

公 告 本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 94145054

※ 申請日期： 94.12.19

※IPC 分類： C08L33/08, C08K3/00, C08J3/24, 3/28,

1/04, G02B1/10

一、發明名稱：(中文/英文)

包含一種用於製造折射梯度層之有機-無機雜合材料的具有高度側部解析度之光學元件及其製造方法

OPTICAL COMPONENT COMPRISING AN ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIAL FOR PRODUCING REFRACTIVE INDEX GRADIENT LAYERS WITH HIGH LATERAL RESOLUTION AND METHOD FOR ITS PRODUCTION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

EPG 股份有限公司/EPG (ENGINEERED NANOPRODUCTS GERMANY) GMBH

代表人：(中文/英文)

曼寧格 馬汀/MENNIG, MARTIN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國薩布魯肯·印海默斯瓦德 2 號

Im Helmerswald 2, 66121 Saarbrucken, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國/Germany

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 曼寧格 馬汀/MENNIG, MARTIN

2. 奧利維亞 彼得-威廉/OLIVEIRA, PETER-WILLIAM

國 籍：(中文/英文)

1. 德國/German 2. 巴西/Brazilian

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2004, 12, 20; 10 2004 061 323. 0

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

包含一種用於製造折射率梯度層之有機-無機雜合材料的具有高度側部解析度之光學元件及其製造方法

本發明描述一種雜合材料，其包含一種可溶的有機聚合物及一種高折射率且具有可光聚合或可熱聚合的配位基之單或多核金屬錯合物，且若必要時，亦可包含一可交聯的單體及/或寡聚物、一光起始劑或熱起始劑、一塑化劑及進一步添加劑；且其合適於形成折射率梯度。局部照射或加熱該固體或黏狀雜合材料可在該金屬錯合物中產生一濃度梯度，因此可增加在曝光區域中的折射率。可藉由硬化來固定以此方法所產生的折射率梯度結構。

所產生的折射率梯度材料顯著地合適於例如具有梯度結構之光學元件，其可應用在成像光學、平面導波管、全像攝影影像、導光元件及光學資料儲存媒體中。

六、英文發明摘要：

A hybrid material is described which comprises a soluble organic polymer and a mono- or polynuclear metal complex of high refractive index, having photopolymerizable or thermally polymerizable ligands, and, if desired, crosslinkable monomers and/or oligomers, photoinitiators or thermoinitiators, plasticizers and further additives and which is suitable for forming refractive index gradients. Local irradiation or heating of the solid or viscous hybrid material produces a concentration gradient in the metal complexes and hence an increase in refractive index in the exposed regions. The refractive index gradient structure produced in this way can be fixed by curing.

The refractive index gradient materials produced are outstandingly suitable, for example, for optical elements with a gradient structure for applications in imaging optics, for planar waveguides, holographic images, light-guide elements and optical data storage media.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於一種具有折射率梯度之光學元件、其用途、其經由有機-無機雜合材料來製造的方法及該雜合材料。

【先前技術】

發明背景

已熟知可使用一折射率比環繞其的液體基質高或低之單體的擴散來製造出一折射率梯度，如描述例如在美國5,552,261及美國5,529,473中。已熟知可用於光聚合物及關於在加熱或曝光區域中的導向擴散與隨後之聚合反應的柯爾伯恩-黑恩斯(Colburn-Haines)效應將導致密度增加，因此將增加或減低折射率(RI)。但是，在有機單體的實例中，此改變小，因為所發生之密度改變僅會對莫耳折射度產生小的貢獻。之後，藉由後交聯(例如，光聚合反應)來固定該RI梯度曲線。

這些材料的缺點為RI之增加相當小、操作時間長及散射損失高。從WO 97/38333中已熟知，RI梯度亦可藉由在液體、可光聚合的基質(溶膠)中漂移一高或低折射率之奈米粒子而製得，且可藉由隨後的交聯(聚合、縮合)來固定。該方法的關鍵缺點為其限制在液體基質相中。因此，將其應用在全像攝影技術或遮罩曝光技術中時，將發生一些處理問題。

進一步因素為在聚合物中之RI差異會由於材料的物理性質(甚至是經由柯爾伯恩-黑恩斯效應)而相當小。其它研究已描述出奈米粒子會在不完全緊密的聚合物基質中，於梯度形成方法之影響下擴散，諸如例如 A. 日莫門 (Zimmermann) 等人，以奈米複合材料塗層為主的光管理薄膜(文獻：2004年7月4至8日，德國Saarbrücken之第5屆在玻璃上的塗佈物國際會議)。RI差異可藉由凝結相對高RI的無機奈米粒子而獲得。該方法之缺點為該些顆粒的擴散速率大小比有機單體小一或多個級數，且此操作必需伴隨可水解或經水解的矽烷存在。這些矽烷會提供該材料具有相當高的濕氣敏感度(例如 C.J. 布林克 (Brinker)，G.W. 奇勒 (Scherer)，溶膠-凝膠科學：物理及化學溶膠-凝膠製程，大學出版社 (Academic Press)，1990)。

DE-A-10200648描述出一種全像攝影薄膜及散光薄膜之製造方法，其中奈米粒子與可水解或經水解的矽烷相結合對製造全像攝影之結構極其重要。這些化合物及其製備每種皆具有上述提出的缺點。該矽烷之縮合亦會導致三維交聯，因此此會使得該材料脆化。

【發明內容】

20 發明概要

因此，本發明之目標為發展出一種能藉由施加外部場或使用梯度形成方法來建立出足夠高的RI梯度，且不具有前述提及的缺點之材料。

現在，已驚人地發現，此目標可藉由一能形成固體或

黏狀基質的聚合物來達成，其中於該聚合物中已分散或溶解有某些金屬錯合物化合物，而不需要矽烷或奈米粒子。

因此，本發明提供一種有機-無機雜合材料，其包含：

- 5 a)一可溶的有機聚合物；b)一具有至少一個配位基(其包含至少一個可光化學或熱聚合的官能基團)之單或多核金屬錯合物。

本發明進一步提供一種光學元件的製造方法，其特徵為：a)將本發明之有機-無機雜合材料塗佈至一基板或放入一模型中或上；b)若必要時，乾燥該雜合材料，以便讓其
10 變成固體或黏狀物；c)讓該固體或黏狀雜合材料經加熱圖案化或較佳經照射圖案化，以在該雜合材料中產生一折射率梯度；及d)隨後，完全熱及/或光化學硬化該雜合材料，因此固定該折射率梯度。

除了該可溶的有機聚合物及金屬錯合物外，本發明之
15 雜合材料可進一步包括溶劑、有機單體或寡聚物、塑化劑及/或其它添加劑。

因此，該有機-無機雜合材料包括下列較佳(以總乾燥重量為準)：

- a)4.9%至95.9重量%(10%至80%較佳，特別是20%至40%)
20 之可溶的聚合物；
- b)0.5%至50重量%之具有至少一個配位基(其包含至少一個可光化學或熱聚合的官能基)之單或多核金屬錯合物；
- c)0至50重量%(較佳為0.1%至30%，更佳為1%至20%)

之商業常用的塑化劑；

d) 0至5重量%(較佳為0.01%至1重量%)之一或多種添加劑，其選自於下列較佳：熱或光化學聚合或交聯起始劑、敏化劑、潤溼輔助劑、增黏劑、抗氧化劑、流動控制劑、安定劑、染料、光致變色或熱致變色化合物；及

e) 0至4.9重量%的有機單體及/或0至50重量%的有機寡聚物。

總乾燥重量指為沒有溶劑之雜合材料的總重量。將組分a)至e)視為100重量%的總乾燥重量較佳；換句話說，除了這些組分及可選擇的溶劑外，該雜合材料不包含進一步組分較佳。該雜合材料不包含任何可水解或經水解的矽烷且亦不包含其任何縮合產物(部分及完全縮合的矽烷二者)特別佳。亦較佳的是，未將奈米粒子加入至該雜合材料。

合適之可溶的聚合物包括全部習知之可溶的有機聚合物，同樣可使用可溶的聚合物之混合物。可溶於有機溶劑中的聚合物特別佳，該溶劑可例如為醇，諸如乙醇、異丙醇或丁醇；酮，諸如丙酮；酯，諸如醋酸乙酯；醚，諸如四氫呋喃；及二醇，諸如乙二醇；及脂肪族、芳香族及經鹵化的烴，諸如己烷、苯、甲苯及氯仿。此可溶的聚合物之實例有丙烯酸酯類，諸如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚環氧乙烷、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯基縮丁醛及聚丙烯醯胺。可使用例如在20°C下，於所使用的溶劑中之溶解度為至少20克/升的聚合物作為此可溶的聚合物。

根據本發明所使用之單或多核金屬錯合物為具有一或多個中心金屬原子之金屬錯合物。對該錯合物來說，可使用任何金屬，例如來自元素週期表主族二至六(較佳為二至五)族之金屬，或來自元素週期表之過渡元素一至八族，或包括鑰系家族及銅系家族的過渡金屬。較佳物有Zn、Ti、Zr、Ce、Sn、La、Fe、Ta、Hf、Nb、Al、Cu、V、M、W、Ag及Cu；特別佳的有Ti、Zr、Ta及Nb。半金屬(諸如Si、B或As)非為金屬。

除了包含該可光化學或熱聚合的基團之配位基外，該錯合物包含進一步典型的基團作為該錯合物配位基較佳。這些錯合物配位基已由熟知人士所熟知。此進一步配位基的實例有醇鹽(較佳為C₁₋₆醇鹽)、苯氧基、鹵化物(F、Cl、Br、I)、氧酮基及胺。該有機配位基的實例有羧酸； β -二酮，諸如乙醯醋酸酯類或乙醯丙酮酸酯類；CH-酸性化合物；具有例如一或多個胺基、氧酮基及/或羥基之螯合物配位基，諸如EDTA或乙二胺；胺基酸；胜肽及蛋白質或這些化合物之相符合的鹼。羧酸之相符合的鹼有例如羧酸酯化合物，諸如醋酸酯陰離子。該配位基的進一步實例則提供例如在哈樂門(Holleman)，威堡(Wiberg)，Lehrbuch der Anorganischen Chemie, vol. 91-100, deGruyter, 1985, p.970中。

包含該可熱或光化學聚合的官能基之配位基可為有機配位基，特別是上述所提供之有機配位基的實例之一，其額外包含至少一個可光化學或熱聚合的官能基。這些配位

基通常為二官能基化合物，其具有一用來接附至金屬的官能基及該可聚合的基團。該可聚合的基團為能自身或與其它基團反應以構成連結反應(其可光化學或熱起始)的基團。於此，聚合反應及可聚合亦包括縮聚反應及可縮聚、聚合加成及可聚合加成，其同樣包括交聯反應及硬化反應。該可聚合的基團已由熟知人士所熟知。

該可聚合的基團之實例有C=C雙鍵、OH基團、環氧基、胺基或其它可彼此化學連結的基團(此連結之形成可光化學或熱起始)。所包含的連結可為不同基團彼此連結。在此實例中，可於每個實例中使用包含不同基團之錯合物作為該金屬錯合物，以保證連結。該可熱或光化學聚合的基團擁有(甲基)丙烯醯基、烯丙基、乙烯基或環氧基較佳，而(甲基)丙烯醯基及環氧基特別佳。胺基亦合適作為該可熱或光化學聚合的基團，且其能夠與例如環氧基團、OH基團或醯基氮構成縮合物。在此上下文中，一級單胺基特別佳。可光化學聚合的基團較佳。

不含可聚合的基團之較佳配位基為醇鹽。因此，讓典型的金屬醇鹽與包含可光化學或熱聚合的官能基之配位基及(若必要時)進一步的配位基進行反應來獲得該金屬錯合物較佳。該金屬錯合物能藉由進一步反應來形成硫族化合物、硫化物、鹵化物或金屬較佳。例如，該金屬錯合物可藉由水解或酸解轉換成硫族化合物或鹵化物。該金屬錯合物與一具有雙鍵或其它可光化學或熱交聯的有機基團(其可經由熟知的連結基團(例如，可形成錯合鍵之基團)連結至

該錯合物形成金屬之中心原子)之配位基錯合較佳，且其不包括矽烷。

原則上，合適的塑化劑包括全部商業常用的化合物，根據例如 DIN 55945(1988年12月)。該塑化劑選自於下列之

5 群較佳：開鏈式脂肪族二羧酸酯，其實例有己二酸之酯類，諸如己二酸二正辛酯、己二酸雙(2-乙基己基)酯、己二酸二異癸酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯及癸二酸雙(2-乙基己基)酯； C_6-C_{12} 二羧酸與聚烷二醇之酯類，其實例有三甘醇雙(正庚酸酯)、三甘醇雙(2-乙基己酸酯)及三甘醇雙(

10 異壬酸酯)； C_6-C_{12} 羧酸與聚烷二醇之酯類，其實例有三甘醇雙(2-乙基丁酸酯)；(甲基)丙烯酸與聚烷二醇之二酯類，諸如聚二丙烯酸或二甲基丙烯酸丙二醇酯、聚二丙烯酸或二甲基丙烯酸乙二醇酯，其實例有二(甲基)丙烯酸四甘醇酯。

15 該雜合材料可進一步包含其它添加劑(組分d)，該添加劑選自於下列較佳：熱或光化學交聯起始劑、敏化劑、潤溼輔助劑、增黏劑、抗氧化劑、流動控制劑、安定劑、染料、光致變色及熱致變色化合物或其組合。

該雜合材料可有利地包括一能由熱及/或光化學來引

20 發交聯及硬化("聚合或交聯起始劑")之聚合觸媒(其包括聚合加成觸媒及/或縮聚觸媒)。可使用之光起始劑的實例有可商業購得之起始劑。這些實例有俄加丘爾(Irgacure)®184(1-羥基環己基苯基酮)、俄加丘爾®500(1-羥基環己基苯基酮，二苯基酮)及其它型式之俄加丘爾®光起始劑；達羅秋爾

(Darocur)[®]1173、1116、1398、1174及1020；2-氯噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、苯偶姻、4,4'-二甲氧基苯偶姻、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚、苯偶醞二甲基縮酮、1,1,1-三氯乙醞苯、二乙氧基乙醞苯及二苯並環庚酮。

5 亦能使用可例如由可見光激發之光起始劑及互補的敏化劑。

合適的熱起始劑包括下列形式之有機過氧化物較佳：
二醞基過氧化物、過氧化二碳酸酯、烷基過酸酯、二烷基過氧化物、過酮縮醇、過氧化酮類及烷基氫化過氧化物。

10 此種類之熱起始劑的實例有過氧化二苯甲醞基、過苯甲酸三級丁酯及偶氮二異丁腈。該陽離子熱起始劑之實例有1-甲基咪唑。該流動控制劑之實例有經聚醚改質的二甲基聚矽氧烷類，諸如拜克(Byk)306[®]。該敏化劑的實例有經胺改質的寡聚醚丙烯酸酯類，諸如克羅大莫斯(Crodamers)[®]。

15 所使用的有機單體及/或寡聚物特別可為能溶於所使用之溶劑的那些。合適的單體或寡聚物特別包括攜帶在b)中詳細指出之可聚合或可交聯的官能基之全部有機化合物。使用具有可光化學聚合或交聯的基團之單體及/或寡聚物較佳。這些可在於組分d)中已詳細指出的光化學或熱起始

20 劑之輔助下聚合或交聯。其量(以總乾燥重量為準)為例如0至54.9重量%的有機單體及/或寡聚物，較佳為0至4.9重量%之單體及/或0至50重量%之寡聚物。

這些單體及/或寡聚物的較佳實例有丙烯酸酯，較佳為甲基丙烯酸甲酯類。但是，亦可使用二丙烯酸酯，例如諸

如，二丙烯酸二醇酯或二甲基丙烯酸二醇酯，如二甲基丙烯酸己二醇酯、二丙烯酸己二醇酯、二丙烯酸十二烷二醇酯或二甲基丙烯酸十二烷二醇酯。

圖式簡單說明

5 第1圖為一增益曲線圖。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

該雜合材料通常會使用溶劑來製造。在該雜合材料中所使用之溶劑量將依想要的應用而定。在此方法中，該雜合材料可提供作為塗佈組成物或鑄塑化合物。合適的溶劑包括可溶解該可溶的聚合物之全部典型的溶劑。有機溶劑及水較佳。同樣可使用溶劑混合物。該有機溶劑的實例有醇類，諸如乙醇、異丙醇或丁醇；酮類，諸如丙酮；酯類，諸如醋酸乙酯；醚類，諸如四氫呋喃；及二醇類，諸如乙10 乙二醇；及脂肪族、芳香族及經鹵化的烴類，諸如己烷、苯、甲苯及氯仿。

該雜合材料為一種基質形成材料，且顯著合適於製造具有RI梯度之壓製件或塗層。因此，本發明亦提供一種具有RI梯度之層及壓製件的製造方法，及從而獲得之物件。20 在下列本文中，參照塗層來描述該方法。對製造壓製件來說，可應用完全相同的解釋，該壓製件另外可使用典型的鑄塑方法來成型；例如，藉由將其引進模型中或塗佈至模型，且在硬化後從該模型中移出。適當的方法亦包括薄膜鑄塑。

在一個特別佳的具體實施例中，例如以如闡明在下列的雜合材料來塗佈由一聚合材料所製得之基板(較佳為支架薄膜)，且在硬化後，從該基板分離出(剝離)所形成之塗層，此可提供一自身支撐的薄膜或薄片作為該具有RI梯度的光學元件。

製造具有RI梯度的層之方法包括將該雜合材料塗佈至基板。可使用任何合適的基板，較佳為玻璃或聚合基板(諸如聚合薄片或聚合薄膜)。該基板透明較佳。為了製造RI梯度材料，將該可聚合的雜合材料塗佈至一透明基板較佳，至透明聚合薄膜更佳，特別是PET、PE、PP、TAC或PC。

可根據典型的方法來進行塗佈該雜合材料，諸如藉由浸泡、漫灌、刮塗、傾注、旋轉塗佈、注入、刷塗、槽塗佈、彎月液面塗佈、薄膜鑄塑、滾筒塗佈、印刷(例如，橡膠版印刷)或噴灑。所需的特別黏度可經由所使用的溶劑量、經由該聚合物的特性或(若必要時)經由該單體及/或寡聚物的特性及量來設定。較佳的層厚度(在乾燥或硬化狀態下)於1至100微米之間。

該RI(折射率)梯度可藉由在該雜合材料中，由富含高折射率無機材料的區域之無機材料的濃度梯度所引發而產生。可利用任何想要的梯度形成方法來產生該濃度梯度，因此該RI梯度。在固體或黏狀雜合材料上進行該梯度形成方法較佳。對該梯度形成方法來說，該雜合材料在25°C下之黏度為例如2至3500 Pas，較佳為500至2000 Pas。此可例如藉由完全或部分移除溶劑來設定。

透過該梯度形成方法，經由化學位能差異(以該化學化合物或化學基團的濃度為基礎)，藉由例如與上述描述的柯爾伯恩-黑恩斯效應相同之方法來產生一電壓差，以作為驅動該可聚合的金屬錯合物之導向擴散的力量。

- 5 該梯度形成方法特別可為局部或圖案化照射或加熱該雜合層，其目的為讓將形成該濃度梯度之標的產生局部光化學或熱起始聚合反應。而使用全像攝影(例如二波混合)、微影蝕刻或局部照射或曝光作為該梯度形成方法較佳。使用雷射光、UV光或可見光較佳。若必要時，可在高溫30
- 10 至90°C(較佳為50至70°C)下進行該圖案化照射。

在該梯度形成方法(例如局部曝光)之影響及於交聯起始劑存在下，該自由擴散的金屬錯合物可經由連結該可聚合或可交聯的配位基來進行交聯或聚合反應，因此可形成一具有增加的折射率之局部區域。於此，亦能形成新的無

15 機鍵結，例如諸如氧化物、硫化物或金屬鍵結，其同樣可促成RI增加。在此方法中，將產生濃度梯度。

經由例如全像攝影、微影蝕刻或局部曝光，來提供包含該雜合材料(其已塗佈至透明聚合薄膜)之塗層材料(其可產生具有RI梯度的光學結構)較佳；且利用溼式化學方法，

20 將本發明之雜合材料塗佈至一透明聚合薄膜，並藉由乾燥來將溶劑實質上移除至例如0至20重量%(特別是0至10重量%，以該雜合材料的總重量為準)的剩餘含量來產生薄膜之方法較佳。在此形式中(或從該基板剝離)，該薄膜可以一捲繞物件來貯存。為了防止隨後發生不想要的反應，可以光

保護方式來包裹該薄膜(如通常在對光敏感的材料之實例中)且將其保持在經控制的條件(15至30°C)下。

藉由圖案化照射(諸如藉由全像攝影、微影蝕刻或局部曝光),可如所描述在該雜合層中產生一折射率梯度。利用由該錯合物分子(其攜帶可交聯的鍵結)之熱擴散所引起的傳輸操作,這些分子會通過進入該局部曝光的區域,且在該處彼此或與可交聯的基質組分進行交聯。由於可由該組成物提供一相對高RI的無機部分,該組分會在曝光處形成一相對高RI之區域。與此比較,具有較低RI的區域餘留在未曝光的毗連區域中。再者,錯合物分子會從此毗連區域擴散進入該曝光區域。此操作(導向擴散)會在曝光期間發生,且通常可持續約1至數秒到數分鐘,端視曝光條件及溫度而定。在相對高RI與低RI區域間之RI差異可產生局部RI梯度。

15 驚人的是,甚至當該雜合材料或該基質為固體或呈黏狀時,在該雜合材料中之可交聯或可聚合/可交聯的錯合物亦會發生漂移。

接著此操作,讓該仍然包含有尚未交聯的基團之組分的雜合材料(基質)完全交聯,其中藉由區域光聚合反應及/或藉由熱起始聚合反應來進行該交聯較佳,而此可伴隨著固定所形成的梯度。在此操作期間,將移除仍然存在的任何殘餘溶劑(該層之穩定化)。以UV光或可見光照射來完全硬化該雜合材料及伴隨著固定該梯度較佳。

經由區域曝光,讓尚未擴散進入該相對高RI的區域之

那些可聚合的基團彼此交聯，因此安定該總層區域，來達成所描述的包含該RI梯度之層的穩定化較佳。在此方法期間，該雙鍵或其它可聚合的基團將進行轉換成相符合的單鍵。

- 5 轉換程度表示為例如存在於該錯合物配位基中或在該基質(有機組分)中之反應性基團-C=C雙鍵或環氧基的聚合反應程度。例如，95%的有機轉換程度意謂著全部的C=C雙鍵或環氧基有95%已進行反應。為了測定轉換程度，在工藝文獻中已有多種測量方法，其實例有紅外線測量方法
- 10 該聚合反應可利用常用的起始劑、熱或利用UV光來起始。此種類的起始劑已在上述詳細指出。

可將該具有RI梯度(其已利用本發明之方法來製造)的塗佈基板及壓製件使用於具有折射率梯度之透明或半透明層，其特別可利用全像攝影及光微影蝕刻來製造出梯度

15 指數鏡片、全像攝影影像、導光組件及在成像光學中的組件。

可使用本發明之RI梯度材料例如來製造顯示器及照明元件用的被動導波管元件、光學資料儲存媒體、防護全息圖、圖像全息圖、訊息儲存用之數位全息圖、用來處理光

20 波陣面之組件的系統、用於平面導波管(光學導波管)之應用、用來偏極化影響光之應用、用於作為束濺鍍器及作為鏡片的應用。

在下列實例中，決定將繞射效率或所謂的"增益曲線"使用作為所達成之折射率調變的度量法之參數。於此實例

中，使用能見度測量儀來測量該已塗佈至基板、在該可交聯之相對高RI組分漂移及完成基質硬化(固定該RI梯度)後的雜合材料，其在相對於光學軸呈 -30° 至 $+30^{\circ}$ 間之傾斜角度下的直接透射率。

5 實例

實例1. 用於全像攝影之光雜合物(PH)的製造

Zr錯合物(Zr/甲基丙烯酸錯合物；Zr/MAA)之製備

將187.2克(0.40莫耳)的 $Zr(OPr)_4$ (82%，在丁醇中)充入500毫升的三頸燒瓶中，並在冰浴中冷卻。慢慢加入34.44克(0.40莫耳)的甲基丙烯酸，並攪拌。隨後，將該反應混合物升溫至 $25^{\circ}C$ 並攪拌15分鐘。

聚合物溶液之製備

將250克的PVAc丸粒加入至1000克的醋酸丁酯中，且在 $80^{\circ}C$ 下攪拌該混合物16小時。在加入100克的愛伯可羅(EBECRYL)[®]150(經甲基丙烯酸酯改質的雙酚A)後，在 $25^{\circ}C$ 下攪拌該反應混合物另外10分鐘，直到其變透明。隨後，加入150克的阿錯莫(Ultramol)M[®](己二酸酯衍生物)，且在 $25^{\circ}C$ 下攪拌該混合物20分鐘。

塗佈溶液之製備

20 然後，將22.27克所製備的Zr/MAA慢慢攪拌加入至該聚合物溶液。在完全加入後，接著在 $25^{\circ}C$ 下攪拌10分鐘。在攪拌後，加入1重量%(以固體為準)的光起始劑(俄加丘爾/2020[®])。

實例2

Ti錯合物(Ti/二酮酯錯合物)之製備

在250毫升的三頸燒瓶中，充入68克(0.20莫耳)的正鈦酸四丁酯(98重量%，在丁醇中，Ti)，且在冰浴中冷卻。隨著攪拌，慢慢(15分鐘)逐滴加入48.24克(0.20莫耳)的甲基丙
5 烯酸乙醯乙醯氧基乙酯(AAEM)。在完全加入後，在30分鐘後將反應混合物從冰浴中移出，然後在25°C下攪拌。

塗佈溶液之製備

將如實例1之聚合物溶液與17克的Ti/AAEM慢慢混合攪拌。在完全加入後，在25°C下攪拌10分鐘。在攪拌後，
10 加入1重量%/固體的光起始劑H-Nu470x。

實例3

Ta錯合物(Ta/二酮酯錯合物)之製備

在250毫升的三頸燒瓶中，充入90.28克(0.20莫耳)的乙醇鈮(90重量%在乙醇中，Ta)，且在冰浴中冷卻。隨著攪拌
15 ，慢慢(15分鐘)逐滴加入48.24克(0.20莫耳)的甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯(AAEM)。在完全加入，在30分鐘後將該反應混合物從冰浴中移出，然後在25°C下攪拌。

塗佈溶液之製備

將如實例1之聚合物溶液與20.31克的Ta/AAEM慢慢混合攪拌。在完全加入後，在25°C下攪拌10分鐘。在攪拌後
20 ，加入1重量%(以固體為準)的光起始劑俄加丘爾/651®。

實例4

在聚合薄膜上製造PH層

利用刮塗法，在透明PET薄膜上，塗佈一層100微米厚

的薄膜。在120°C下乾燥該薄膜。該薄膜的乾燥厚度為50微米。

實例5

在玻璃上製造PH層

- 5 將該塗佈溶液刮塗到一平坦玻璃基板(其經測量為10公分×10公分)上，且在氣壓乾燥烘箱中，於120°C下乾燥15分鐘。之後，該層的厚度大約50微米。隨後，以一透明PET薄膜內襯該層。

實例6

- 10 以 $\lambda=315$ 奈米來製造干擾線柵

- 藉由二波混合來產生經相調節的體積全息圖，如為穿透全息圖及反射全息圖二者。所使用的同調光源為一氫離子雷射。將該雷射束(14毫瓦/平方公分)聚焦至直徑大約0.5毫米，並由光束分隔器將其分成二個相等強度的束組分。
- 15 這二束之干擾將導致光強度呈空間週期性改變。對層製造來說，將來自實例1的光雜合物塗佈至一如實例5之玻璃基板(10公分×10公分)，且將該干擾雷射束導向到該光雜合物上。此可建立一週期性與由二波混合所產生的強度調整相同之線柵結構。該折射率曲線可藉由該光雜合物之區域後
- 20 曝光來光化學固定，遮蓋掉在實驗中所使用的寫入束之一，且將剩餘束使用於後聚合反應。在此方法中，可產生具有65%(在633奈米處)的繞射效率之體積全息圖。

實例7

以 $\lambda=488$ 奈米來製造干擾線柵

進行如實例4之二波混合實驗。所使用的同調光源為65毫瓦/平方公分的氬離子雷射(對488奈米校正)。所使用的全像攝影材料為實例2之光雜合物。對該層之製造來說，將該光雜合物塗佈至如實例5的玻璃基板。使用與實例6相同的方法來進行曝光及固定。在此方法中，可產生具有45%(在633奈米處)的繞射效率之體積全息圖。

實例8

以 $\lambda=244$ 奈米來製造干擾線柵

進行如實例4之二波混合實驗。所使用的同調光源為65毫瓦/平方公分(在488奈米處)的氬離子雷射及一雷射倍頻器(起始強度=10毫瓦/平方公分)。所使用的全像攝影材料為實例3之光雜合物。對該層之製造來說，將該光雜合物塗佈至如實例5的玻璃基板。使用與實例6相同的方法來進行曝光及固定。在此方法中，可一產生具有82%(在633奈米)的繞射效率之體積全息圖。

實例9

利用接觸微影蝕刻來製造散光器

為此目的，將來自實例1之塗佈溶液積層到如實例4之聚合薄膜上，且以隨機激光微穿孔(microperforation)遮罩(積分光密度0.55)硬接觸覆蓋。將此三明治安排以角度 5° 在 60°C 下曝露至平行UV光(高壓Hg燈，輸出500瓦)3分鐘。以均勻非平行的UV光(1200瓦)進行背面曝光五分鐘，以固定所產生的折射率梯度。隨後，移除遮罩。所獲得的增益曲線顯示在第1圖中。該曲線外觀為一不對稱散光器的外觀，

其局部透射率在 5° 處最大。

【圖式簡單說明】

第1圖為一增益曲線圖。

【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種有機-無機雜合材料，其包含：

溶劑；

a) 一可溶的有機聚合物，具有在 20°C 下於該溶劑中至少
5 20 克/升的溶解度；及

b) 一單或多核金屬錯合物，其具有至少一個配位基且該
配位基包含至少一個可光化學或熱聚合的官能基，
其中該可光化學或熱聚合的官能基為 C=C 雙鍵、羥基、
環氧基或胺基，但該雜合材料不含任何可水解或已水解
10 之矽烷、或任何其等之縮合產物

其中該單或多核金屬錯合物之包含至少一個可光化學
或熱聚合的官能基之配位基可選自於下列：羧酸類、 β -
-二酮、CH-酸性化合物、螯合物配位基、胺基酸、胜肽
及蛋白質或其相符合的鹼；其每個皆包含至少一個可光
15 化學或熱聚合的基團，其中該雜合材料包含下列(以總
乾燥重量為準)：

4.9%至 95.9 重量%之該可溶的有機聚合物；及

0.5%至 50 重量%之該單或多核金屬錯合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之有機-無機雜合材料，其包含至
20 少一種選自於下列的組分：有機單體或寡聚物、塑化劑
及其它添加劑。

3. 如申請專利範圍第 2 項之有機-無機雜合材料，其包含下
列(以總乾燥重量為準)：

c) 0 至 50 重量%之塑化劑；

d)0至5重量%之添加劑，其係選自於：熱或光化學聚合或交聯起始劑、敏化劑、潤溼輔助劑、增黏劑、抗氧化劑、流動控制劑、安定劑、染料、光致變色及熱致變色化合物；及

5 e)0至4.9重量%之有機單體及/或0至50重量%之有機寡聚物。

4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項的有機-無機雜合材料，其係為固體或黏狀物。

5. 如申請專利範圍第3項的有機-無機雜合材料，其中，該
10 組分e)為丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、二丙烯酸二醇酯或二甲基丙烯酸二醇酯及/或其寡聚物。

6. 如申請專利範圍第1至3項中任一項的有機-無機雜合材料，其中，該可溶的有機聚合物為聚丙烯酸酯、聚甲基
15 丙烯酸酯、聚環氧乙烷、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯基縮丁醛或聚丙烯醯胺。

7. 如申請專利範圍第1至3項中任一項的有機-無機雜合材料，其中，該單或多核金屬錯合物在該中心金屬原子處具有至少一個醇鹽基團。

8. 如申請專利範圍第3項的有機-無機雜合材料，其中該雜
20 合材料包含(以總乾燥重量為準)10%至80重量%之可溶的聚合物。

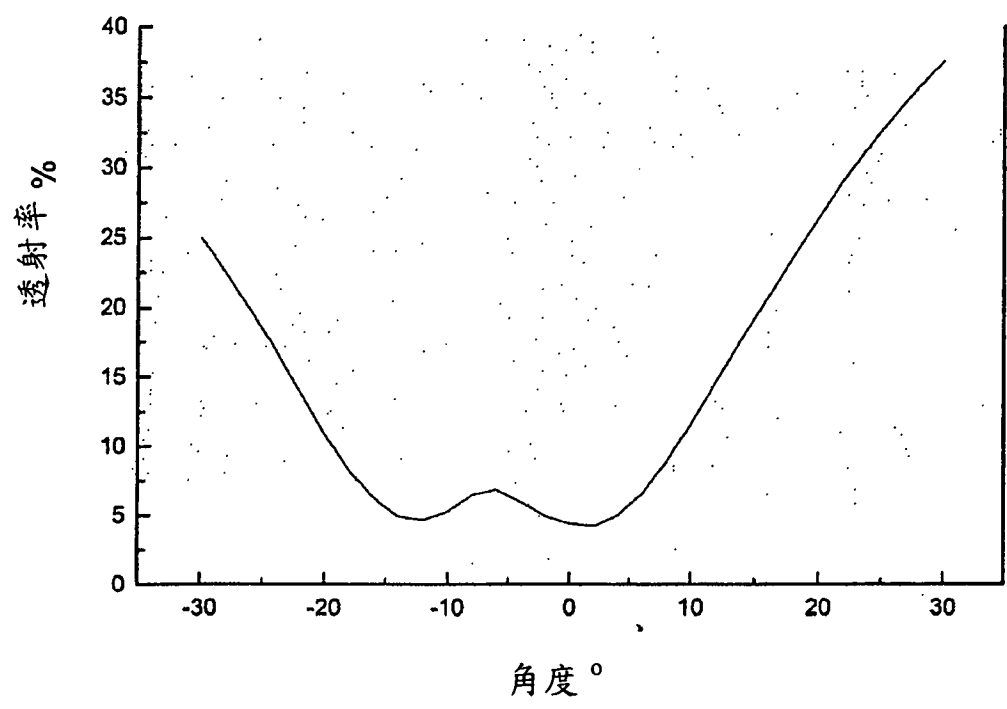
9. 如申請專利範圍第1至3項中任一項的有機-無機雜合材料，其中該配位基包含至少一個可光化學聚合的官能基

。

10. 如申請專利範圍第3項的有機-無機雜合材料，其中該雜合材料包含(以總乾燥重量為準)0.1%至30重量%的塑化劑。
11. 如申請專利範圍第3項的有機-無機雜合材料，其中該雜合材料包含(以總乾燥重量為準)0至5重量%的熱及/或光化學聚合或交聯起始劑。
12. 一種光學元件之製造方法，其特徵為：
- a)將如申請專利範圍第1至11項中任一項的有機-無機雜合材料塗佈至一基板或放入一模型中或置於一模型上；
 - b)若想要時，乾燥該雜合材料，以使其變成固狀或黏狀；
 - c)加熱或圖案化照射該固體或黏狀雜合材料，以在該雜合材料中產生一折射率梯度；及
 - d)將該雜合材料完全地熱及/或光化學硬化，以固定該折射率梯度。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中，該步驟c)中之圖案化照射係於30至90°C的高溫下進行。
14. 如申請專利範圍第12項之方法，其中，該雜合材料係經塗佈至一透明聚合薄膜，且若必要時將一透明襯墊薄膜積層到該未乾燥或經乾燥之雜合層上。
15. 如申請專利範圍第12項的方法，其中，該圖案化照射係利用全像攝影、微影蝕刻或局部照射的方式來進行。
16. 如申請專利範圍第12項的方法，其中，在該雜合層中

所產生的折射率梯度係垂直於該照射方向。

17. 如申請專利範圍第12項的方法，其中，在該有機-無機雜合材料中，局部照射係在垂直於該照射方向上產生一折射率梯度，且其具有高度側部解析度。
- 5 18. 如申請專利範圍第12項的方法，其中，所產生的雜合層係從該基板剝離，以提供一薄膜或薄片形式的雜合層。
19. 一種光學元件，其可藉由使用如申請專利範圍第12至18項中任一項之方法來獲得。
20. 如申請專利範圍第19項之光學元件，其係為一經塗佈的
10 基板或一鑄塑物，或者是一薄膜。
21. 如申請專利範圍第19項之光學元件，其係為一具折射率梯度之透明或半透明的雜合層。
22. 如申請專利範圍第19項之光學元件，其係為一折射率梯度薄膜。
- 15 23. 如申請專利範圍第22項之光學元件，其中該折射率梯度薄膜包含或實質上由一或多層塗佈有一已具有折射率梯度的雜合材料之透明聚合薄膜組成。
24. 一種如申請專利範圍第19至23項中任一項之光學元件
20 之用途，其係使用在影像光學構件、導光用的光學元件或全像攝影資料儲存中。



第 1 圖