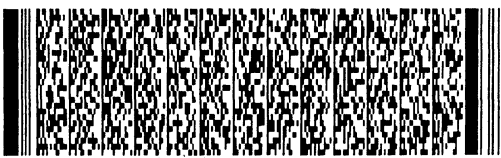


告 本

申請日期： 89.11.10	案號： 89124010
類別： G02B 572	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		552432
一、 發明名稱	中文	光學元件
	英文	OPTICAL ELEMENT
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 小山正 2. 山本博章 3. 中村浩一郎 4. 山口淳
	姓名 (英文)	1. 2. 3. 4.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國大阪府大阪市中央區道修町3丁目5番11號 日本板硝子株式會社內 2. 同1 3. 同1 4. 同1
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 日本板硝子股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 日本板硝子株式會社
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國大阪府大阪市中央區道修町3丁目5番11號
	代表人 姓名 (中文)	1. 出原洋三
代表人 姓名 (英文)	1.	
		

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	1999/11/11	11-321057	有
日本 JP	2000/02/08	2000-30837	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明之領域

本發明係關於一種構成使用於光學通訊、光學測量及雷射工程之領域中之光學元件的材料。

相關技藝說明

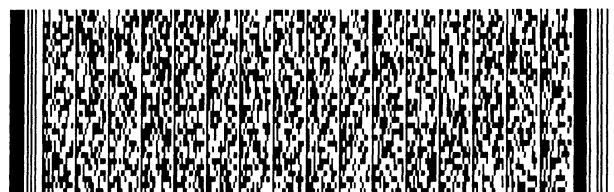
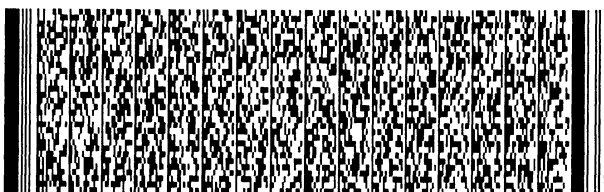
近年來可看到利用先進光學通訊系統及先進雷射之光學技術的顯著發展。因此，對於使用於此等領域中之光學元件之精確度及性能的要求愈來愈高。玻璃係諸如光纖及光學透鏡之光學組件之其中一種最重要的材料。玻璃可具有可依據應用而選擇之各式各樣的組成物。供此種用途用之玻璃需具有穩定性以及光學透明度。雖然玻璃的耐天候性及耐熱性通常相當優異，但一些組成物對於特定的應用具有不良的耐水性或不足夠的熱性質。

光學材料所需之特性包括對溫度的穩定性。對溫度的穩定性意謂特性不隨溫度改變而變化。換言之，耐熱性玻璃並不始終具有對於溫度改變的穩定特性。

當溫度改變時，光學材料不僅折射率會發生變化，並且長度亦會發生變化，且此兩變化共同導致光學路徑長度的改變。根據Izumiya Tetsuro, Kogaku Glass(光學玻璃), Kyoritsu Syuppan (1984)，在熱膨脹係數 α_a 與折射率 n_a 之溫度 T 相關性之間的關係係由方程式(1)所表示，其中將隨熱膨脹而改變之空間的光學路徑長度列入考慮：

$$dn_a/dT + (n_a - 1) \alpha_a = 0 \quad \dots(1)$$

在將對溫度具有不穩定光學特性之材料使用作為光學元件，例如，雷射之介質時，光束模式將會改變。在應用至



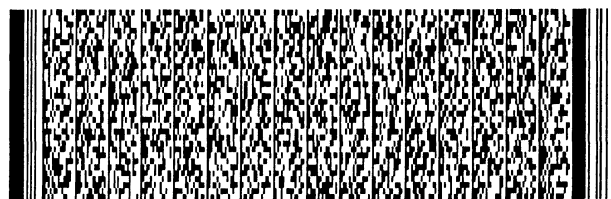
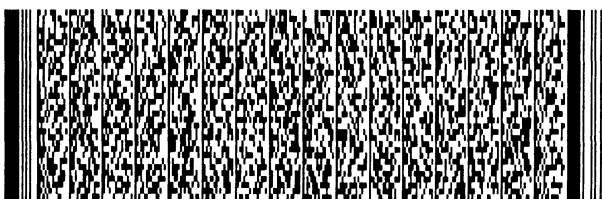
五、發明說明 (2)

在干涉儀中之供光學路徑長度控制用之稜鏡時，光學路徑長度將會微細地改變。根據Kogaku Glass，在LSG91H玻璃之情況中，光學路徑長度 s 之溫度係數， ds/dT ，為 $6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。此一光學路徑長度的溫度相關變化尤其於干涉儀中造成明顯的不穩定性。已發展出一種稱為涼泉(athermal)玻璃的材料於消除前述的缺點，其光學路徑長度隨溫度的變化接近零。

由於必須選擇涼泉玻璃的組成成份，使滿足方程式(1)，涼泉玻璃最終包含增加量的磷酸、硼酸等等，因此，其具有不良的耐水性，其對範圍寬廣的應用會有問題。此外，組成物有限，而很難控制玻璃之物性特性，諸如折射率。

再者，光學元件最近展現關於發展光學通訊之功能的顯著發展。尤其，光學波長分割多工(WDM)通訊系統獲得應付通訊容量之成長需求的重要性。不像每根光纖傳輸一個波長，例如1550毫微米之習知的單路(single-channel)光學通訊系統，WDM系統可同時傳輸不同的波長，以提高傳輸容量。分別具有均等隔開1.6毫微米或0.8毫微米之波峰波長的8路系統及16路系統已經實際使用。路數有增加的傾向，即波長之間的時間隔將減小。在WDM系統中，此種將不同波長之光學信號結合(多工)或將光學信號分割成不同波長(多工解訊)之功能相當重要。為分割波長，利用光的繞射效應或干涉效應。

光纖布拉格(Bragg)光柵係供波長分割用之一代表性元



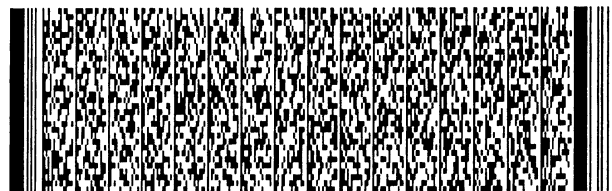
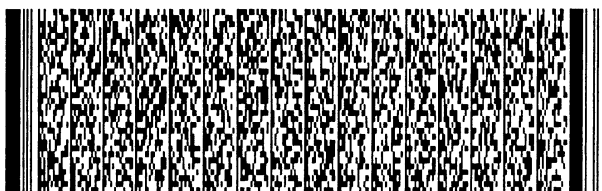
五、發明說明 (3)

件。如圖4所示，使具有包覆層14及含SiO₂及GeO₂之核心13之光纖照射具有週期強度分佈之紫外光15(例如，具有248毫微米波長之準分子(excimer)雷射光束)，而在核心13中週期地形成高折射率部分19及低折射率部分，其作為光纖布拉格光柵11用。可利用相移光罩16等等發展週期光強度分佈，並使繞射光束17及18彼此干涉。光纖布拉格光柵11在WDM通訊系統中扮演作為多工解訊元件的重要角色，其可僅反射及分離期望的波長。

可經由週期地形成高折射率部分及低折射率部分而將此一布拉格光柵不僅形成於光纖內，並且形成於平面元件，諸如感光性聚合物薄膜等等內，其可應用作為多工解訊元件或濾波器。

此外，在光學通訊技術中亦使用利用通過雙隙(two-split)光學路徑之光束之干涉作用的系統，諸如光纖型的馬赫-簡得(Mach-Zehnder)干涉元件，如說明於光波技術期刊(J. Lightwave Technology)，第16卷，265頁(1998)，及光學波導型的馬赫-簡得干涉元件，如說明於同書，第17卷，771頁(1999)。

此等光學元件之折射率及物理長度隨溫度改變而變化。此兩變化共同導致光學長度的改變，其將造成，例如，前述之光纖布拉格繞射光柵的反射波長自設定值偏移。比方說，光波技術期刊，第14卷，58頁(1996)報告在氧化矽光纖中由於溫度改變所致之波長變化為約0.01毫微米/°C。換言之，如溫度自-20°C改變至80°C，則反射波長向較長



五、發明說明 (4)

波長側移動約1毫微米。此一位移寬度超過前述WDM通訊系統中之波長間隔，此係會使系統無法工作的嚴重問題。光纖布拉格繞射光柵係一單一的例子，在其他的光學元件中會產生類似的問題。

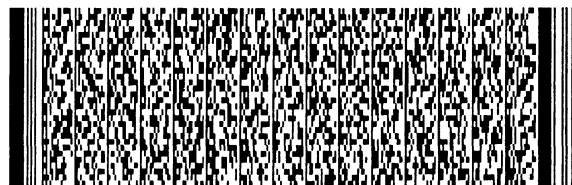
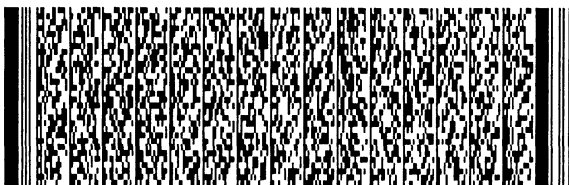
發明之概述

本發明之一目的為提供一種顯現光學長度隨溫度改變之抑制變化，因此，可應用至各種光學系統包括光學WDM通訊之光學元件。

前述的問題係經由組成第一材料及第二材料之混合物或複合物之光學元件之光學路徑材料而解決，其中第一及第二材料之折射率的溫度係數具有相反的符號。(換言之，如第一材料之折射率的溫度係數為正，則第二材料為負，反之亦然。)此材料包括有機材料及無機材料之混合物或複合物。

在本發明，光學元件可包括固體材料及在其光學路徑中之包含空氣及真空之其中一者的空間(第一具體例)，或可基本上由固體所組成(第二具體例)。在第二具體例中，舉例來說，於元件的內部完成選擇性地反射具有特定波長之光的功能(例如，波導型繞射光柵)。在第一具體例中，可將光學元件用於雷射之介質、透鏡、稜鏡或分光器。在第二具體例中，可將光學元件用於繞射光柵(波導型)、干涉濾波器、光子晶體(photonic crystal)、標準量具(etalon)或光學波導。

發明之詳細說明



五、發明說明 (5)

此處所使用之術語「混合物」係指僅經由攪拌而得之有機化合物及無機化合物的組合。

此處所使用之術語「複合物」係意指經由，例如，共價鍵或配位鍵而彼此化學鍵結之有機成份及無機成份的組合。

在第一具體例中，混合物或複合物中之有機材料的比例(莫耳分率)為2至10莫耳百分比較佳。

在第二具體例中，混合物或複合物中之有機材料的比例(莫耳分率)為約15莫耳百分比至25莫耳百分比較佳。

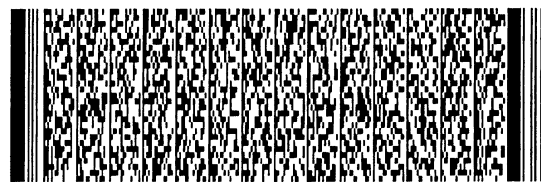
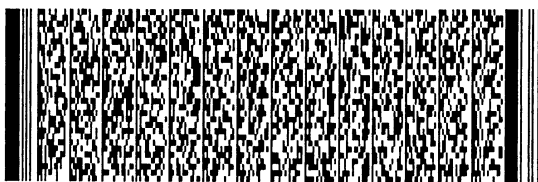
在本發明中所使用之術語「莫耳分率」係指示構成有機成份或無機成份之原子數目的比，此有機成份及無機成份係定義如下。

無機成份之濃度係以金屬元素(例如，Si、Ti、Zr、Al、Zn、In、Sn等等)及與其鍵結之氧原子的數目定義。

有機成份之濃度係以除以上元素外之其他元素(例如，C、H、Cl、F、Br、I、O等等)的數目定義。

在本發明，並不將在混料時存在，但會分解或揮發的成份計算在內。將殘留於終材料中的成份計算在內。舉例來說，使用作為溶劑之乙醇及於Si-OC₂H₅水解時產生之C₂H₅OH如其揮發，則不計算在內。

在本發明，將存在於無機化合物中之有機成份計算在有機成份內。舉例來說，CH₃-Si中之CH₃基團、Ph-Si中之Ph(苯基)基團、及CH₂=CH-Si中之CH₂=CH基團皆計算為有機成份。



五、發明說明 (6)

在本發明，有機化合物之原料包括除碳氧化物及金屬碳酸鹽外之所有碳化合物，例如，具有烴基之化合物及具有可聚合基團，諸如乙烯基、丙烯酸系基團、甲基丙烯酸系基團、及烯丙基之可光聚合單體。無機化合物之原料包括金屬烷氧化物、金屬鹵化物、及金屬錯合物。亦使用有機成份與無機成份之複合物的原料，諸如乙烯基矽烷、丙烯基矽烷、及甲基丙烯基矽烷。

使用於本發明之有機材料包括主要包含烴及／或烴衍生物之有機材料。使用於本發明之無機材料包括包含 SiO_2 、 TiO_2 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、及 CaO 之至少一者的玻璃材料。

在本發明，構成複合物之材料的起始物料為有機／無機複合物較佳。當將特定的有機化合物與無機化合物混合時，會有相容性差，及發生相分離或變白的問題。舉例來說，易與在無機化合物之形成程序中產生之烴基像是矽烷醇基鍵結之不含官能基(例如，醯胺鍵、醯亞胺鍵、胺基甲酸酯鍵)的有機化合物即會發生此狀況。因此，當以有機化合物與無機化合物彼此鍵結之有機／無機複合物作為起始物料時，相容性可獲改良。

本發明之光學元件以利用包括在 150°C 以上之溫度下熱處理的程序製得較佳。此一在 150°C 以上之溫度下的熱處理可使有機溶劑或在製程中添加作為催化劑之水揮發，而防止有機溶劑及水殘留於材料中。因此，此熱處理可抑制於元件形成後由有機溶劑及水揮發所造成之材料收縮，及



五、發明說明 (7)

降低光學元件的溫度變化。

在第一具體例中，供一些用途用之透鏡、稜鏡及雷射之介質可由塑膠製成，但大多數的此等光學組件係由無機材料，典型上為玻璃所構成。光學特性隨溫度改變的變化係歸因於折射率隨溫度改變的變化導致光學路徑長度之變化的項及光學路徑長度由於熱膨脹而物理改變的項。舉通過描繪於圖1之簡單矩形平行六面體光學介質1之光為例，光學路徑長度S係由方程式(2)所定義：

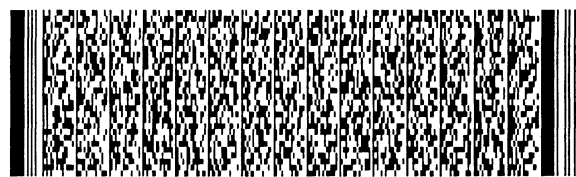
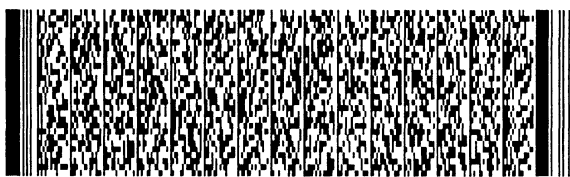
$$S = nL \quad \dots(2)$$

其中n為介質之折射率；及L為介質之總長度。在圖1中，A指示光學通路，及B指示空間光學路徑長度。

當溫度改變 ΔT °C時，光學路徑長度發生如由光學介質2所示之改變。光學介質2具有 $(n + (dn/dT) \cdot \Delta T)$ 之折射率，及 $(L + \alpha L \Delta T)$ 之長度。光學介質2之光學路徑長度(於改變後)係以方程式(3)表示：

$$\begin{aligned} S + (dS/dT)L \Delta T \\ &= (n + (dn/dT) \Delta T)(L + \alpha L \Delta T) - 1 \cdot \alpha L \Delta T \\ &= nL + (dn/dT) \Delta T L + n \alpha L \Delta T + (dn/dT) \Delta T \alpha L \Delta T - 1 \cdot \alpha L \Delta T \\ &\dots(3) \end{aligned}$$

其中 dn/dT 為折射率之溫度係數； dS/dT 為光學路徑長度之溫度係數；及 α 為線性膨脹係數。由於所有係數的數量級皆為 10^{-6} ，因此可將方程式(3)之右手邊的第四項忽略。最後一項係用於補償空間光學路徑長度隨光學元件之膨脹的變化B。



五、發明說明 (8)

將光學路徑長度隨溫度改變 (ΔT) 的變化展開如下：

$$(dS/dT)L \Delta T = (dn/dT) \Delta TL + n \alpha L \Delta T - 1 \cdot \alpha L \Delta T$$

由此導出光學路徑長度溫度係數， dS/dT 之方程式 (4)：

$$dS/dT = (dn/dT) + (n-1) \alpha \quad \dots(4)$$

因此，為使光學路徑長度差為零，必需滿足方程式 (5)。

$$(dn/dT) + (n-1) \alpha = 0 \quad \dots(5)$$

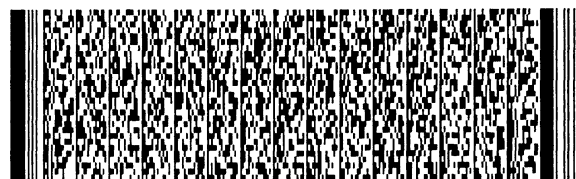
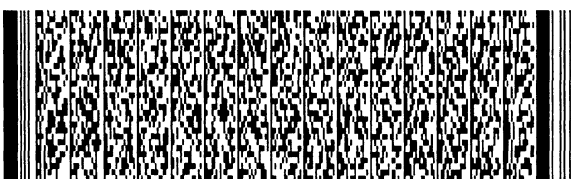
由於 α 通常為正數，及固體材料之 n 大於 1，因而為滿足方程式 (5)， dn/dT 之項必需為負。雖然許多玻璃材料具有正的 dn/dT 值，許多有機化合物具有負的 dn/dT 值，以使方程式 (5) 之左項為負。

因此，預期使用有機化合物及無機化合物之混合物可消除光學路徑長度之溫度相關性。本發明之目的在於經由將有機材料及無機材料之混合物或複合物使用作為構成光學元件之基礎材料，而解決未決的問題。以下將說明決定有機材料及無機材料之比之理論最適值的方法。

(1) 測量單獨的有機材料及單獨的無機材料之折射率 (分別為 n_p 及 n_i)、單獨的有機材料及單獨的無機材料之折射率溫度係數 (分別為 dn_p/dT 及 dn_i/dT)、及單獨的有機材料及單獨的無機材料之線性膨脹係數 (分別為 α_p 及 α_i)。

(2) 將測量應用至由洛倫茲-洛倫茲 (Lorentz-Lorenz) 方程式所導出之方程式 (6)，而得有機材料及無機材料之電子極化的溫度係數 (分別為 φ_p 及 φ_i)。

$$dn_m/dT = [\{ (n_m^2 - 1) (n_m^2 + 1) \} / 6n_m] (\varphi_m - 3 \alpha_m) \quad \dots(6)$$



五、發明說明 (9)

其中對於有機材料， $m=p$ ，及對於無機材料， $m=i$ 。

(3) 利用逐次逼近法(疊代法)經由方程式(7)至(12)求得有機材料及無機材料之混合物或複合物的折射率 n_c 、折射率溫度係數 dn_c/dT 、及線性膨脹係數 α_c ，其中將混合物或複合物中之無機材料的莫耳分率作為變數 x ，因而決定滿足方程式(5)之構成光學元件之無機材料的莫耳分率 x 。

$$n_c^2 = (V_c + 2R_c)/(V_c - R_c) \quad \dots(7)$$

$$V_c = V_i x + V_p(1 - x) \quad \dots(8)$$

$$R_c = R_i x + R_p(1 - x) \quad \dots(9)$$

$$\alpha_c = [\alpha_i \cdot V_i x / \{V_p(1-x) + V_i x\}] + [\alpha_p \cdot V_p(1-x) / \{V_p(1-x) + V_i x\}] \quad \dots(10)$$

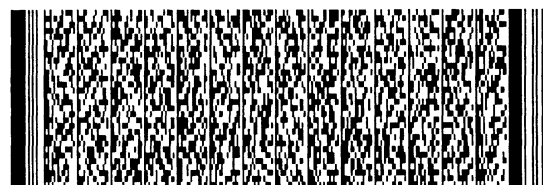
$$\varphi_c = [\varphi_i \cdot V_i x / \{V_p(1-x) + V_i x\}] + [\varphi_p \cdot V_p(1-x) / \{V_p(1-x) + V_i x\}] \quad \dots(11)$$

$$dn_c/dT = [\{(n_c^2 - 1)(n_c^2 + 1)\} / 6n_c] (\varphi_c - 3\alpha_c) \quad \dots(12)$$

其中 φ_c 為構成光學元件之材料的電子極化溫度係數； V_c 為構成光學元件之材料的莫耳體積； V_p 為單獨之有機材料的莫耳體積； V_i 為單獨之無機材料的莫耳體積； R_c 為構成光學元件之材料的分子折射； R_p 為單獨之有機材料的分子折射；及 R_i 為單獨之無機材料的分子折射。

經如此決定的莫耳分率 x 提供作為在實際混合材料時的量度，如以下的實施例1所示。

在第二具體實例中，利用光之干涉或繞射的光學元件對於一些應用可由塑膠製成，但其大部分係由無機材料諸如



五、發明說明 (10)

玻璃構成。光學特性隨溫度改變的變化係歸因於折射率隨溫度的變化導致光學路徑長度之變化的項及光學路徑長度由於熱膨脹而物理改變的項。舉光纖布拉格繞射光柵為例，反射波長係以方程式(1')表示：

$$\lambda_B = 2n\Lambda \quad \dots(1')$$

其中 λ_B 為中心波長； n 為行進模式的有效折射率；及 Λ 為繞射光柵之週期。

當溫度改變 ΔT °C 時，中心波長如方程式(2')所示而變化：

$$\begin{aligned} \lambda_{BT} &= 2(n + (dn/dT)\Delta T) \cdot (\Lambda + \alpha\Lambda\Delta T) \\ &= 2(n\Lambda + (dn/dT)\Delta T\Lambda + n\alpha\Lambda\Delta T + (dn/dT)\Delta T\alpha\Lambda\Delta T) \end{aligned} \quad \dots(2')$$

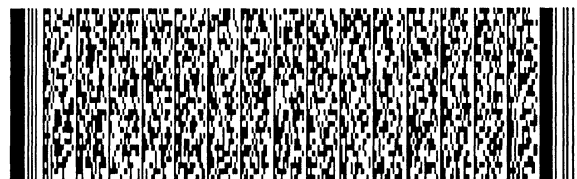
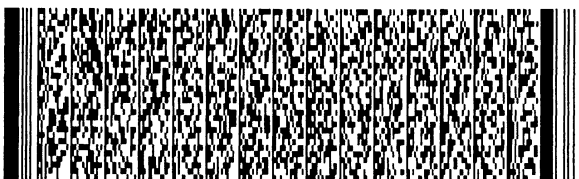
其中 dn/dT 為折射率之溫度係數；及 α 為線性膨脹係數。由於此兩係數的數量級皆為 10^{-6} ，因此可將方程式(2')之最後一項忽略。光纖繞射光柵由於溫度改變(ΔT)所致之波長位移 $\Delta\lambda$ 係以方程式(3')表示：

$$\Delta\lambda = 2\{(dn/dT) + n\alpha\}\Delta T\Lambda \quad \dots(3')$$

可容易明瞭為使波長位移為零，在方程式(3')之右手邊之大括弧中的值必需為零。換言之，必需滿足方程式(4')。

$$(dn/dT) + n\alpha = 0 \quad \dots(4')$$

由於 n 及 α 通常為正數，因而 dn/dT 之項必需為負以滿足方程式(4')。此條件亦適用於標準量具、干涉波導、及類似的光學元件。許多玻璃材料，除了特殊材料之外，具有



五、發明說明 (11)

正的折射率溫度係數 dn/dT ，且 $n\alpha$ 為較其大的正值。因此很難使方程式(4')的左手邊為零。另一方面，如Kino Zairyo(功能性材料)，No. 10，第5頁(1998)所教授，許多有機化合物具有可使方程式(4')之左手邊之第一項為負的負 dn/dT 。

因此，有機化合物與無機化合物之組合可消除溫度的相關性。本發明之目的在於經由將有機材料及無機材料之混合物或複合物使用作為構成光學元件之基礎材料，而解決未決的問題。以下將說明決定有機材料及無機材料之組成比之理論最適值的方法。

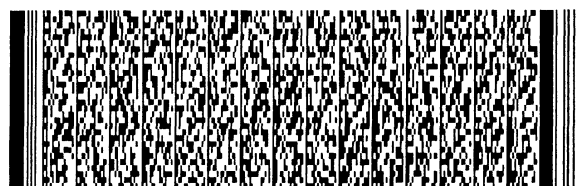
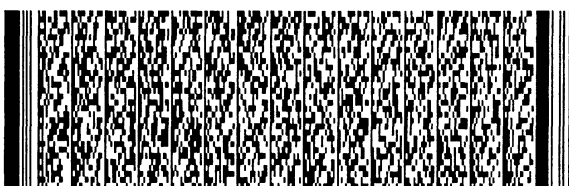
(1)測量單獨的有機材料及單獨的無機材料之折射率(分別為 n_p 及 n_i)、單獨的有機材料及單獨的無機材料之折射率溫度係數(分別為 dn_p/dT 及 dn_i/dT)、及單獨的有機材料及單獨的無機材料之線性膨脹係數(分別為 α_p 及 α_i)。

(2)將測量應用至由洛倫茲-洛倫茲方程式所導出之方程式(5)，而得有機材料及無機材料之電子極化的溫度係數(分別為 φ_p 及 φ_i)。

$$dn_m/dT = [\{ (n_m^2 - 1)(n_m^2 + 1) \} / 6n_m] (\varphi_m - 3\alpha_m) \quad \dots(5')$$

其中對於有機材料， $m=p$ ，及對於無機材料， $m=i$ 。

(3)利用逐次逼近法(疊代法)經由方程式(6')至(11')求得有機材料及無機材料之混合物或複合物的折射率 n_c 、折射率溫度係數 dn_c/dT 、及線性膨脹係數 α_c ，其中將混合物或複合物中之無機材料的莫耳分率作為變數 x ，因而決定滿足方程式(4')之構成光學元件之無機材料的莫耳分率



五、發明說明 (12)

x。

$$n_c^2 = (V_c + 2R_c)/(V_c - R_c) \quad \dots(6')$$

$$V_c = V_i x + V_p(1 - x) \quad \dots(7')$$

$$R_c = R_i x + R_p(1 - x) \quad \dots(8')$$

$$\alpha_c = [\alpha_i \cdot V_i x / \{V_p(1-x) + V_i x\}] + [\alpha_p \cdot V_p(1-x) / \{V_p(1-x) + V_i x\}] \quad \dots(9')$$

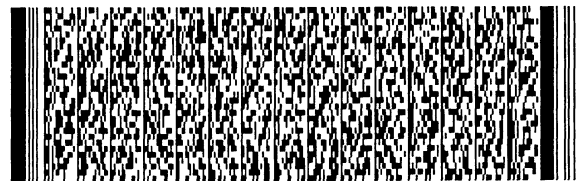
$$\varphi_c = [\varphi_i \cdot V_i x / \{V_p(1-x) + V_i x\}] + [\varphi_p \cdot V_p(1-x) / \{V_p(1-x) + V_i x\}] \quad \dots(10')$$

$$dn_c/dT = [\{ (n_c^2 - 1)(n_c^2 + 1) \} / 6n_c] (\varphi_c - 3\alpha_c) \quad \dots(11')$$

其中 φ_c 為構成光學元件之材料的電子極化溫度係數； V_c 為構成光學元件之材料的莫耳體積； V_p 為單獨之有機材料的莫耳體積； V_i 為單獨之無機材料的莫耳體積； R_c 為構成光學元件之材料的分子折射； R_p 為單獨之有機材料的分子折射；及 R_i 為單獨之無機材料的分子折射。

實施例1

製備包含 SiO_2 作為無機材料及可光聚合單體作為有機材料的材料。可光聚合單體的使用並不如此重要。選擇其係為了使材料的製備容易起見。利用主要以溶膠程序為基礎的反應於得到此等材料的均勻混合物。起始物料為四乙氧矽烷(以下簡稱為TEOS)，其供應具有約1.42之折射率的 SiO_2 ，及丙烯酸2-羥基-3-苯氧丙酯 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCHO}-\text{C}_6\text{H}_5$ ，以下簡稱為HFPA)，其光聚合而產生具有約1.55之折射率的聚合物。有機成份及無機成份之比係由 SiO_2 (於TEOS水解後) 及HFPA之重量比而得。



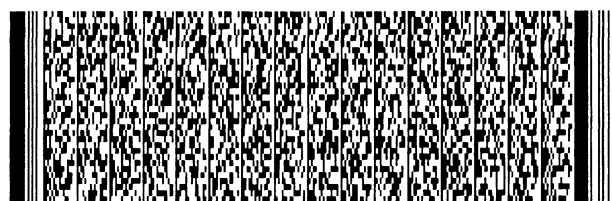
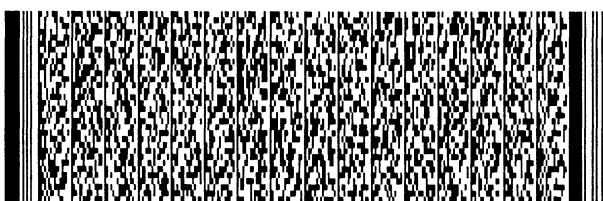
五、發明說明 (13)

在實施例1中，將無機成份之莫耳比自0%改變至大約100%，以檢測其作用。

使由90克之TEOS、20立方公分之四氫呋喃、100立方公分之異丙醇、15.6立方公分之水、及7.2立方公分之氯化氫所組成之混合物在80°C下反應30分鐘，以製備為無機材料之基礎的TEOS反應混合物。

將指定量的HFPA加至反應混合物。然後將作為光聚合引發劑之3,3',4,4'-肆(第三丁基過氧羰基)二苯甲酮(BTTB，購自尼朋油脂股份有限公司(Nippon Oil & Fats Co., Ltd.))及作為可見光光敏劑之3,3-羰基雙(7-二乙胺基香豆素)(酮香豆素染料)分別以固體含量計為10重量百分比及0.5重量百分比之量混合於其中。使反應混合物流延於支承物上，並乾燥而得厚度約100至200微米之流延薄膜。當有機成份之比例小時，流延薄膜相當容易破裂，因此使其於約1星期的期間內緩慢乾燥，並使用經塗布惰性材料諸如金之流延支承物，以防止黏著至流延材料。使流延薄膜均勻照射來自Ar雷射之514.5毫微米之光，以使單體聚合而得期望材料。最後，使材料在160°C下進行熱處理。此一在150°C以上之溫度下的熱處理可使有機溶劑或在製程中添加作為催化劑之水揮發，而防止有機溶劑及水殘留於材料中。因此，此熱處理可抑制於元件形成後由有機溶劑及水揮發所造成之材料收縮，及降低光學元件的溫度變化。

如圖2所說明，將所產生之厚度150微米之材料在包括半



五、發明說明 (14)

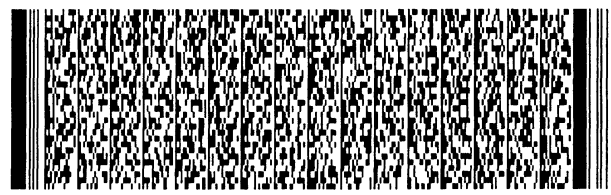
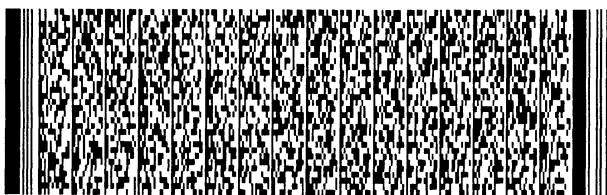
反射鏡5、第一反射鏡3、第二反射鏡4、及光學偵檢器7之馬赫-簡得干涉儀中設置成為試驗樣品6，並利用珀耳帖(Peltier)裝置(未示於圖中)使試驗樣品6自室溫加熱至60°C。將入射光10引導通過干涉儀，並利用光學偵檢器7測量輸出光隨溫度上升之變化，以計算光學路徑長度之溫度係數。所得結果示於圖3，由圖可見當有機成份莫耳百分比係自2至10%時，滿足方程式1或5。在圖3，垂直軸指示光學路徑長度之溫度係數(dS/dT)，及水平軸指示SiO₂之莫耳分率(莫耳百分比)。

在實施例1中，將材料應用至干涉儀僅係為了評估光學路徑長度變化，而不是要限制材料之應用。因此，應明瞭所得結果係要顯示本發明之材料基本上可應用於製備稜鏡、透鏡及類似的光學元件，以產生類似的效果。

如前所述，本發明揭示一種有用於構成光學路徑長度參與其中之光學系統的材料。使用本發明之材料之光學元件，諸如稜鏡、透鏡、及繞射光柵的光學特性與溫度無關。因此，本發明之光學元件具有高可靠度，而無需製備供溫度補償用之系統。雖然在實施例1中將感光性聚合物使用作為有機成份，但可使用於本發明之有機材料並不限定於此。

實施例2

製備包含SiO₂作為無機材料及可光聚合單體作為有機材料的樣品。利用主要以溶膠程序為基礎的反應於得到此等材料的均勻混合物。起始物料為四乙氧矽烷(以下簡稱為

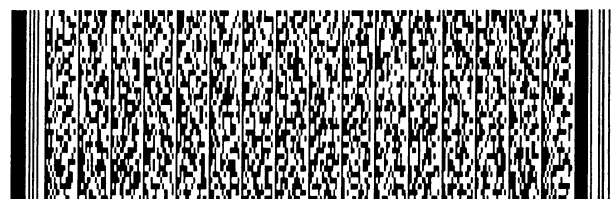
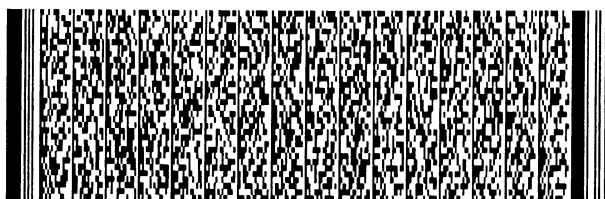


五、發明說明 (15)

TEOS)，其供應具有約1.42之折射率的 SiO_2 ，及作為可光聚合單體之丙烯酸2-羥基-3-苯氧丙酯($\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCHO}-\text{C}_6\text{H}_5$ ，以下簡稱為HFPA)。有機成份及無機成份之比係由 SiO_2 (於TEOS水解後)對HFPA及所使用之聚合引發劑及光敏劑之重量比而得。

在實施例2中，將無機成份之莫耳比自10%改變至大約90%，以檢測其作用。如無機成份超過90莫耳百分比(如有機成份低於10莫耳百分比)，則由於缺少可光聚合單體，因而混合物並不會展現供光學記錄用之足夠的感光性。如無機成份低於10莫耳百分比(如有機成份超過90莫耳百分比)，則材料易經歷塑性變形，而很難將光學加工加至邊緣等等，或材料將具有不良的耐天候能力。由此觀點來看，希望有機成份之莫耳比為50莫耳百分比以下。

製備波導結構如下。使由90克之TEOS、20立方公分之四氫呋喃、100立方公分之異丙醇、15.6立方公分之水、及7.2立方公分之氯化氫所組成之混合物在 80°C 下反應30分鐘，以製備為無機材料之基礎的TEOS反應混合物。將指定量的HFPA加至反應混合物。然後將作為光聚合引發劑之3,3',4,4'-肆(第三丁基過氧羰基)二苯甲酮(BTTB，購自尼朋油脂股份有限公司)及作為可見光光敏劑之3,3-羰基雙(7-二乙胺基香豆素)(酮香豆素染料)分別以固體含量計為10重量百分比及0.5重量百分比之量混合於其中。經由旋塗將反應混合物塗布至石英玻璃基材，而得厚度2.5微米之薄膜。

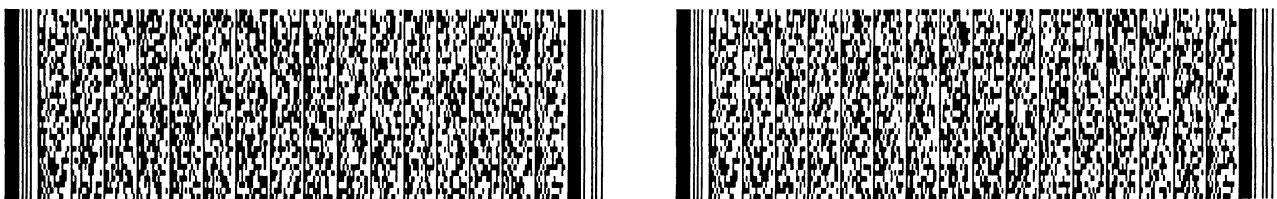


五、發明說明 (16)

在所產生之材料(薄膜)中之可光聚合單體當經照射強烈強度的干涉光時可聚合。利用雙光束干涉曝光法使材料暴露至He-Cd雷射之光(波長：325毫微米)，而形成具有432毫微米週期之繞射光柵。雙光束干涉曝光法之光學配置示於圖5。發射自雷射20之雷射光42反射於反射鏡22上，並被分光器24分成兩光束43及44。光束43及44分別反射於反射鏡26及28上，並使反射光束45及46於包含以上製備得之薄膜的樣品30上彼此干涉，而使樣品照射具有週期性強度的光。在曝光區域中進行聚合使折射率提高，因而形成具有週期性變化之折射率的繞射光柵。干涉曝光條件係根據方程式： $2\Lambda \cdot \sin \theta = \lambda$ 設定(λ ：光之波長； Λ ：干涉帶之節距； θ ：干涉曝光之角度)，其中 θ 為 22.1° 。

結果，如圖6所示，在基材50上之部分的薄膜52中形成繞射光柵54。經由曝光在以上之角度形成的繞射光柵54具有432毫微米之節距。由於薄膜52係作為方板波導56，其導引自其邊緣進入(入射)之光，如圖6所示。最後，使材料在 160°C 下進行熱處理。此一在 150°C 以上之溫度下的熱處理可使有機溶劑或在製程中添加作為催化劑之水揮發，而防止有機溶劑及水殘留於材料中。因此，此熱處理可抑制於元件形成後由有機溶劑及水揮發所造成之材料收縮，及降低光學元件的溫度變化。光源為波長波峰在1280毫微米，及光譜帶寬為約 ± 100 毫微米之LED。

含有約16莫耳百分比之有機成份的樣品具有1.50之折射率。在光學光譜分析儀下分析透射光顯示光譜在1280毫微



五、發明說明 (17)

米下錯失，如圖6所示，其被認為係由於布拉格光柵之反射所致。繞射光柵之繞射波長雖然係視樣品之折射率而異，但其係在前述的寬光譜帶內。當透過紅外光導攝像管照相機觀察時，在未形成繞射光柵之部分之方板波導56的波導圖型顯示包含在厚度方向中的光，而證實在厚度方向中的行進模式為單一模式。在入射光垂直於光柵的情況中，繞射光與方程式(1')一致。

測量樣品之繞射特性的溫度相關性。經由使用具有溫度控制功能之珀耳帖裝置改變樣品的溫度。如可由圖7所示之圖所見，在具有高有機成份含量之樣品中之由溫度改變所造成的波長位移係在負方向，及在具有高無機成份含量之樣品中係在正方向。在任一情況中，位移較在包含單獨之任一成份的樣品中為小。可看到具有大約16莫耳百分比之有機成份含量的組成物不會隨溫度改變而發生波長位移。

測量具有16莫耳百分比之有機成份含量之組成物的各種物性證實材料與由方程式(7')至(11')所表示之關係相當一致。

實施例3

以與實施例2相同之方式製得繞射光柵，除了使用甲基丙烯酸甲酯替代丙烯酸2-羥基-3-苯氧丙酯，並測量繞射特性之溫度相關性。

可看到具有大約20莫耳百分比之有機成份含量的組成物不會隨溫度改變而發生波長位移，且良好地滿足由方程式



五、發明說明 (18)

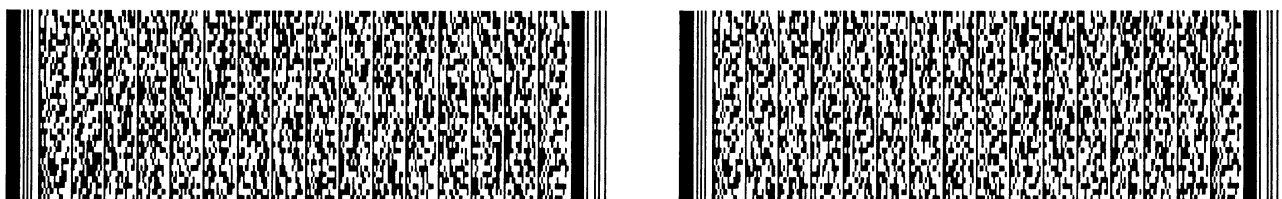
(7') 至(11') 所表示之關係。

比較實施例1

以與實施例2相同之方式製備光學波導，除了將作為 SiO_2 源之TEOS替代為30克之聚甲基丙烯酸甲酯，並使用70克之二氧陸園作為溶劑。加入20克之HFPA，並將BTTB(光聚合引發劑)及酮香豆素染料分別以固體含量計為10重量百分比及0.5重量百分比之量加入。所產生之薄膜具有1.523之折射率。亦使比較實施例1之材料經歷在UV照射下的聚合，而提供繞射光柵及其類似物。為得到在厚度方向中之單一模式，由於其較實施例2高之折射率，而將薄膜厚度降至2微米。由於與實施例2之折射率的差異，經由改變曝光角度而將繞射光柵之節距改變至421毫微米。以與實施例2相同之方式測量樣品的繞射特性。雖然在 20°C 下之反射波長為1280毫微米，但其當經加熱時明顯地移動至較高能量側(較短波長側)。波長位移在 70°C 下達到約1.3毫微米。

在實施例2及比較實施例1中，製備具有圖6所示之結構之光學波導型的布拉格繞射光柵，以展示本發明之效用，但應注意此一光學元件之製備並非本發明的主題內容。其重點在於熱膨脹之影響及溫度引起之折射率變化的影響可由如實施例2所示之本發明的材料所彌補。具有此種特性的材料適合作為用於製造干涉濾波器、光子晶體、標準量具、光學波導等等以及繞射光柵之材料。

可使用於本發明之有機材料並無特殊之限制，且其包括



五、發明說明 (19)

除碳氧化物及金屬碳酸鹽外之所有已知的碳化合物。換言之，可使用主要由烴型碳、氫、氮、硫、磷、鹵原子等等所組成之有機化合物。可使用可光聚合單體於製備具有波長相似之週期性結構之繞射光柵或利用光之干涉。在此情況，材料可包含產生自由基的光聚合引發劑。亦可與入射光之波長一致地加入增敏染料等等。

可使用於本發明之無機材料以包括，但不限於，以 SiO_2 為主的玻璃材料較佳。此外，主要包含 TiO_2 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 等等或其混合物之其他玻璃材料亦有用。

根據本發明之材料係利用溶膠程序方便地製備得。亦可僅將原料混合。其重點在於有機材料及無機材料之比。

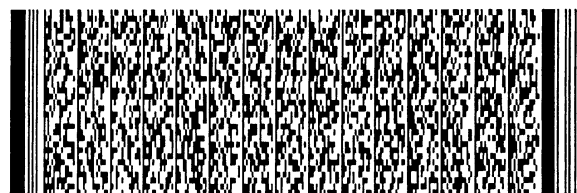
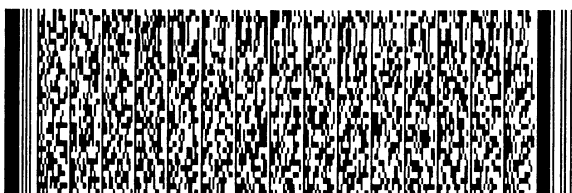
以方程式(11')表示之關係可適用於基材之材料。本發明享有寬廣的應用及寬廣的材料選擇。

本發明之材料可製造光學路徑長度不受溫度影響之繞射光學裝置、利用干涉之光學裝置、標準量具等等。因此，本發明之光學元件展現極度穩定之對溫度改變的特性，而不需另外製備供溫度補償用之系統。

元件編號之說明

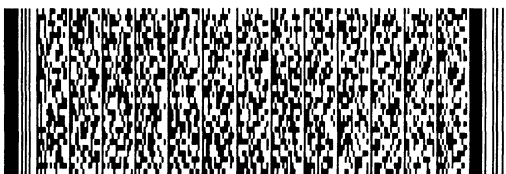
圖中所使用之元件編號記述於下。

- 1 光學介質
- 2 在高溫下之光學介質
- A 光學路徑
- B 空間之光學路徑長度



五、發明說明 (20)

- 3 反射鏡
- 4 反射鏡
- 5 半反射鏡
- 6 試驗樣品
- 7 光學偵檢器
- 10 入射光
- 11 光纖布拉格光柵
- 12 光纖
- 13 核心
- 14 包覆層
- 15 照射光
- 16 相移光罩
- 17、18 被相移光罩繞射之光
- 19 折射率經由照射而改變之區域
- 20 雷射
- 22、26、28 反射鏡
- 24 分光器
- 30 樣品
- 42、43、44、45、46 光束
- 50 基材
- 52 薄膜
- 54 繞射光柵
- 56 方板波導



圖式簡單說明

圖1 係說明光學路徑長度及光學路徑長度隨溫度變化之圖。

圖2 係用於測量光學路徑長度變化的干涉光學系統。

圖3 係顯示經由利用干涉儀實驗而得之在光學路徑長度之溫度相關性與組成物之間之關係的圖。

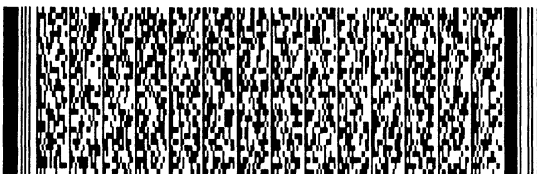
圖4 顯示光纖布拉格繞射光柵之構造及其製備方法。

圖5 顯示使用於製備繞射光柵之雙光束干涉曝光的光學配置。

圖6 係於實施例2中製備得之光學波導型繞射光柵的透視圖。

圖7 係顯示在無機材料之比與波長位移之間之關係的圖。

圖8 係顯示在無機材料之比與波長位移之間之關係的圖。

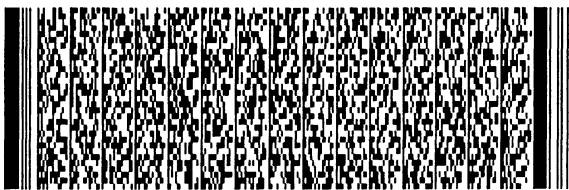


四、中文發明摘要 (發明之名稱：光學元件)

一種光學元件，包括在光學元件之光學路徑中之固體材料，其中該固體材料包括第一材料及第二材料，及該第一及第二材料分別具有第一及第二折射率之溫度係數，其中該第一折射率之溫度係數具有與該第二折射率之溫度係數相反的符號。

英文發明摘要 (發明之名稱：OPTICAL ELEMENT)

An optical element comprises a solid material in an optical path of the optical element, wherein the solid material comprises a first material and a second material, and the first and second materials have first and second temperature coefficients of refractive index, respectively, wherein the first temperature coefficient of refractive index has a sign which is opposite that of the second temperature coefficient of refractive index.



六、申請專利範圍

1. 一種光學元件，其包含在光學元件之光學路徑中之固體材料，其中該固體材料包括第一材料及第二材料，及該第一及第二材料分別具有第一及第二折射率之溫度係數，其中該第一折射率之溫度係數具有與該第二折射率之溫度係數相反的符號。

2. 如申請專利範圍第1項之光學元件，其更包括包含在其光學路徑中之空氣及真空之其中一者的空間。

3. 如申請專利範圍第2項之光學元件，其中該固體材料包括第一及第二材料之混合物與第一及第二材料之複合物的至少一者。

4. 如申請專利範圍第3項之光學元件，其中該第一材料為有機材料，及該第二材料為無機材料。

5. 如申請專利範圍第4項之光學元件，其中該有機材料包括烴及烴衍生物之至少一者。

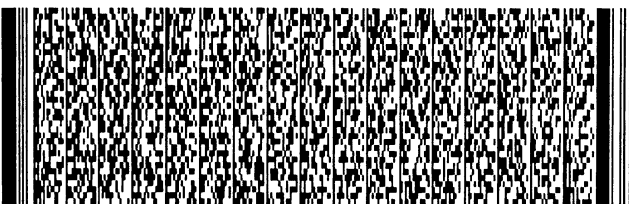
6. 如申請專利範圍第4項之光學元件，其中該無機材料係為包括 SiO_2 、 TiO_2 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 及 CaO 之至少一者的玻璃材料。

7. 如申請專利範圍第4項之光學元件，其中該有機材料係以混合物或複合物計為2至10莫耳百分比之量存在。

8. 如申請專利範圍第2項之光學元件，其係雷射之介質、透鏡、稜鏡或分光器。

9. 如申請專利範圍第1項之光學元件，其基本上係由固體材料所組成。

10. 如申請專利範圍第9項之光學元件，其中該固體材料



六、申請專利範圍

包括第一及第二材料之混合物與第一及第二材料之複合物的至少一者。

11. 如申請專利範圍第10項之光學元件，其中該第一材料為有機材料，及該第二材料為無機材料。

12. 如申請專利範圍第11項之光學元件，其中該有機材料包括烴及烴衍生物之至少一者。

13. 如申請專利範圍第11項之光學元件，其中該無機材料係為包括 SiO_2 、 TiO_2 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 及 CaO 之至少一者的玻璃材料。

14. 如申請專利範圍第9項之光學元件，其係繞射光柵、干涉濾波器、光子晶體(photonic crystal)、標準量具(etalon)或光學波導。

15. 如申請專利範圍第3項之光學元件，其中該複合物係由有機／無機複合物所製成。

16. 如申請專利範圍第10項之光學元件，其中該複合物係由有機／無機複合物所製成。

17. 如申請專利範圍第1項之光學元件，其係由包括在 150°C 以上之溫度下之熱處理的方法製得。



圖 1

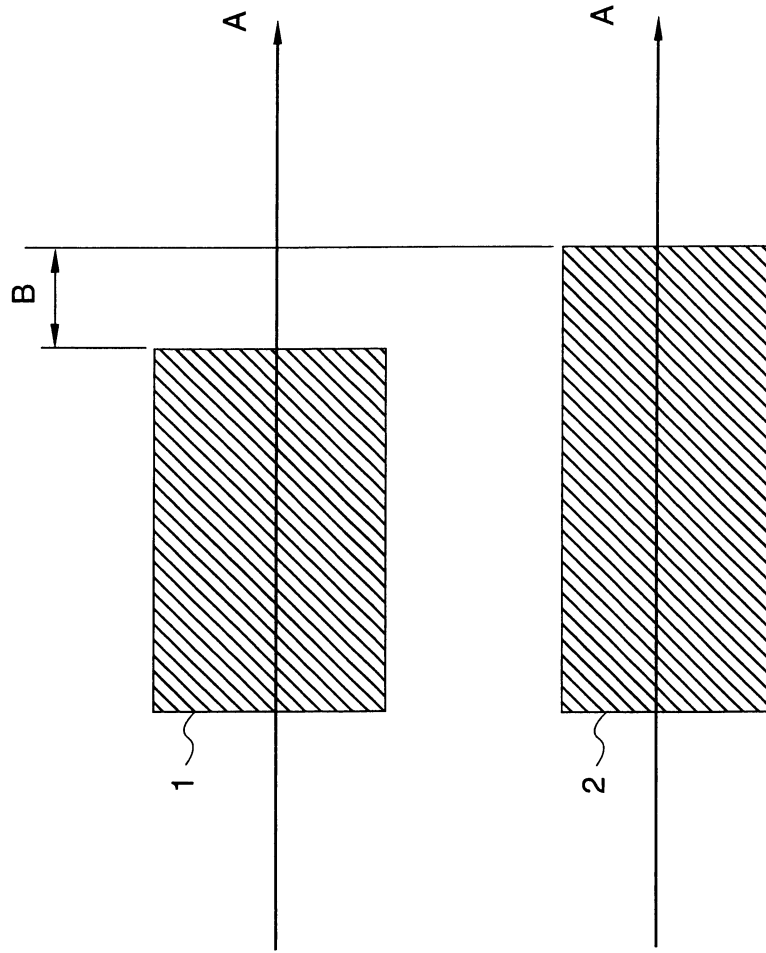


圖 2

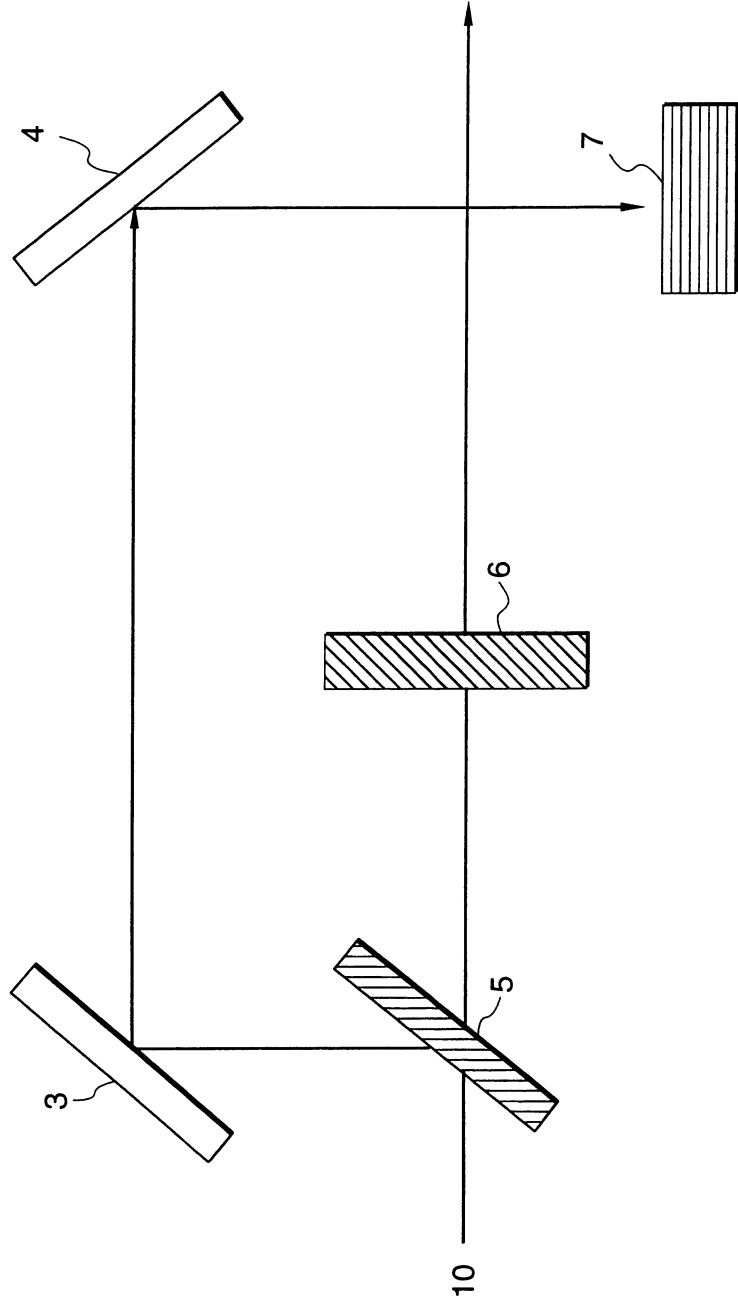


圖 3

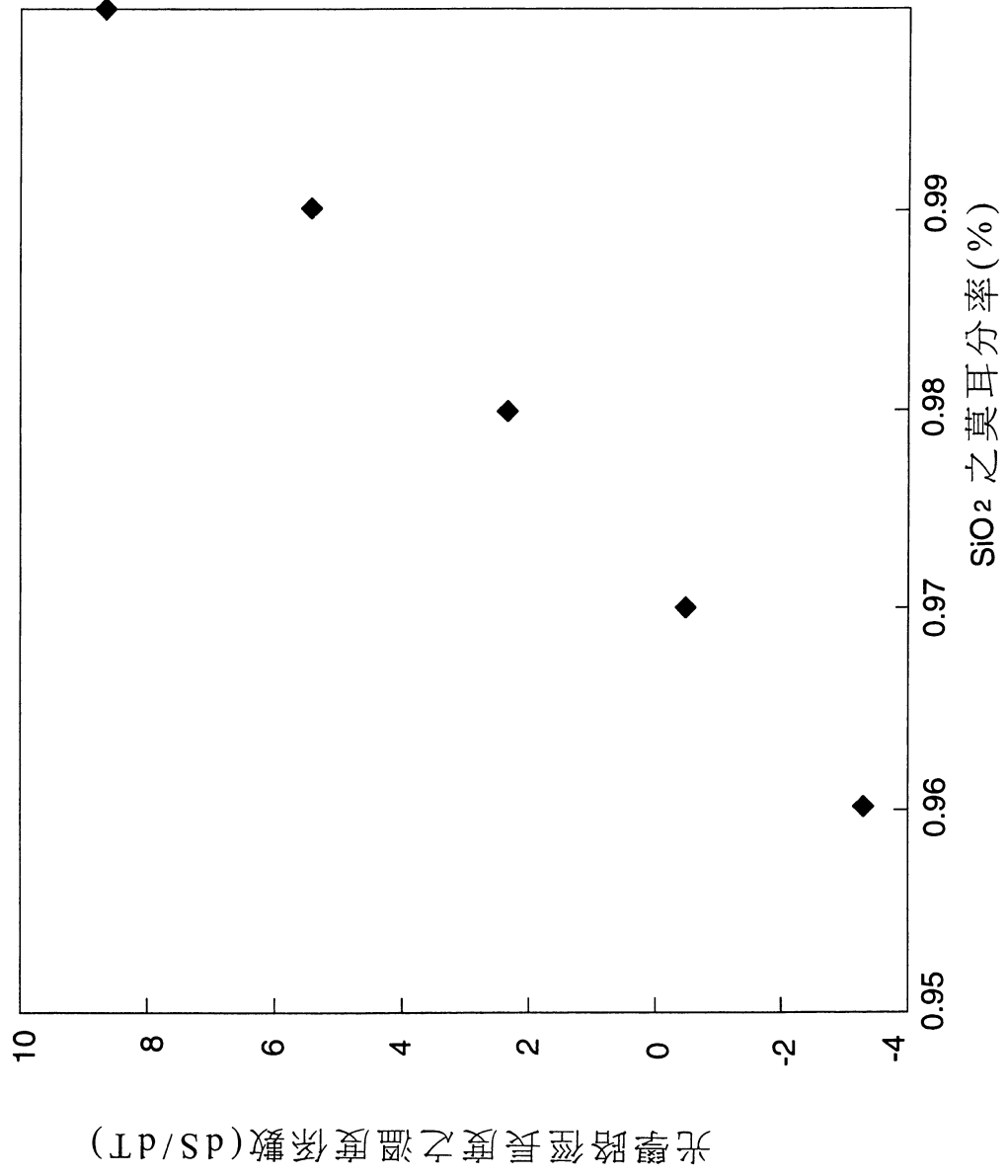


圖 4

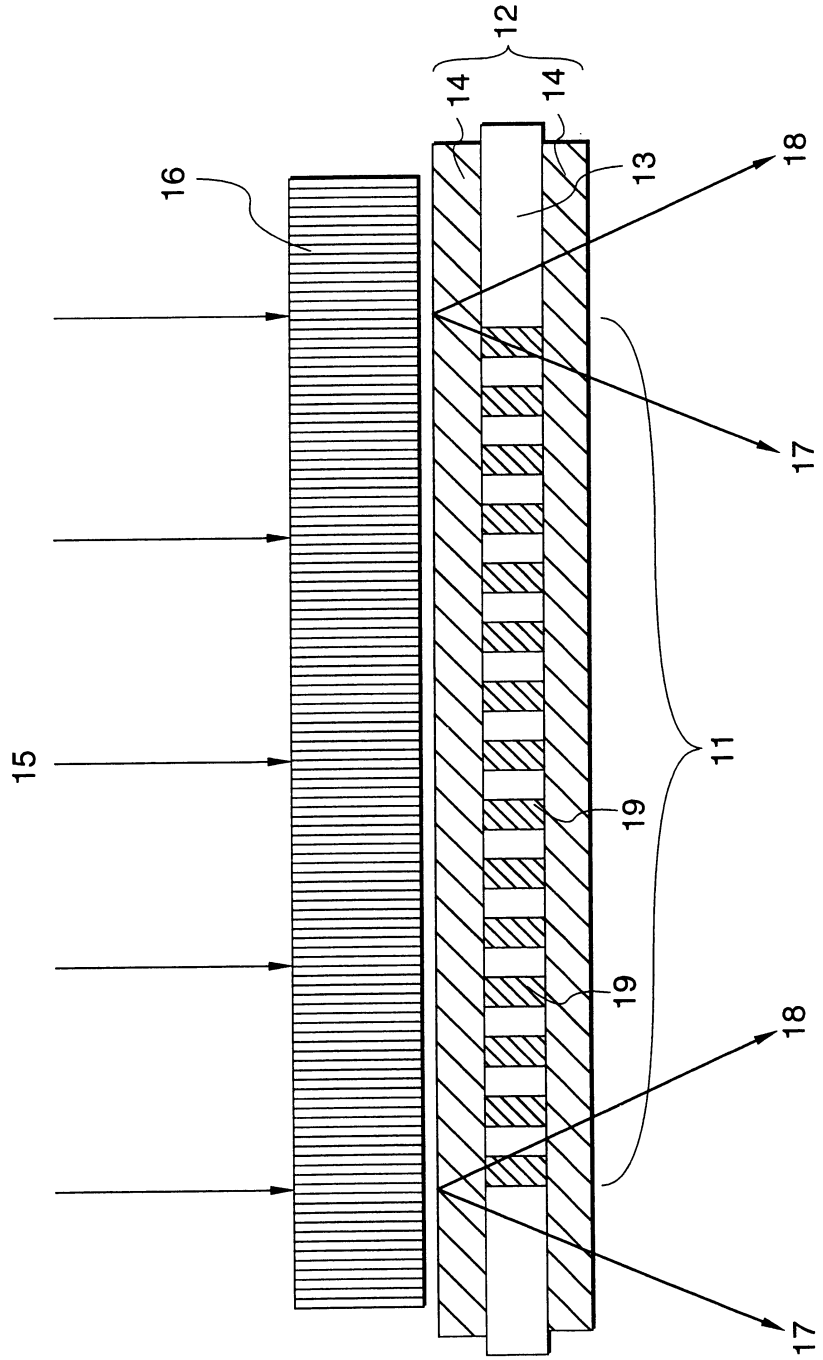


圖 5

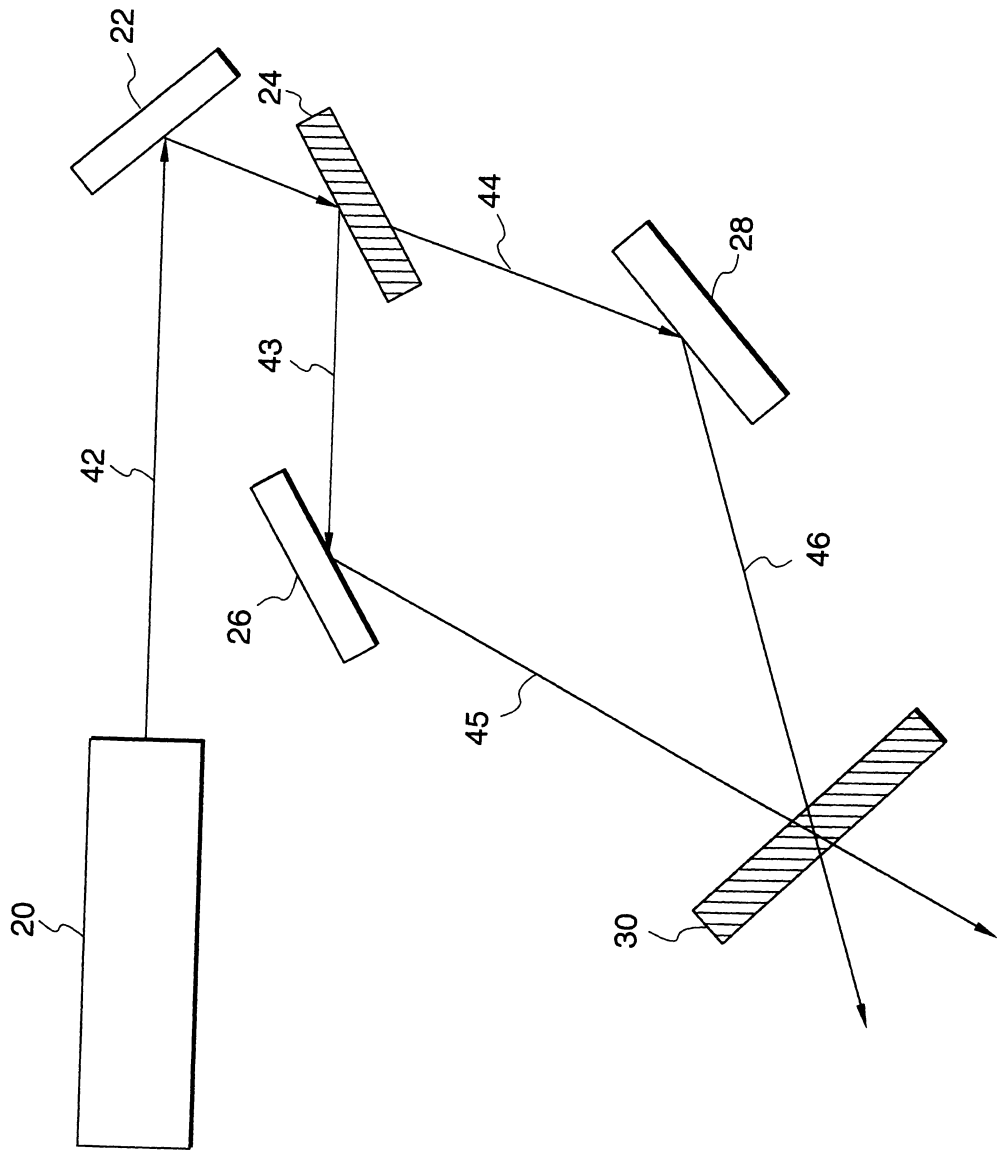


圖 6

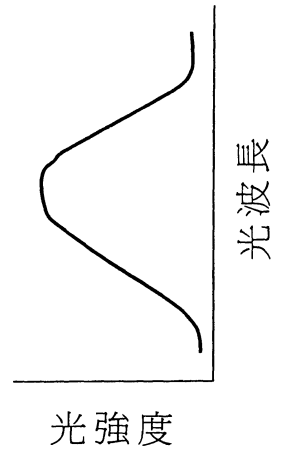
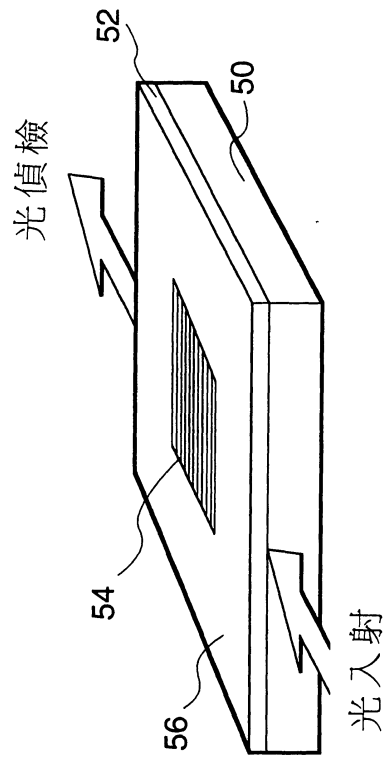
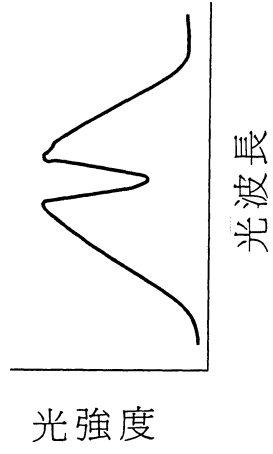
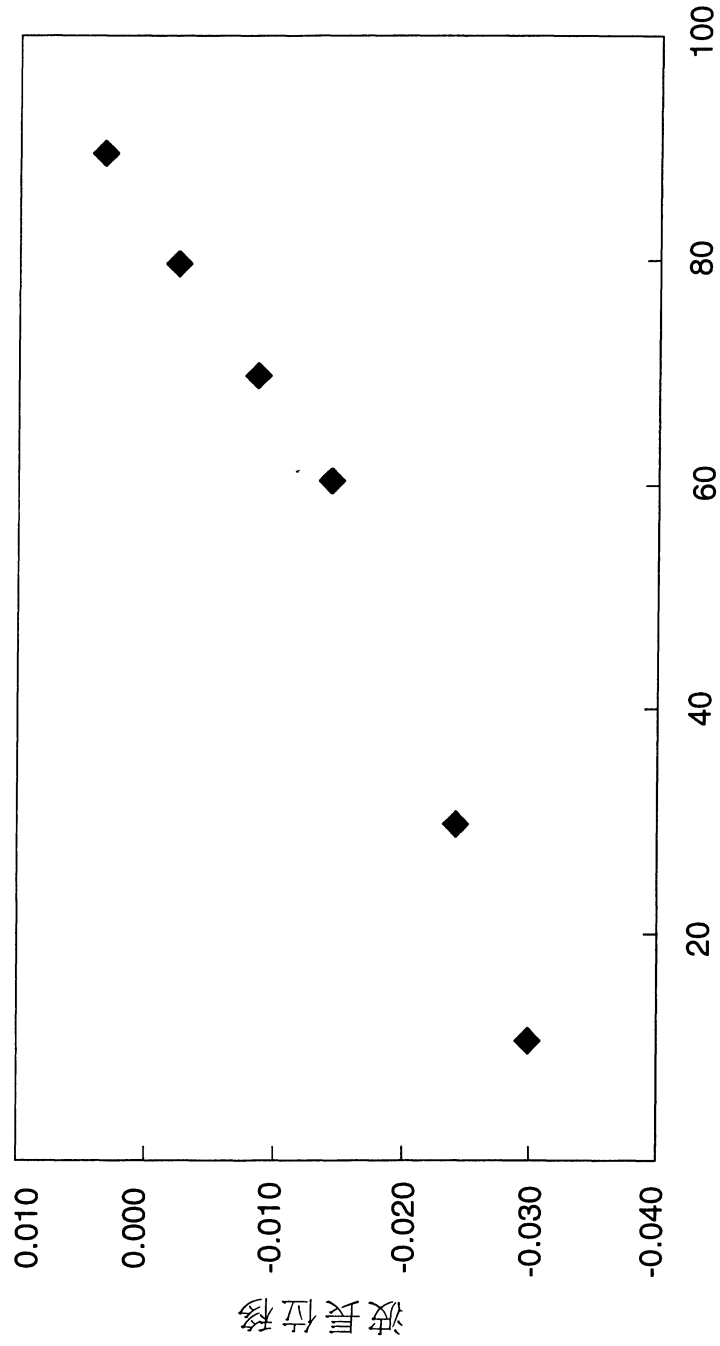


圖 7



無機材料之莫耳百分比



圖 8

