 間 態 能 階 (cascade-excited metastable intermediate levels)，下 一 節 會 有 更 詳 細 的 敘 述；之 後，雙 波 長 全 像 記 錄 僅 限 於 薄 膜 高 分 子 的 應 用 與 研 究 [100, 101]；2007 年，日 本 NTT 的 研 究 團 隊 以 市 售 高 分 子 材 料 TP-1G 為 基 材，在 其 中 摻 雜 雙 矽 烷 基 五 噻 吩 (bis(silyl)pentathiophene) 的 雙 波 長 感 光 染 料 和 起 始 劑 Irgacure 651，或 2,2-雙 烷 氧 基 2-基 苯 基 乙 醯 苯 (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone)，製 作 出 一 種 厚 25 μ m 的 高 分 子 薄 膜，致 敏 光 源 波 長 為 410 nm 藍 光 雷 射，記 錄 光 源 波 長 為 660 nm，並 展 示 此 材 料 在 多 層 薄 膜 光 導 全 像 記 憶 卡 的 應 用 [102]。

從 文 獻 中 可 歸 納 出 具 有 α 雙 酮 (α -diketone) 結 構 的 分 子，其 三 重 態 (Triplet state) 的 能 隙 較 小，並 具 有 半 衰 期 (Lifetime) 較 長 的 介 穩 中 間 態 能 階 (Meta-stable levels)；適 合 用 於 長 波 長 的 全 像 記 錄； α 雙 酮 結 構 是 指 相 鄰 碳 上 的 兩 個 C=O 官 能 基 (Carbonyl group)，如 丁 二 酮 (biacetyl, BA) 或 樟 腦 (camphorquinone, CQ)，其 化 學 結 構 式 分 別 如 圖 3-3(a) 與 圖 3-3(b)，皆 被 證 明 其 三 重 態 皆 可 吸 收 紅 外 光 [103]；而 PQ 染 料 分 子 亦 有 相 同 的 α 雙 酮 結 構，應 也 會 有 類 似 的 光 化 學 反 應，具 有 介 穩 中 間 態 能 階，因 此 適 合 用 於 雙 波 長 全 像 記 錄。



(a) (b) (c)
圖 4-2 α -diketone 類分子之化學結構式：(a) biacetyl; (b) camphorquinone;
(c) 9,10-Phenanthrenequinone。

4.2 雙波長全像記錄光化學機制

類似第二章所述的單波長光源激發的光化學機制，雙波長記錄中，染料分子在能階之間的受光躍遷如圖 2-1 所示，左側兩能階為單重態(Single state)能階，在基態 S_0 的分子只受致敏光(Gating beam)激發，躍遷至高能階 S_1 ，在此能階的分子為暫態，半衰期很長($>10^9$ sec)，但是會很快地會透過系間轉換(Intersystem crossing)衰變至三重態 T_1 ； T_1 三重態分子與激發單重態(S_1)分子的差異在於分子中被激發的電子與原先在同軌域的電子自旋方向相同，如圖 2-10(c)所示，三重態分子透過分子震動或無光轉換，亦會衰變至基態，半衰期從數毫秒甚至可達數百秒；半衰期愈長，分子更容易在此介穩中間態能階累積，增加分布密度(Population density)，大幅提升分子受光躍遷的機率，同時 α 雙酮衍生物之三重態對長波長光子(Writing beam)敏感；三重態 T_1 的分子吸收長波長光子能量後，躍遷至 T_n ，此時分子具有較大的活性、甚至形成自由基，會與周遭分子反應，形成反應物；而在雙波長全像記錄中，長波長寫入光源為干涉條紋，因此反應物(Reactant)密度的空間分布正比於干涉條紋，形成全像。

由於 T_1 衰變至基態 S_0 是一種無光放射轉換(Radiationless transition)，分子會透過震動或其他方式衰變，因此影響介穩態中間能階半衰期的因素有下列幾點：1. Franck-Condon 因子(Franck-Condon factor)，愈大，半衰期愈短；2. 自旋-軌道耦合(Spin-orbit coupling)因子愈大，半衰期愈短；3. 溫度效應(Temperature effects)，環境溫度愈高，半衰期愈短；4. 同位素效應，雙酮結構的碳分子上的其他鍵結為同位素，如氘、氚等，會使半衰期變長；5. 固體塊材的包覆，會使半衰期變長；在往後設計雙波長全像記錄材料時，這些因素可供參考[104]。

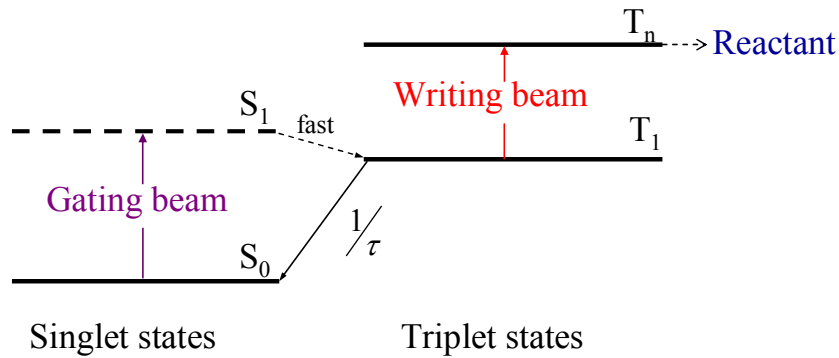


圖 4-3 可連續激發的介穩中間態能階示意圖。

4.3 PQ 之雙波長曝光模型

類似第二章的四能階模型，我們可提出 PQ/PMMA 的雙波長曝光模型，如圖 2-3 所示，說明 PQ 染料分子在雙波長光源曝光時的光化學動態；位於基態的 PQ，分佈量為 N_0 ，受致敏光激發躍遷至高能階單重態，致敏光源的強度為 I_{UV} ，光通量密度為 ρ_{UV} ，此光躍遷的量子效率(Quantum yield)為 q_{UV0} ，在此高能單重態的分佈量為 N_1 ，透過內系統交互轉換，衰變至三重態 T_1 ，此能階之分佈為 N_2 ，然後受長波長光激發，長波長光源光強度 I_R ，對應光通量密度為 ρ_R ，此光躍遷的量子效率為 q_R ，形成具有活性的三重態分子，分佈為 N_3 ，此時具有活性的 PQ 可與單體 MMA 或基材上的氫鍵反應，形成光反應物，改變材料折射率；由於三重態 PQ 會吸收 300 nm 至 700 nm 的光子[67, 72]，因此亦會吸收致敏光源光子，跳躍至更高能階，此光躍遷的量子效率為 q_{UV0} ，因此我們額外設計一高能階三重態，此能階分佈為 N_B ，此能階中的分子也具有活性，也可視為與長波長光源所激發的分子位於同一能帶；在雙波長記錄當中，由於致敏光源為均勻光源，而致敏光源曝照形成的反應物，會破壞因干涉圖樣形成的反應物之正弦空間分布，使得基本正弦光柵的振幅降低，所以此能階亦可稱為漂白態(Bleached state)；最後此兩高能階三重態的分子會與周遭單體上的官能基進行反應，形成反應物，反應物濃度為 N_P ；對應 N_3 與 N_B 兩能階的光反應速率分別 k_{3P} 與 k_{BP} ；假設各能階的分子具有半衰期，為 $\tau_{ij}(i,j = 0,1,2,3,B)$ ，其代表由 N_i 能階衰變至 N_j 能階，如圖 2-3 所示。

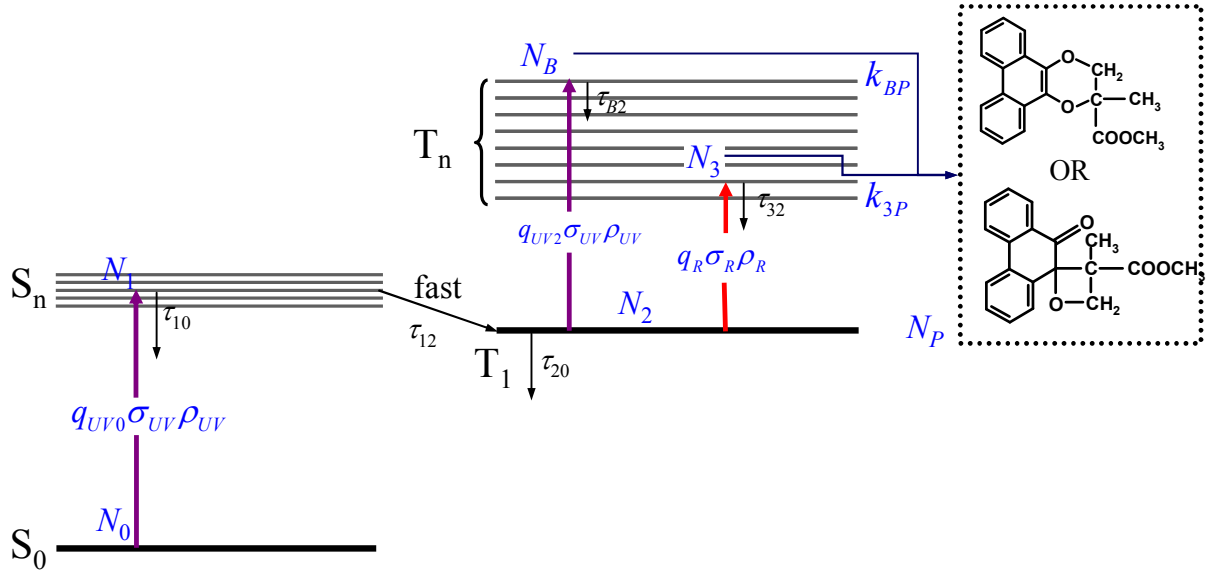


圖 4-4 PQ 染料分子於雙波長全像記錄的四能階模型。

4.3.1 速率方程式

根據圖 2-3，我們可以列出各能階的速率方程式(Rate equation)：

$$\frac{dN_0}{dt} = -q_{UV0}\sigma_{UV}\rho_{UV}N_0 + \frac{N_2}{\tau_{20}} + \frac{N_1}{\tau_{10}} \quad (4.1)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = q_{UV0}\sigma_{UV}\rho_{UV}N_0 - \frac{N_1}{\tau_{12}} - \frac{N_1}{\tau_{10}} \quad (4.2)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -q_{UV2}\sigma_{UV}\rho_{UV}N_2 - q_R\sigma_R\rho_R N_2 + \frac{N_3}{\tau_{32}} + \frac{N_B}{\tau_{B2}} + \frac{N_1}{\tau_{12}} - \frac{N_2}{\tau_{20}} \quad (4.3)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = q_R\sigma_R\rho_R N_2 - \frac{N_3}{\tau_{32}} - k_{3P}N_3N_{MMA} \quad (4.4)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = q_{UV2}\sigma_{UV}\rho_{UV}N_2 - \frac{N_B}{\tau_{B2}} - k_{BP}N_BN_{MMA} \quad (4.5)$$

$$\frac{dN_P}{dt} = k_{3P}N_3N_{MMA} + k_{BP}N_BN_{MMA} \quad (4.6)$$

其中 σ_{UV} 和 σ_R 分別為材料每莫爾分子對於紫光和紅光的吸收截面(Absorption cross section)， ρ_{UV} 和 ρ_R 分別為紫光與紅光的光通量密度； N_{MMA} 為殘存單體或官能基的密度；為簡化計算，可以假設吸收截面的面積為 1 個單位面積；以上的方程式組可以進一步簡化；首先，高能階單重態的 PQ 半衰期都非常長($\tau_{10} > 10^9$ 秒)，PQ 的系間轉換之量子效率很接近 100%，轉換速度又快($\tau_{12}^{-1} > 10^{11} \text{ sec}^{-1}$)，在三重態 T_1 的 PQ 分子之半衰期 τ_{20} ，在苯溶液中約為 100 秒，在固體塊材中會更大；而具有活性的 PQ 三重激發態，並不會

回復成第一階三重態，並且與周遭官能基反應，因此可視為高能階三重態的半衰期很長 ($\tau_{32}, \tau_{B2} \rightarrow \infty$)；因此，方程式中，各個能階的自發衰變速率皆可忽略；而在我們的 PQ/PMMA 當中，光致折射率變化由 PQ 分子與單一 MMA 結合所致，整個反應在一獨立系統中發生，因此 PQ 染料分子的數量並不會隨著曝光而減少，PQ 的總量為 N_A ，所以 $N_A = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + N_B$ ；另外，根據模型，我們可以很直覺地寫出各個能階的分佈初始值： $N_0 = N_A$ 與 $N_1 = N_2 = N_3 = N_B = 0$ ；而各能階分佈的穩定值為 $N_3 + N_B = N_A$ 與 $N_0 = N_1 = N_2 = 0$ ；根據以上的邊界條件與條件，可解得各能階的分佈：

$$N_0 = N_A \exp(-q_{UV0}\rho_{UV}t) \quad (4.7)$$

$$N_1 = \frac{q_{UV0}\rho_{UV}\tau_{12}}{1 - q_{UV0}\rho_{UV}\tau_{12}} N_A [\exp(-q_{UV0}\rho_{UV}t) - \exp(-t/\tau_{12})] \quad (4.8)$$

$$N_2 = \frac{q_{UV0}\rho_{UV}N_A \exp[-(q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)t]}{(-q_{UV0}\rho_{UV} + q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)(-1 + q_{UV2}\rho_{UV}\tau_{12} + q_R\rho_R\tau_{12})} + \frac{q_{UV0}\rho_{UV}}{(1 - q_{UV0}\rho_{UV}\tau_{12})(-q_{UV0}\rho_{UV} + q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)} \frac{N_A \exp(-q_{UV0}\rho_{UV}t)}{N_A \exp(-t/\tau_{12})} - \frac{q_{UV0}\rho_{UV}\tau_{12}}{(1 - q_{UV0}\rho_{UV}\tau_{12})(-1 + q_{UV2}\rho_{UV}\tau_{12} + q_R\rho_R\tau_{12})} \quad (4.9)$$

$$N_3(t) = \frac{N_A q_R \rho_R q_{UV0} \rho_{UV} \exp(-N_{MMA} k_{3P} t)}{(1 - \tau_{12} N_{MMA} k_{3P})(q_{UV0} \rho_{UV} - N_{MMA} k_{3P})(q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R - N_{MMA} k_{3P})} - \frac{q_R \rho_R q_{UV0} \rho_{UV} N_A (q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R - N_{MMA} k_{3P})^{-1} \exp[-(q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R)t]}{(-q_{UV0} \rho_{UV} + q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R)(-1 + q_{UV2} \rho_{UV} \tau_{12} + q_R \rho_R \tau_{12})} - \frac{q_{UV0} \rho_{UV}}{(q_{UV0} \rho_{UV} - N_{MMA} k_{3P})(1 - q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12})(-q_{UV0} \rho_{UV} + q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R)} \frac{1}{q_R \rho_R N_A \exp(-q_{UV0} \rho_{UV} t)} + \frac{q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12}}{(1 - q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12})} \frac{q_R \rho_R N_A (1/\tau_{12} - N_{MMA} k_{3P})^{-1} \exp(-t/\tau_{12})}{(-1 + q_{UV2} \rho_{UV} \tau_{12} + q_R \rho_R \tau_{12})} \quad (4.10)$$

$$N_B(t) = \frac{N_A q_{UV2} \rho_{UV} q_{UV0} \rho_{UV} \exp(-N_{MMA} k_{BP} t)}{(1 - \tau_{12} N_{MMA} k_{BP})(q_{UV0} \rho_{UV} - N_{MMA} k_{BP})(q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R - N_{MMA} k_{BP})} - \frac{q_{UV2} \rho_{UV} q_{UV0} \rho_{UV} N_A (q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R - N_{MMA} k_{BP})^{-1} \exp[-(q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R)t]}{(-q_{UV0} \rho_{UV} + q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R)(-1 + q_{UV2} \rho_{UV} \tau_{12} + q_R \rho_R \tau_{12})} - \frac{q_{UV0} \rho_{UV}}{(q_{UV0} \rho_{UV} - N_{MMA} k_{BP})1 - q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12}} \frac{1}{q_{UV2} \rho_{UV} N_A \exp(-q_{UV0} \rho_{UV} t)} + \frac{q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12}}{1 - q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12}} \frac{q_{UV2} \rho_{UV} N_A (1/\tau_{12} - N_{MMA} k_{BP})^{-1} \exp(-t/\tau_{12})}{(-1 + q_{UV2} \rho_{UV} \tau_{12} + q_R \rho_R \tau_{12})} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned}
N_p(t) = N_A & \\
& - \frac{N_A q_R \rho_R q_{UV0} \rho_{UV} \exp(-N_{MMA} k_{3P} t)}{(1 - \tau_{12} N_{MMA} k_{3P})(q_{UV0} \rho_{UV} - N_{MMA} k_{3P})(q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R - N_{MMA} k_{3P})} \\
& + \frac{N_{MMA} k_{3P} q_R \rho_R q_{UV0} \rho_{UV} N_A (q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R - N_{MMA} k_{3P})^{-1} \exp[-(q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R) t]}{(q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R)(-q_{UV0} \rho_{UV} + q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R)(-1 + q_{UV2} \rho_{UV} \tau_{12} + q_R \rho_R \tau_{12})} \\
& + \frac{N_{MMA} k_{3P}}{(q_{UV0} \rho_{UV} - N_{MMA} k_{3P})(1 - q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12})(-q_{UV0} \rho_{UV} + q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R)} \frac{1}{q_R \rho_R N_A} \frac{\exp(-q_{UV0} \rho_{UV} t)}{1} \\
& - \frac{N_{MMA} k_{3P} q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12}}{(1 - q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12})} \frac{q_R \rho_R N_A \tau_{12} (1/\tau_{12} - N_{MMA} k_{3P})^{-1} \exp(-t/\tau_{12})}{(-1 + q_{UV2} \rho_{UV} \tau_{12} + q_R \rho_R \tau_{12})} \\
& - \frac{N_A q_{UV2} \rho_{UV} q_{UV0} \rho_{UV} \exp(-N_{MMA} k_{BP} t)}{(1 - \tau_{12} N_{MMA} k_{BP})(q_{UV0} \rho_{UV} - N_{MMA} k_{BP})(q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R - N_{MMA} k_{BP})} \\
& + \frac{N_{MMA} k_{BP} q_{UV2} \rho_{UV} q_{UV0} \rho_{UV} N_A (q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R - N_{MMA} k_{BP})^{-1} \exp[-(q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R) t]}{(q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R)(-q_{UV0} \rho_{UV} + q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R)(-1 + q_{UV2} \rho_{UV} \tau_{12} + q_R \rho_R \tau_{12})} \\
& + \frac{N_{MMA} k_{BP}}{(q_{UV0} \rho_{UV} - N_{MMA} k_{BP})(1 - q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12})(-q_{UV0} \rho_{UV} + q_{UV2} \rho_{UV} + q_R \rho_R)} \frac{1}{q_{UV2} \rho_{UV} N_A} \frac{\exp(-q_{UV0} \rho_{UV} t)}{1} \\
& - \frac{N_{MMA} k_{BP} q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12}}{1 - q_{UV0} \rho_{UV} \tau_{12}} \frac{q_{UV2} \rho_{UV} N_A \tau_{12} (1/\tau_{12} - N_{MMA} k_{BP})^{-1} \exp(-t/\tau_{12})}{(-1 + q_{UV2} \rho_{UV} \tau_{12} + q_R \rho_R \tau_{12})} \tag{4.12}
\end{aligned}$$

從 Eq. (2.7) 可知，若沒有致敏光源，則基態的 PQ 分子分佈不會改變；致敏光源的曝照會讓材料對長波長光源敏感，使得我們可以利用長波長光源進行全像記錄，若無致敏光源的曝照，材料的光柵亦不會因讀取光的曝照而消失；各能階的分佈為量子效率與對應波長之光通量密度乘積的函數；量子效率與光通量密度的乘積可稱為泵率 (pumping rate)；由於 N_3 與 N_B 的分子具有活性，與周遭殘存單體反應後形成光化學反應物 N_p ，引發光致折射率變化；但是雙波長全像記錄時，因為 q_{UV2} 不為零，相位光柵的結構會被來自於 N_B 的分子所產生的反應物破壞，從而降低光柵繞射效率；雖然在記錄過程中，可藉由降低致敏光源強度，來減少漂白效果，但依然有損失；因此理論上應有一最佳光強度比，使的全像的繞射效率最大。因此，首先必須測量各能階量子效率。

4.4 記錄波長的選擇

由圖 2-5 中的 PQ/MMA(濃度 3×10^{-11} mole./liter) 吸收光譜，可以發現 PQ 具有兩個吸收峰，319 nm 對應的吸收峰為 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轉換，此轉換已被證明其三重態之基態具有較大的半衰期[67, 72, 105]；因此，我們選用 325 nm 的 He-Cd 雷射做為致敏光；在進行光致吸收模擬與實驗之前，我們先將製備好的 2 mm 厚的 PQ/PMMA 曝照在致敏光之下，觀

察其光致吸收光譜的變化，致敏光強度為 $1.023 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，每曝照樣品三分鐘，就測量樣品在 300 nm 與 1600 nm 之間的吸收光譜，可得圖 4-5 的實驗結果，圖 4-5 僅列出 450 nm 到 700 nm 的吸收光譜相對於未曝光樣品之變化，從實驗結果中可知，在波長 550 nm 到 650 nm 之吸收度會隨著 UV 曝光時間增加而增加，而且增加幅度最大，為了避開 $n\rightarrow\pi^*$ 轉換，同時材料原先對記錄光不敏感，因此我們選擇 647 nm 的氬離子雷射(Krypton laser)來做為記錄光波長。

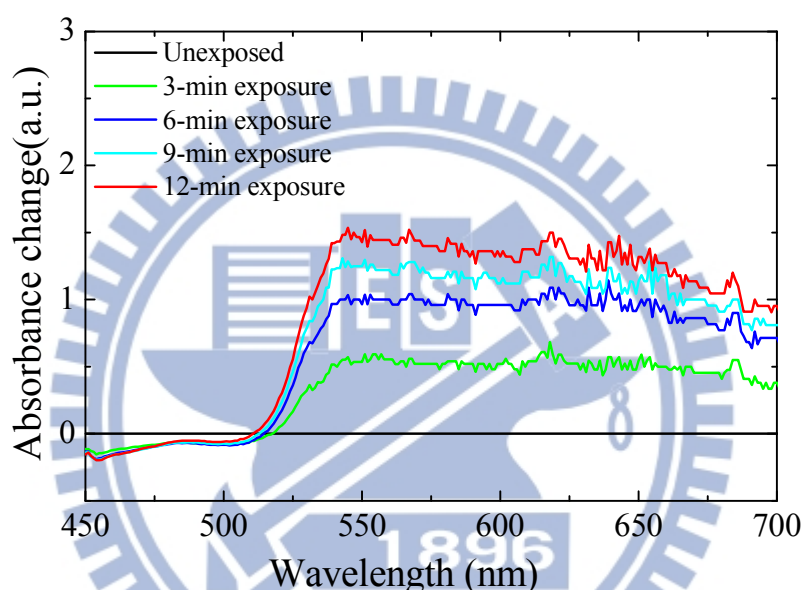


圖 4-5 PQ/PMMA 的 UV 光致吸收圖譜動態變化。

4.5 光致吸收實驗

在雙波長曝光期間，PQ 分子會吸收光子而產生躍遷；在基態的分子只吸收 UV 光子能量，而在三重態第一能階的分子會吸收 UV 光子能量與紅光光子能量；分子吸收光子能量後會躍遷至更高能階；在我們的模型中，假設各能階的半衰期皆為無限大，因此分子在 S_0 與 T_1 能階分佈密度(population density)的減少量會正比於被激發至高能階的分子數量，因此

$$\alpha_{UV}(t) \propto q_{UV0}N_0(t) + q_{UV2}N_2(t) + \alpha_0 \quad (4.13)$$

$$\alpha_R(t) \propto q_R N_2(t) \quad (4.14)$$

α 是吸收係數(cm^{-1})， α_0 其中為材料的本質吸收(Intrinsic absorption)；此值可由曝光後的

樣品的穿透光譜可知[63]，或將樣品長時間曝照 325 nm 的光可知；由於實驗中所使用的 PQ/PMMA 之厚度為 2 mm，因此用吸收度(Absorbance)較為方便，可以直接表示實驗上所測量到的資料，也就是 $D(t)=\alpha(t)d$ ，因此將(2.7)與(2.9)代入(4.13)，(2.9)代入(4.14)，分別可得：

$$D_{UV}(t) = \left[1 + \frac{q_{UV2}\rho_{UV}}{(1-q_{UV0}\rho_{UV}\tau_{12})(-q_{UV0}\rho_{UV} + q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)} \right] q_{UV0}N_A d \exp(-q_{UV0}\rho_{UV}t) \\ + \frac{q_{UV2}q_{UV0}\rho_{UV}N_A d (q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R) \exp[-(q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)t]}{(-q_{UV0}\rho_{UV} + q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R) (-1 + q_{UV2}\rho_{UV}\tau_{12} + q_R\rho_R\tau_{12})} \\ - \frac{q_{UV2}q_{UV0}\rho_{UV} N_A d \exp(-t/\tau_{12})}{(1-q_{UV0}\rho_{UV}\tau_{12})(-1 + q_{UV2}\rho_{UV}\tau_{12} + q_R\rho_R\tau_{12})} \\ + D_0 \quad (4.15)$$

$$D_R(t) = q_R \frac{q_{UV0}\rho_{UV}N_A (q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R) \exp[-(q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)t]}{(-q_{UV0}\rho_{UV} + q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R) (-1 + q_{UV2}\rho_{UV}\tau_{12} + q_R\rho_R\tau_{12})} \\ + q_R \frac{q_{UV0}\rho_{UV}N_A (q_{UV0}\rho_{UV}) \exp(-q_{UV0}\rho_{UV}t)}{(-q_{UV0}\rho_{UV} + q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R) (1 - q_{UV0}\rho_{UV}\tau_{12})} \\ - q_R \frac{q_{UV0}\rho_{UV} N_A \exp(-t/\tau_{12})}{(1 - q_{UV0}\rho_{UV}\tau_{12}) (-1 + q_{UV2}\rho_{UV}\tau_{12} + q_R\rho_R\tau_{12})} \quad (4.16)$$

吸收度調變為 $\exp(-\rho_{UV}q_{UV0}t)$ 、 $\exp(-(\rho_Rq_Rt + \rho_{UV}q_{UV2})t)$ 與 $\exp(-t/\tau_{12})$ 之時變函數與為內部系統轉換的速度非常快，也就是因此 $(\rho_{UV}q_{UV0})^{-1}$ ， $(\rho_{UV}q_{UV2})^{-1}$ ， $(\rho_Rq_R)^{-1} \gg \tau_{12}$ ，因此上述兩式可進一步簡化為：

$$D_{UV}(t) \approx \left[1 + \frac{q_{UV2}\rho_{UV}}{(-q_{UV0}\rho_{UV} + q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)} \right] q_{UV0}N_A d \exp(-q_{UV0}\rho_{UV}t) \\ - \frac{q_{UV2}q_{UV0}\rho_{UV} (q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R) N_A d \exp[-(q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)t]}{(-q_{UV0}\rho_{UV} + q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)} \\ + D_0 \\ \equiv A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + D_0 \quad (4.17)$$

$$D_R(t) \approx +q_R \frac{q_{UV0}\rho_{UV} (q_{UV0}\rho_{UV})}{(-q_{UV0}\rho_{UV} + q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)} N_A d \exp(-q_{UV0}\rho_{UV}t) \\ - q_R \frac{q_{UV0}\rho_{UV} (q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)}{(-q_{UV0}\rho_{UV} + q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)} N_A d \exp[-(q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R)t] \\ \equiv B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (4.18)$$

其中， A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 為常數， τ_1 與 τ_2 為時間常數，也就是：

$$\frac{1}{\tau_1} = q_{UV0}\rho_{UV}, \quad \frac{1}{\tau_2} = q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R \quad (4.19)$$

時間常數可藉由光致吸收實驗的擬合曲線獲得，可由擬合曲線的時間常數分別計算出材

料在基態對紫光之量子效率 q_{UV0} ，與 N_2 三重態對紫光之量子效率 q_{UV2} 與對紅光之量子效率 q_R 。

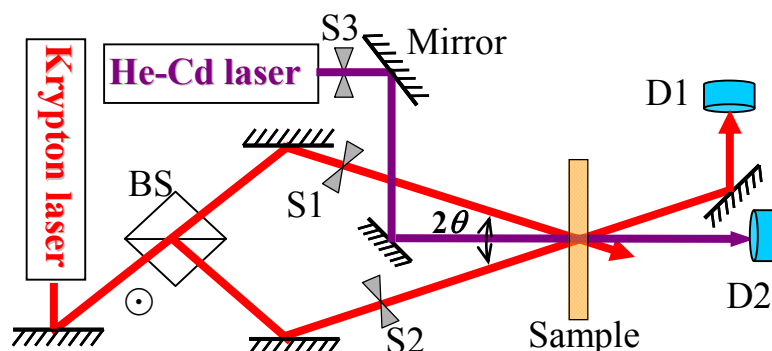


圖 4-6 光致吸收實驗架構。

實驗架構如圖 4-6 所示，PQ/PMMA 樣品為 2 mm， θ 與全像記錄時所使用的角度相同，先將 S1 和 S2 關閉，然後打開 S3，以 UV 光持續曝照樣品，並用偵測器 D2 偵測穿透光強度，325 nm 光強度為 $0.583 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，對應光通量密度 ρ_{UV} 為 $9.53 \times 10^{17} \text{ sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，在樣品曝光期間，每四秒便開啟 S2 0.1 秒，用微弱的紅光 ($6 \times 10^{-4} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) 照射樣品，並用 D1 偵測紅光穿透光強度，因此 $\rho_R=0$ 。因此得到 UV 光致 325 nm 吸收度隨時間的變化，如圖 4-7(a) 黑色圓圈所示，利用 (2.12) 曲線擬合黑色圓圈可得 $\tau_1=625 \pm 7.2$ ， $\tau_2=12435 \pm 15.6$ ；根據 (4.19)，可得 $q_{UV0}=1.68 \times 10^{-21}$ ， $q_{UV2}=8.44 \times 10^{-23}$ 。

接著，我們同時打開 S1 與 S3，紅光強度是 $8.32 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，對應 $\rho_R=2.71 \times 10^{19} \text{ sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，以同樣的方法偵測穿透光強度；UV 光致 325 nm 吸收度隨時間的變化，如圖 4-7(a) 藍色方塊所示，利用 (2.12) 曲線擬合藍色方塊可得 $\tau_1=623 \pm 6.8$ ， $\tau_2=5155 \pm 26.5$ ；根據 $q_{UV0}=1.68 \times 10^{-21}$ ， $q_{UV2}=8.44 \times 10^{-23}$ 與 (4.19)，可得 $q_R=4.19 \times 10^{-24}$ ；圖 4-7(b) 則表示用相同的參數曲線擬合 UV 光致 647 nm 吸收的結果，圖右方插圖表示穿透光散射的情形，因此，擬合曲線與實驗結果並無法完全相符。

此實驗結果說明位於基態的 PQ 吸收度都比三重態分子的吸收度來的大，主要是因

為量子效率的差異，而 PQ 三重態分子對於紫光的吸收較大，但對紅光的吸收較小，這與已知的 PQ 三重態吸收圖譜有著相同的結論 [72]。此實驗結果亦說明，三重態的 PQ 對 325 nm 光源的量子效率約為對 647 nm 光源的量子效率的 20 倍，也就是三重態分子較為容易讓 325 nm 光激發致高能階引發光化學反應，因此，在全像實驗，若要得到較高的繞射效率，325 nm 光的強度要比 647 nm 弱。

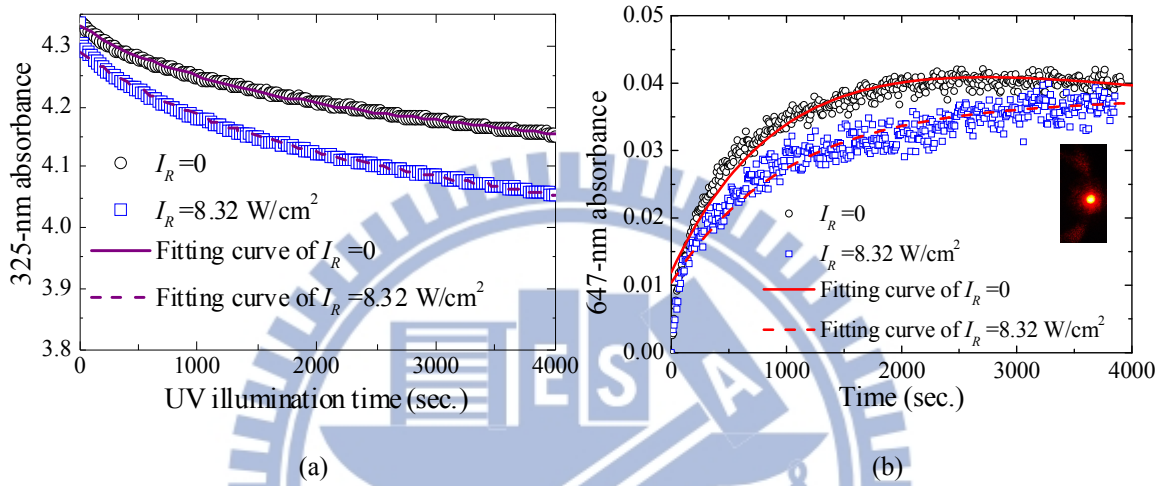


圖 4-7 光致吸收實驗結果：(a)325 nm 光致吸收實驗結果；(b)647 nm 光致吸收實驗結果，右下角插圖為穿透光的光圖樣照片。

4.6 全像記錄模擬與實驗

在雙波長全像記錄時，材料在 325-nm 均勻致敏光源曝照下，同時引入兩道 647-nm 雷射光在材料內交錯形成干涉圖樣；干涉圖樣的空間分布可由下列方程式表示

$$I_R = I_0 \left[1 + m_1 \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \right] \quad (4.20)$$

I_0 為兩道 647 nm 雷射的寫入光強度總和， Λ 為干涉圖樣之空間週期， m_1 為干涉條紋的對比度；由上述的討論可知，UV 光源亦會被第一三重態分子吸收而引起光致折射率變化；

在 647 nm 的干涉條紋的暗區，光致折射率變化只來自於因 UV 光的照射產生的 N_B ，而

在干涉條紋的亮區，光致折射率變化來自於因 UV 光與紅光同時照射產生的 N_3 與 N_B ；

因此，光致折射率變化 $\Delta n(x,t)$ 正比於 N_p 的分布：

$$\Delta n(x,t) \propto N_p(x,t) \quad (4.21)$$

將 Eq. (2.10) 代入 Eq.(2.20)，計算可得相位全像的分布，如圖 4-8(a) 所示；在此模擬中，

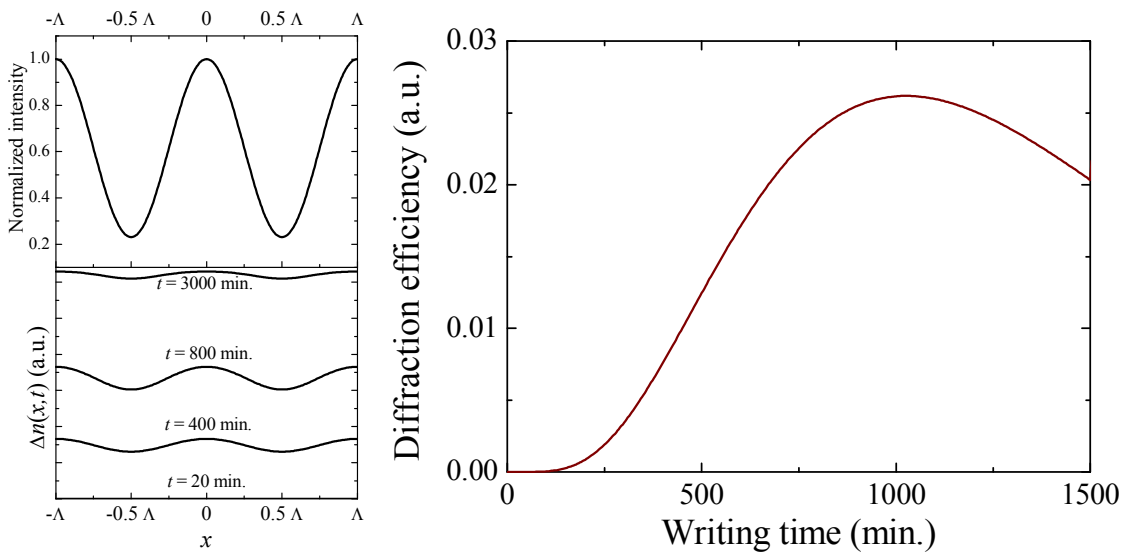
$I_0=0.44 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，對應的光通量密度 ρ_R 為 $1.7\times 10^{18} \text{ cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$ ；325 nm 光源強度 $I_{UV}=0.131 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，對應的光通量密度 ρ_{UV} 為 $9.36\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$ ，光強度比(Intensity ratio)為 $0.3(I_{UV}/I_R)$ ， N_A 為濃度，採用實驗所用的樣品之 PQ 飽和濃度值($3.2\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)；在圖 4-8(a)顯示曝光時間 t 在 20, 400, 800 與 3000 分時的光致折射率變化空間分布；相位光柵分布並非純粹的正弦分布；所以我們利用傅立葉級數將在 $-\Lambda/2$ 與 $\Lambda/2$ 區間之相位光柵分布展開，級數中一階諧波項的係數正比於全像振幅：

$$n_1(t) \propto \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} N_p \cos\left(2\pi \frac{x}{\Lambda}\right) dx \quad (4.22)$$

根據 Kogelink's 公式[29]，光柵的繞射效率為：

$$\eta(t) = \sin^2\left(\frac{n_1(t)\pi d}{\lambda \cos \theta_{in}}\right) \quad (4.23)$$

在(1.2)中， d 為材料厚度， λ 為寫入光波長， θ_{in} 為入射光的折射角；我們的樣品為 2 mm，入射角 θ 為 14° ，而 PQ/PMMA 的折射率為 1.49[74]；模擬結果如圖 4-8(b)所示；繞射效率的動態變化是曝光能量的函數；在全像記錄期間，繞射效率會先達到一最大值，然後隨著曝光能量的增加，繞射效率會降低至零；降至零的原因在於亮區中的染料分子已經全部轉為光產物，持續曝照下，使得暗區的光產物濃度漸漸增加，最後與亮區的反應物濃度相同，所以基本光柵的振幅減小，繞射效率降低。



(a) (b)
 圖 4-8 電腦模擬結果：(a) $t=20, 400, 800, 與 3000$ 分時的相位光柵分布；(b) 光強度比 I_{UV}/I_R 為 0.3, 0.74, 1.18 的基本光柵繞射效率之動態曲線；量子效率 q_{UV0}, q_{UV2}, q_R 分別為 $1.68 \times 10^{-21}, 8.44 \times 10^{-23}, 4.19 \times 10^{-24}, k_{3P}=k_{BP}=1.1 \times 10^{-4}, N_{MMA}=1$ 。

全像記錄實驗架構如圖 4-6 所示；記錄光之間夾角為 $2\theta=28^\circ$ ，每道光皆為 S 偏極化， I_p 為紅光強度，每道記錄光的能量為 $I_0=I_p=0.44 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在實驗過程中，我們每記錄 15 秒，便關閉 S2 與 S3 0.5 秒，讀取繞射光的訊號； I_d 為繞射光強度，繞射效率定義為 $\eta = I_d/I_p$ 。我們利用調變 325 nm 雷射光束的強度來調整光強度比，進行繞射效率動態測量，觀察不同光強度比對於對於繞射效率的影響；按照 UV 光強度之增加，光強度比 ($q_{UV2}p_{UV}/p_Rp_R$) 值分別為 0.3, 0.74 與 1.18；實驗結果如圖 4-9 中的點線所示，將光強度比 0.3 的模擬結果之最大值設為 53%，可得實線模擬結果；從這些曲線可知，繞射效率之最大值反比於光強度比，而動態曲線的趨勢亦與模擬結果相同，並將最大值與到達最大值所需記錄時間列表，如表 4-1 所示。

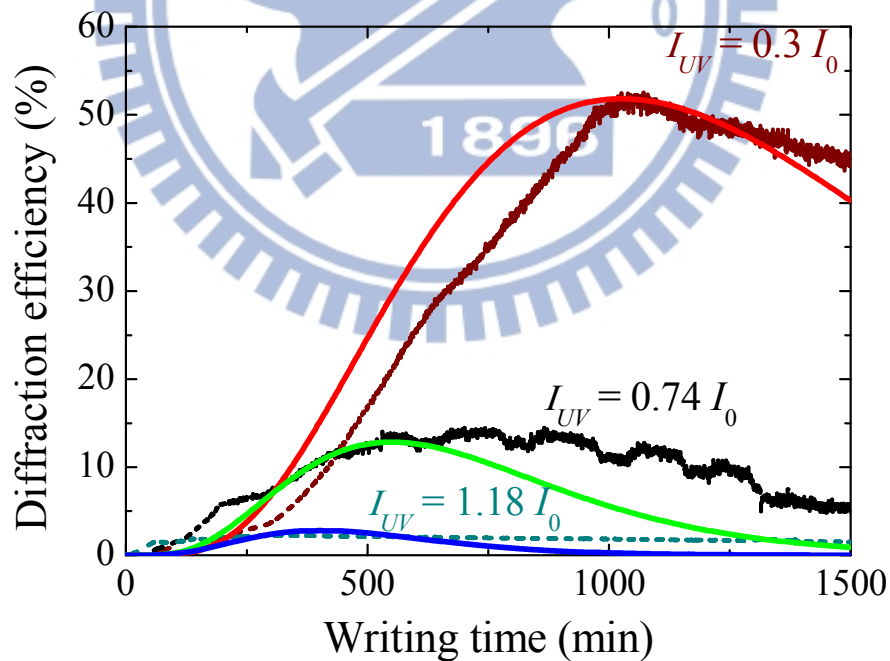


圖 4-9 利用不同 325 nm 光強度的光束所記錄的繞射效率動態圖。

最大繞射效率 η_{max}

到達最大繞射效率所需時間(min.)

光強度比	模擬	實驗	模擬	實驗
0.3	53.0%	53.0%	1026	1026
0.74	12.85%	14.6%	550	737
1.18	2.81%	2.34%	402	334

表 4-1 繞射效率到達最大值之所需時間與到達最大值的 1% 之所需時間。

將全像記錄實驗架構略做修改後，我們記錄解析度圖的傅立葉全像至樣品中；傅立葉全像的直徑約為 1 mm，原始圖樣與重建影像分別如圖 4-10(a)和(b)所示。重建影像幾乎與原始圖樣相同，我們將圖 4-10(b)中央的解析度圖局部放大，為圖 4-10(c)，可得知第四群的#4 尚可分辨，但亮區邊緣有點模糊，這可能是因為記錄區域過小，而使得圖樣的高頻訊號無法記錄至樣品中。

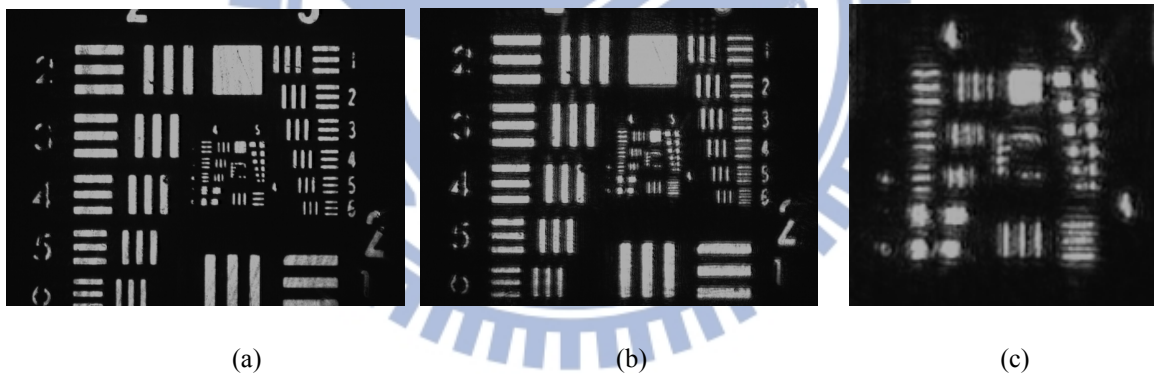


圖 4-10 影像全像實驗結果：(a)原始影像；(b)重建影像；(c)重建影像之中央區塊局部放大圖。

4.6.1 非破壞性讀取測量

我們進行非破壞性讀取測量，證明讀取光並不會破壞光柵結構；首先以 0.3 的光強度比記錄接近 5% 繞射效率的全像，此時材料尚未飽和，然後增加讀取光強度至 $0.37 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，並關閉致敏光源，持續讀取全像的繞射效率 24 小時，測量全像之繞射效率變化，繪圖如圖 4-11 所示，圖中可以發現全像的繞射效率並沒有降低，繞射效率並沒有降低，證明雙波長全像記錄可達到選擇性記錄與非破壞性讀取。

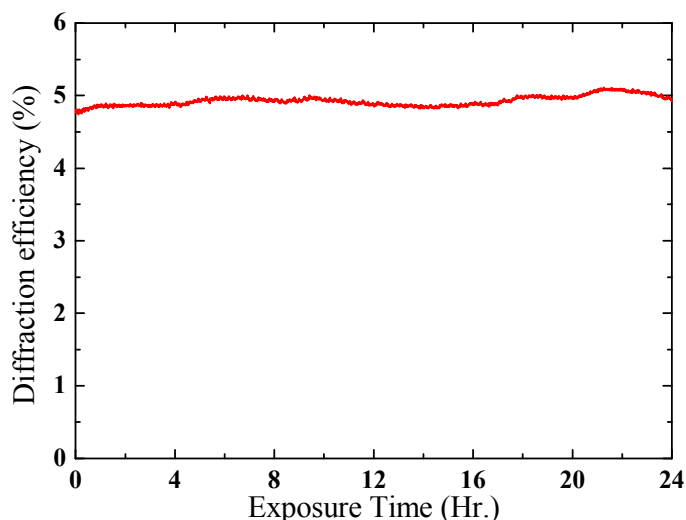


圖 4-11 非破壞性讀取測試。

4.7 雙波長全像記錄最佳化之討論

圖 4-9 中得知，光強度比愈低，最大繞射效率就愈大，這是因為較低的 325-nm 曝光強度會使得較多的反應物形成相位光柵；而最低要求的 325 nm 光源強度應該是多少呢？光強度比是否可使最大繞射效率最佳化？

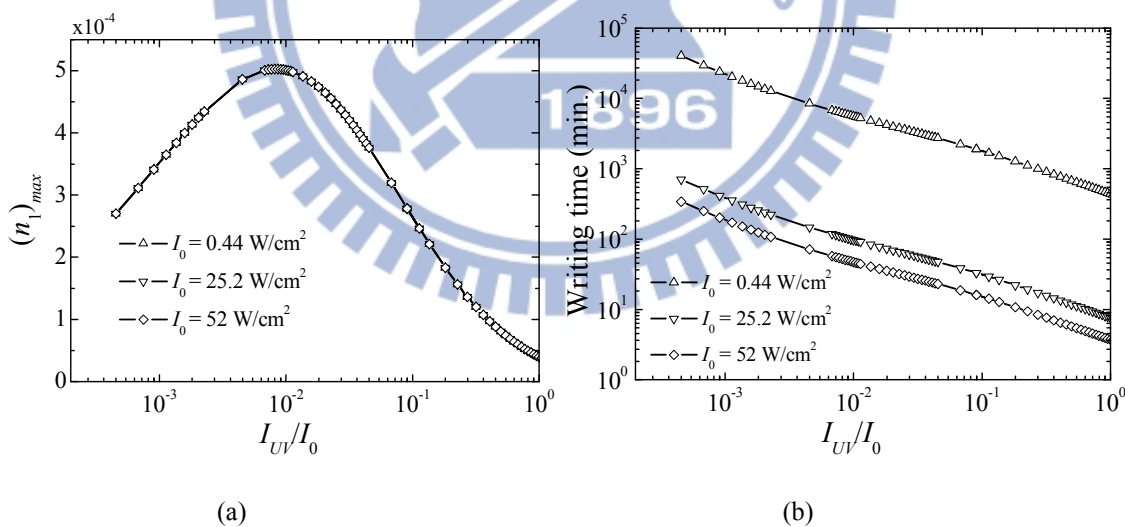


圖 4-12 (a)最大全像振幅與光強度比之關係模擬；(b)到達最大全像振幅所需的時間和光強度之間的關係。

首先根據模型，這要由單重態 325-nm 泵率 $\rho_{UV}q_{UV0}$ 應該大於 T_1 的衰變速率 ($1/\tau_{20}$) 來決定；舉例來說，若 q_{UV0} 為 10^{-22} 以及 τ_{20} 為 10^6 秒，則最小 325 nm 強度要大於 $6 \times 10^{-7} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，才能夠進行雙波長全像記錄；然而在我們的模型當中，三重態第一能階 T_1 的半衰期無限長，因此並沒有辦法決定最低所需之紫光強度。首先我們模擬並描繪出在最

大像振幅隨著光強度比的變化，如圖 4-12(a)所述，可以發現最大全像振幅與絕對的光強度無關，只與光強度比有關；這與模型的描述一致，在三重態，紫光與紅光會彼此競爭，因此漂白態 N_B 的數量與 N_3 的數量只與光強度比有關；圖 4-12(a)代表光強度比可使最大全像振幅最佳化，根據光強度比為 0.3 的最大繞射效率，計算可得最佳化全像振幅約為 5π ；當光強度比低於此值時，最大全像振幅反而下降；這是因為單重態的泵率小於三重態的總泵率，使得在干涉亮區的分子空乏，因此全像分佈偏離諧波分佈，所以利用(4.22)所得之全像振幅變小所致，根據此分析，若要得到最佳化之最大全像振幅，則單重態泵率要等於三重態的總泵率，也就是 $q_{UV0}\rho_{UV} = q_{UV2}\rho_{UV} + q_R\rho_R$ ，計算可得

$$\frac{I_{UV}}{I_0} = \frac{q_R}{q_{UV2}} \frac{(\lambda_{red}/\lambda_{UV})}{(q_{UV0}/q_{UV2} - 1)} \quad (4.24)$$

代入 $q_{UV0}=1.68\times 10^{-21}$ ， $q_{UV2}=8.44\times 10^{-23}$ ， $q_R=4.19\times 10^{-24}$ ，可得最佳化光強度比為 0.0052，與圖 4-12 (a)之 0.0082 ± 0.0001 相當接近，因此(4.24)可做為雙波長全像記錄的參考準則。

另一方面，光強度亦會影響到達最大全像振幅的時間，如圖 4-12 (b)所示，我們模擬並繪出最大全像振幅的寫入時間與光強度比的關係，說明當強度愈強時，到達最大全像振幅的時間就愈短。

本章節中，我們根據 α 雙酮的介穩態中間能階機制，提出四能階模型說明雙波長曝光下，PQ 分子的光躍遷行為；根據曝光模型，由於 UV 光光致產物與紅光光致產物皆會引起光致折射率變化，而在雙波長全像記錄時，UV 光在空間中為均勻分布，紅光則為諧波分布，因此 UV 光強度與紅光強度與對應的量子效率就會影響全像記錄的動態曲線；根據模型的解，對三重態分子的 325nm 光源泵率與 647 nm 光源泵率比，同時也是 UV 光光致產物與紅光光致產物比， $q_{UV2}\rho_{UV}/\rho_R\rho_R$ ，會影響全像記錄的動態曲線，因此量子效率的測量就很重要；透過模擬分析，我們可由雙波長光致吸收測量量子效率；實驗中透過固定強度的 UV 光與不同強度的紅光照射樣品，可得多組樣品光致吸收度的變

化，並針對實驗數據進行曲線擬合，可得量子效率 q_{UV0} 、 q_{UV2} 、 q_R ；全像記錄模擬中，我們藉由使用不同的 UV 光強度改變泵率比，得知泵率比對於全像記錄動態曲線的影響，而最大繞射效率反比與泵率比；全像記錄實驗亦可得到相同的結果，然而，實驗結果的敏感度皆小於模擬結果的敏感度，這是因為材料對 UV 光的吸收較大，使得全像在 z 方向的成長並不均勻，可用波恩近似法更進一步的探討繞射效率的動態曲線；實驗結果亦說明，PQ/PMMA 可用於雙波長全像記錄，並具有選擇性記錄與非破壞性讀取的特性。

4.8 小結

透過模型與實驗的驗證，在雙波長全像記錄中，三重態分子對於 325 nm 與 647 nm 光源的量子效率非常重要，同時其比值可作為評估全像記錄特性的參數之一；這也暗示要如何改進 PQ/PMMA 感光高分子樣品在雙波長全像記錄的特性；除了第二章中所提及改進方式外，我們可以尋找一種染料分子摻雜在 PMMA 中，除了保有摻雜式 PMMA 感光高分子的特性外，其在單重態對致敏光的量子效率要很高，但是在三重態時對致敏光源的量子效率為零，但對於長波長光源的量子效率很高，因此所有的染料分子都可用於全像記錄上而不會因為致敏光的曝照而產生漂白效應，降低材料的繞射效率，並可延伸材料全像記錄的波段至長波長光源；如丁二酮或樟腦等，其三重態的吸收光譜對於 UV 之致敏光吸收為零，但是對於紅外波段皆有吸收，可作為摻雜 PMMA 感光高分子的染料分子[103]；也就是說，透過了解 PQ 的光反應動態模型，我們可進一步改進感光高分子的全像特性。

第五章、結論

本研究工作中，我們提出菲醌(PQ)分子摻雜 PMMA 作為體積全像應用的材料；透過二階段熱聚合方法，可以得到高光學品質、光致收縮係數小於 10^{-5} ，並且厚度可達 10 公分的樣品，適用於體積全像應用；透過體積全像實驗測量，2 mm 厚的 PQ/PMMA 的動態範圍 M/# 為 2.86，敏感度為 $0.31 \text{ cm}^2/\text{J}$ ；雖然動態範圍足以應用於體積全像，但是敏感度卻低於高分子聚合材料與光鏈結系統材料。

透過了解 PQ/PMMA 的光致折射率變化來自於 PQ 與 MMA 一對一結合之光致化學產物，我們提出加入具有複數乙烯基的單體，製作共基底感光高分子材料，並提出一改良式二階段熱聚合製程，成功改進 PQ/PMMA 的體積全像特性，達 2.5 倍；在我們的研究結果中，PQ/poly-(TMPTA-co-MMA) 的特性最佳，2 mm 厚的樣品之動態範圍達 7.01，敏感度達 $0.97 \text{ cm}^2/\text{J}$ ；此一改良式製程也可用於其他的改進體積全像特性的方法，如共摻雜有機金屬和非線性分子催化劑(增加 2.5 倍的效能)系統，更進一步增加儲存容量和敏感度。

透過了解 α 雙酮衍生物受光躍遷的機制，我們發展四能階理論模型，說明 PQ 受光躍遷的情形；從模型中，我們可以模擬 PQ/PMMA 的光致吸收變化與全像之繞射效率；並根據其機制，發展雙波長全像記錄模型；雙波長全像記錄的特點在於選擇性記錄與非破壞性讀取，並將記錄光源的波長延伸至紅光波段；首先可透過雙波長光致吸收變化，得知基態 PQ 分子與第一三重態 PQ 分子對於不同波長的光的量子效率，從而得知短波長泵率與長波長泵率與 PQ 受光躍遷之關係，模擬結果與實驗的相互驗證，其結果說明在雙波長全像記錄中，短波長光泵率與長波長泵率比值會影響全像的最大繞射效率與敏感度，當泵率比小於第一三重態分子對於短波長光之量子效率與對長波長光之量子效率比值的 1/10 時，可得到繞射效率較大的全像。

從雙波長曝光模型的模擬與實驗中，要延伸全像記錄的波長，可置換 PQ 為分子之三重態對於紅外波段感光的光敏感劑，如丁二醇或樟腦等。

參考文獻

1. W. E. Leland, M. S. Taqqu, W. Willinger, and D. V. Wilson, "On the self-similar nature of Ethernet traffic (extended version)," *Networking, IEEE/ACM Transactions on* **2**, 1-15 (1994).
2. Cisco, "Cisco Visual Networking Index: Global Mobile Data Traffic Forecast Update, 2012–2017," (Cisco system, 2013),
http://www.cisco.com/en/US/solutions/collateral/ns341/ns525/ns537/ns705/ns827/white_paper_c11-520862.html.
3. R. a. A. Johnson, (2012),<http://www.good.is/posts/the-world-of-data-we-re-creating-on-the-internet>.
4. D. Day, M. Gu, and A. Smallridge, "Review of optical data storage," *Infrared Holography for Optical Communications*, 1-22 (2003).
5. W. M. J. Coene, D. Bruls, A. Immink, A. van der Lee, A. Hekstra, J. Riani, S. Van Beneden, M. Ciacci, J. Bergmans, and M. Furuki, "Two-dimensional optical storage," in *Acoustics, Speech, and Signal Processing, 2005. Proceedings.(ICASSP'05). IEEE International Conference on*(IEEE, 2005), pp. v/749-v/752 Vol. 745.
6. D. A. Thompson, and J. S. Best, "The future of magnetic data storage technology," *Ibm. J. Res. Dev.* **44**, 311-322 (2000).
7. S. S. P. Parkin, M. Hayashi, and L. Thomas, "Magnetic domain-wall racetrack memory," *Science* **320**, 190-194 (2008).
8. M. Sugawara, M. Kanazawa, K. Mitani, H. Shimamoto, T. Yamashita, and F. Okano, "Ultrahigh-definition video system with 4000 scanning lines," *SMPTE motion imaging journal* **112**, 339-346 (2003).
9. C. A. Brackett, "DENSE WAVELENGTH DIVISION MULTIPLEXING NETWORKS - PRINCIPLES AND APPLICATIONS," *IEEE J. Sel. Areas Commun.* **8**, 948-964 (1990).
10. J. M. H. Elmirghani, and H. T. Mouftah, "All-optical wavelength conversion: technologies and applications in DWDM networks," *Communications Magazine, IEEE* **38**, 86-92 (2000).
11. J. P. Laude, *DWDM fundamentals, components, and applications* (Artech House, 2002).
12. J. M. Kahn, and K. P. Ho, "Spectral efficiency limits and modulation/detection techniques for DWDM systems," *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **10**, 259-272 (2004).
13. A. Banerjee, Y. Park, F. Clarke, H. Song, S. Yang, G. Kramer, K. Kim, and B. Mukherjee, "Wavelength-division-multiplexed passive optical network (WDM-PON) technologies for broadband access: a review [Invited]," *Journal of optical networking* **4**, 737-758 (2005).
14. E. L. Wooten, K. M. Kissa, A. Yi-Yan, E. J. Murphy, D. A. Lafaw, P. F. Hallemeier, D. Maack, D. V. Attanasio, D. J. Fritz, and G. J. McBrien, "A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems," *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **6**, 69-82 (2000).
15. J. C. Dainty, "Laser speckle and related phenomena," in *Berlin and New York, Springer-Verlag (Topics in Applied Physics. Volume 9), 1975. 298 p*(1975).
16. P. Hariharan, and S. A. Benton, "Optical holography: principles, techniques and applications," *Phys Today* **40**, 127 (1987).

17. G. Meltz, W. Morey, and W. Glenn, "Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method," *Opt. Lett.* **14**, 823-825 (1989).
18. H. Lee, X. Gu, and D. Psaltis, "Volume holographic interconnections with maximal capacity and minimal cross talk," *J. Appl. Phys.* **65**, 2191-2194 (1989).
19. G. A. Rakuljic, V. Leyva, and A. Yariv, "Optical data storage by using orthogonal wavelength-multiplexed volume holograms," *Opt. Lett.* **17**, 1471-1473 (1992).
20. G. A. Rakuljic, and V. Leyva, "Volume holographic narrow-band optical filter," *Opt. Lett.* **18**, 459-461 (1993).
21. D. Psaltis, and G. W. Burr, "Holographic data storage," *Computer* **31**, 52-60 (1998).
22. J. Ashley, M. P. Bernal, G. Burr, H. Coufal, H. Guenther, J. Hoffnagle, C. Jefferson, B. Marcus, R. Macfarlane, and R. Shelby, "Holographic data storage technology," *Ibm. J. Res. Dev.* **44**, 341-368 (2000).
23. H. J. Coufal, G. T. Sincerbox, and D. Psaltis, *Holographic data storage* (Springer-Verlag New York, Inc., 2000).
24. L. Eldada, and L. W. Shacklette, "Advances in polymer integrated optics," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **6**, 54-68 (2000).
25. D. Gabor, "A new microscopic principle," *Nature* **161**, 777-778 (1948).
26. Y. N. Denisyuk, "On the reflection of optical properties of an object in a wave field of light scattered by it," *Doklady Akademii Nauk SSSR* **144**, 1275 (1962).
27. E. N. Leith, and J. Upatnieks, "Reconstructed wavefronts and communication theory," *JOSA* **52**, 1123-1128 (1962).
28. J. W. Goodman, and S. C. Gustafson, "Introduction to Fourier optics," *Opt. Eng.* **35**, 1513-1513 (1996).
29. H. Kogelnik, "Coupled wave theory for thick hologram gratings," *Bell Sys. Tech. J.* **48**, 2909-2947 (1969).
30. S. Yin, H. Zhou, F. Zhao, M. Wen, Z. Yang, J. Zhang, and F. T. S. Yu, "Wavelength multiplexed holographic storage in a sensitive photorefractive crystal using a visible-light tunable diode laser," *Opt. Comm.* **101**, 317-321 (1993).
31. J. W. An, N. Kim, and K. W. Lee, "Volume holographic wavelength demultiplexer based on rotation multiplexing in the 90 geometry," *Opt. Comm.* **197**, 247-254 (2001).
32. J. Hukriede, D. Runde, and D. Kip, "Fabrication and application of holographic Bragg gratings in lithium niobate channel waveguides," *J. Phys. D-Appl. Phys.* **36**, R1-R16 (2003).
33. O. Beyer, I. Nee, F. Havermeier, and K. Buse, "Holographic recording of Bragg gratings for wavelength division multiplexing in doped and partially polymerized poly(methyl methacrylate)," *Appl. Opt.* **42**, 30-37 (2003).
34. A. Sato, M. Scepanovic, and R. K. Kostuk, "Holographic edge-illuminated polymer Bragg gratings for dense wavelength division optical filters at 1550 nm," *Appl. Opt.* **42**, 778-784 (2003).
35. P. B. D. P. M. C. Ubaldi, "Infrared Holography for Optical Communications."
36. B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lundström, "Biosensing with surface plasmon resonance—how it all started," *Biosensors and Bioelectronics* **10**, i-ix (1995).
37. H. Grandin, B. Städler, M. Textor, and J. Vörös, "Waveguide excitation fluorescence microscopy: a new tool for sensing and imaging the biointerface," *Biosensors and Bioelectronics* **21**, 1476-1482 (2006).
38. X. Hoa, A. G. Kirk, and M. Tabrizian, "Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: a review of recent progress," *Biosensors and Bioelectronics* **23**, 151-160 (2007).
39. R. B. Millington, A. G. Mayes, J. Blyth, and C. R. Lowe, "A hologram biosensor for proteases," *Sensors and Actuators B: Chemical* **33**, 55-59 (1996).

40. L. Hesselink, S. S. Orlov, and M. C. Bashaw, "Holographic data storage systems," *Proc. IEEE* **92**, 1231-1280 (2004).
41. V. Marinova, R. C. Liu, S. H. Lin, M.-S. Chen, Y. H. Lin, and K. Y. Hsu, "Near-infrared properties of Rh-doped Bi₁₂TiO₂₀ crystals for photonic applications," *Opt. Lett.* **38**, 495-497 (2013).
42. K. Buse, A. Adibi, and D. Psaltis, "Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals," *Nature* **393**, 665-668 (1998).
43. A. Adibi, K. Buse, and D. Psaltis, "Two-center holographic recording," *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 584-601 (2001).
44. R. A. Lessard, and G. Manivannan, "Holographic Recording Materials - an Overview," *Holographic Materials* **2405**, 2-23 (1995).
45. D. Close, A. Jacobson, J. Margerum, R. Brault, and F. McClung, "Hologram recording on photopolymer materials," *Appl. Phys. Lett.* **14**, 159 (1969).
46. F. K. Bruder, R. Hagen, T. Rölle, M. S. Weiser, and T. Fäcke, "From the Surface to Volume: Concepts for the Next Generation of Optical–Holographic Data-Storage Materials," *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 4552-4573 (2011).
47. C. H. Zhao, J. Liu, Z. H. Fu, and R. T. Chen, "Shrinkage-corrected volume holograms based on photopolymeric phase media for surface-normal optical interconnects," *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1464-1466 (1997).
48. S. S. Orlov, and L. Hesselink, "Holographic shift multiplexing in thin volumetric media," *JOSA B* **20**, 1912-1921 (2003).
49. L. Shou-Jun, L. Guo-Dong, H. Qing-Sheng, W. Min-Xian, J. Guo-Fan, S. Meng-Quan, W. Tao, and W. Fei-Peng, "Holographic grating formation in dry photopolymer film with shrinkage," *Chinese Phys* **13**, 1428 (2004).
50. A. Hoskins, A. Hill, B. Sissom, C. Stanhope, and K. Curtis, "Temperature compensation strategy for holographic storage," in *Optical Data Storage Topical Meeting, 2006*(IEEE, 2006), pp. 218-220.
51. A. Hoskins, B. Sissom, and K. Curtis, "Tolerances of a page-based holographic data storage system," in *Optical Data Storage*(Optical Society of America, 2007).
52. D. A. Waldman, C. J. Butler, and D. H. Raguin, "CROP holographic storage media for optical data storage greater than 100 bits/μm²," in *Optical Science and Technology, SPIE's 48th Annual Meeting*(International Society for Optics and Photonics, 2003), pp. 10-25.
53. W. L. Wilson, K. R. Curtis, K. E. Anderson, M. C. Tackitt, A. J. Hill, M. Pane, C. Stanhope, T. Earhart, W. Loechel, and C. Bergman, "Realization of high-performance holographic data storage: the InPhase Technologies demonstration platform," in *Optical Science and Technology, SPIE's 48th Annual Meeting*(International Society for Optics and Photonics, 2003), pp. 178-191.
54. X. Tan, H. Horimai, T. Shimura, S. Ichimura, R. Fujimura, and K. Kuroda, "Collinear technology for holographic versatile disc (HVD) system," in *Proceedings of SPIE*(2006), p. 63432W.
55. A. Bloom, R. Bartolini, and P. Hung, "The effect of polymer host on volume phase holographic recording properties," *Polymer Engineering & Science* **17**, 356-358 (1977).
56. G. J. Steckman, I. Solomatine, G. Zhou, and D. Psaltis, "Holographic data storage in phenanthrenequinone doped PMMA," *Organic Photonic Materials and Devices* **3623**, 234-242 (1999).
57. S. H. Lin, K. Y. Hsu, W. Z. Chen, and W. T. Whang, "Phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) photopolymer bulk for volume holographic data storage," *Opt. Lett.* **25**, 451-453 (2000).

58. K. Y. Hsu, S. H. Lin, Y. N. Hsiao, and W. T. Whang, "Experimental characterization of phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) photopolymer for volume holographic storage," *Opt. Eng.* **42**, 1390-1396 (2003).
59. D. Jurbergs, F.-K. Bruder, F. Deuber, T. Fäcke, R. Hagen, T. Hönel, T. Rölle, M.-S. Weiser, and A. Volkov, "New recording materials for the holographic industry," in *Proc. SPIE*(2009), pp. 72330K-K72310.
60. R. Lawler, "GE's new holographic storage burns 500GB discs at the speed of a Blu-ray " in <http://www.engadget.com/2011/07/20/ge-holographic-storage-burns-500gb-discs-at-the-speed-of-a-blu-r/> (2011).
61. S. Jain, "Breakthrough in micro-holographic data storage," in <http://ge.geglobalresearch.com/blog/breakthrough-in-micro-holographic-data-storage/> (2011).
62. K. Y. Hsu, S. H. Lin, W. T. Whang, and W. Z. Chen, "Holographic data storage using photopolymers," in *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*(1999), pp. 66-74.
63. Y. N. Hsiao, W. T. Whang, and S. H. Lin, "Analyses on physical mechanism of holographic recording in phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) hybrid materials," *Opt. Eng.* **43**, 1993-2002 (2004).
64. 林俊華, "PQ:PMMA 感光高分子的體積全像儲存特性研究," in *光電工程所(國立交通大學, 新竹市, 2003)*, p. 59.
65. 王瓊姿, "波恩近似法則用於體積全像資訊記憶之探討," in *電子物理系(國立交通大學, 2002)*, p. 128.
66. P. L. Chen, S. L. Cho, J. H. Lin, S. H. Lin, K. Y. Hsu, and C. Sien, "Two-wavelength holographic recording in thick phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) photopolymer," *Opt. Eng.* **51**, 030503 (2012).
67. D. M. Togashi, and D. E. Nicodem, "Photophysical studies of 9,10-phenanthrenequinones," *Spectrochim. Acta Part A* **60**, 3205-3212 (2004).
68. R. S. Silva, and D. E. Nicodem, "Solvent and temperature effects on the phosphorescence of 9, 10-phenanthrenequinone in fluid solution," *J. Photochem. and Photobio. A* **162**, 231-238 (2004).
69. F. Wilkinson, "Electronic Energy Transfer Between Organic Molecules in Solution," in *Advances in Photochemistry*(John Wiley & Sons, Inc., 2007), pp. 253-256.
70. J. Mumburu, I. Solomatine, D. Psaltis, S. H. Lin, K. Y. Hsu, W. Z. Chen, and W. T. Whang, "Comparison of the recording dynamics of phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) materials," *Opt. Comm.* **194**, 103-108 (2001).
71. P. A. Carapellucci, H. P. Wolf, and K. Weiss, "Photoreduction of 9, 10-phenanthrenequinone," *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4635-4639 (1969).
72. Y. Harada, S. Watanabe, T. Suzuki, and T. Ichimura, "Photochemical reaction dynamics of 9, 10-phenanthrenequinone and 1, 2-naphthoquinone with hydrogen donors in solution," *J. Photochem. and Photobio. A* **170**, 161-167 (2005).
73. S. Liu, M. R. Gleeson, J. X. Guo, J. T. Sheridan, E. Tolstik, V. Matusevich, and R. Kowarschik, "Modeling the photochemical kinetics induced by holographic exposures in PQ/PMMA photopolymer material," *J. Opt. Soc. Am. B* **28**, 2833-2843 (2011).
74. C. I. Chuang, Y. N. Hsiao, S. H. Lin, and Y. F. Chao, "Real-time measurement of photo-induced effects in 9,10-phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) photopolymer by phase-modulated ellipsometry," *Opt. Comm.* **283**, 3279-3283 (2010).
75. E. Tolstik, O. Kashin, A. Matusevich, V. Matusevich, R. Kowarschik, Y. I. Matusevich, and L. P. Krul, "Non-local response in glass-like polymer storage materials based on poly

(methylmethacrylate) with distributed phenanthrenequinone," *Opt. Express* **16**, 11253-11258 (2008).

76. J. T. Sheridan, and J. R. Lawrence, "Nonlocal-response diffusion model of holographic recording in photopolymer," *J Opt Soc Am A* **17**, 1108-1114 (2000).

77. G. J. Steckman, I. Solomatine, G. Zhou, and D. Psaltis, "Characterization of phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) for holographic memory," *Opt. Lett.* **23**, 1310-1312 (1998).

78. D. Psaltis, D. Brady, and K. Wagner, "Adaptive Optical Networks Using Photorefractive Crystals," *Appl. Opt.* **27**, 1752-1759 (1988).

79. D. Brady, K. Hsu, and D. Psaltis, "Periodically Refreshed Multiply Exposed Photorefractive Holograms," *Opt. Lett.* **15**, 817-819 (1990).

80. F. H. Mok, G. W. Burr, and D. Psaltis, "System metric for holographic memory systems," *Opt. Lett.* **21**, 896-898 (1996).

81. E. S. Maniloff, and K. M. Johnson, "Maximized Photorefractive Holographic Storage," *J. Appl. Phys.* **70**, 4702-4707 (1991).

82. S. H. Lin, K. Y. Hsu, W. Z. Chen, and W. T. Whang, "Exposure schedule for multiplexing holograms in photopolymer," *Photorefractive Fiber and Crystal Devices: Materials, Optical Properties, and Applications V* **3801**, 100-106 (1999).

83. S. H. Lin, J. H. Lin, Y. N. Hsiao, and K. Y. Hsu, "Doped photopolymers for volume holographic applications - art. no. 631407," *P Soc Photo-Opt Ins* **6314**, 31407-31407 (2006).

84. Y. F. Chen, Y. N. Hsiao, S. H. Lin, K. Y. Hsu, W. S. Cheng, and W. T. Whang, "Effect of lanthanoid organometallic compounds on holographic storage characteristics of doped PQ/poly(hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) hybrids," *J. Opt. a-Pure Appl. Opt.* **11** (2009).

85. K. Curtis, and D. Psaltis, "Characterization of the DuPont photopolymer for three-dimensional holographic storage," *Appl. Opt.* **33**, 5396-5399 (1994).

86. Y. N. Hsiao, W. T. Whang, and S. H. Lin, "Effect of ZnMA on optical and holographic characteristics of doped PQ/PMMA photopolymer," *J. J. Appl. Phys.* **1** **44**, 914-919 (2005).

87. Y. N. Hsiao, W. T. Whang, S. H. Lin, and K. Y. Hsu, "Fabrication and characterization of thick zinc methacrylate/phenanthrenequinone codoped poly(methyl methacrylate) photopolymers for volume holographic recording," *J. J. Appl. Phys.* **1** **45**, 8699-8704 (2006).

88. S. H. Lin, P. L. Chen, Y. N. Hsiao, and W. T. Whang, "Fabrication and characterization of poly(methyl methacrylate) photopolymer doped with 9,10-phenanthrenequinone (PQ) based derivatives for volume holographic data storage," *Opt. Comm.* **281**, 559-566 (2008).

89. C. J. Ko, Y. L. Chang, Y. N. Hsiao, P. L. Chen, S. H. Lin, W. T. Whang, K. Y. Hsu, M. H. Tsai, and W. Y. Tsang, "Co-doping with polysquaraine enhances the holographic optical data storage of PMMA/PQ photopolymers," *J. Mod. Opt.* **58**, 1215-1219 (2011).

90. C. J. Ko, Y. N. Hsiao, S. H. Lin, P. L. Chen, W. T. Whang, K. Y. Hsu, Y. S. Hsiao, and C. C. Chen, "Nitroanilines enhancing the holographic data storage characteristics of the 9,10-phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) photopolymer," *J. Appl. Polymer Sci.* **127**, 643-650 (2013).

91. O. Beyer, I. Nee, F. Havermeyer, and K. Buse, "Wavelength Division Multiplexing with Bragg Gratings in Poly (Methyl Methacrylate)(PMMA)," (Optical Society of America, 2003).

92. R. K. Kostuk, W. Maeda, C. H. Chen, I. Djordjevic, and B. Vasic, "Cascaded holographic polymer reflection grating filters for optical-code-division multiple-access applications," *Appl. Opt.* **44**, 7581-7586 (2005).

93. G. Zhang, G. Montemezzani, and P. Günter, "Narrow-bandwidth holographic reflection filters with photopolymer films," *Appl. Opt.* **40**, 2423-2427 (2001).

94. A. Sato, R. K. Kostuk, and D. A. Waldman, "Volume holographic filters for 1550 nm dense wavelength division multiplexing applications," in *Diffractive Optics and Micro-Optics*,

Proceedings Volume, R. Magnusson, ed. (Optical Soc America, Washington, 2002), pp. 149-154.

95. D. Yang, H. Xiang, H. Wang, P. Zhang, and J. Zhao, "Multiple volume Bragg gratings with layered structure and their fabrication methods," (Optical Society of America, 2005).

96. A. N. Chryssis, S. S. Saini, S. M. Lee, H. Yi, W. E. Bentley, and M. Dagenais, "Detecting hybridization of DNA by highly sensitive evanescent field etched core fiber Bragg grating sensors," *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **11**, 864-872 (2005).

97. M. Jeudy, and J. Robillard, "Spectral photosensitization of a variable index material for recording phase holograms with high efficiency," *Opt. Comm.* **13**, 25-28 (1975).

98. G. C. Bjorklund, C. Brauchle, D. M. Burland, and D. C. Alvarez, "2-Photon Holography with Continuous-Wave Lasers," *Opt. Lett.* **6**, 159-161 (1981).

99. C. Brauchle, U. P. Wild, D. M. Burland, G. C. Bjorklund, and D. C. Alvarez, "2-Photon Holographic Recording with Continuous-Wave Lasers in the 750-1100-Nm Range," *Opt. Lett.* **7**, 177-179 (1982).

100. D. Lougnot, D. Ritzenthaler, C. Carre, and J. Fouassier, "A new gated system for two-photon holographic recording in the near infrared," *J. Appl. Phys.* **63**, 4841-4848 (1988).

101. P. Wu, W. Chen, X. Gong, G. Zhang, and G. Tang, "Red-band holographic storage in azo dye sensitized by noncoherent light," *Opt. Lett.* **21**, 429-431 (1996).

102. K. Hirabayashi, H. Kanbara, Y. Mori, T. Kurihara, M. Shimizu, and T. Hiyama, "Multilayer holographic recording using a two-color-absorption photopolymer," *Appl. Opt.* **46**, 8402-8410 (2007).

103. A. R. S. Ajit Singh, and F. Sopchyshyn, "Flash Photolysis of Camphorquinone and Biacetyl," *J. Phys. Chem.* **73**, 11 (1969).

104. N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry* (Univ Science Books, 1991).

105. P. L. Chen, S. L. Cho, J. H. Lin, S. H. Lin, K. Y. Hsu, and S. Chi, "Two-wavelength holographic recording in thick phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) photopolymer," *Opt. Eng.* **51** (2012).

簡歷

一、 基本資料

中文姓名：林俊華

英文姓名：June-Hua Lin

出生日期：1978 年 11 月 04 日

聯絡住址：新竹市北區東大路二段 65 巷 64 號

E-Mail：junehua@gmail.com

二、 主要學歷

新竹國立高級中學畢業；1994 年 9 月 - 1997 年 7 月

國立交通大學電子物理系畢業；1997 年 9 月 - 2001 年 7 月

國立交通大學光電工程研究所碩士班；2001 年 9 月 - 2003 年 7 月

國立交通大學光電工程研究所碩士班；2001 年 9 月 - 2003 年 7 月

國立交通大學光電工程研究所碩士班；2003 年 9 月 - 2013 年 7 月