

# 利用準分子雷射結合奈米中空粒子 開發高密度光學資料儲存系統

## Deep-UV Excimer-Laser-Induced Photomodification of Hollow Metal Nanoparticles for High-Density Data Storage Systems

萬德輝、陳學禮、曾紹欽

Dehui Wan, Hsuen-Li Chen, Shao-Chin Tseng

在本文中，筆者開發了一種新型的光學資料儲存方法：利用準分子雷射誘發奈米中空金屬粒子陣列的光熱效應。由於氟化氬雷射的波段位於深紫外光區，可以大幅提升光學儲存的記錄密度。筆者所製備的奈米中空粒子具有兩個明顯的吸收帶，分別位於紅外光區的表面電漿共振吸收峰及深紫外光區的金屬本質吸收區。利用單一脈衝的雷射光，可以加熱奈米中空粒子，並使其結構從中空粒子轉變成實心粒子，此結構的轉變則伴隨著表面電漿共振吸收峰的藍移。利用這個技術，筆者結合相位光罩呈現了次微米維度的記錄能力及利用穿透式藍光雷射顯微鏡作為讀取工具。

In this paper, we report a new optical data storage method: photomodification of hollow gold nanoparticle (HGN) monolayers induced by one-shot deep-ultraviolet (DUV) KrF laser recording. The short wavelength of the recording DUV laser improved the optical resolution dramatically. We prepared HGNS exhibiting two absorbance regions: a surface plasmon resonance (SPR) peak in the near-infrared (NIR) region and an intrinsic material extinction in the DUV region. A single pulse from a KrF laser heated the HGNS and transformed them from hollow structures to smaller solid spheres. This change in morphology for the HGNS was accompanied by a significant blue shift of the SPR peak. Employing this approach, we demonstrated its patterning ability with a resolving power of a half-micrometer (using a phase mask) and developed a readout method (using a blue-ray laser microscope).

### 一、前言

奈米金屬結構由於其特殊的物理及化學性質，使其在光電及感測器應用上受到許多矚目。舉例來說，奈米金屬粒子 (metal nanoparticles) 所具有

的特殊光學現象—表面電漿共振 (surface plasmon resonance)。當具有特定波長的電磁波照射到奈米金屬粒子時，由於金屬表面電子會與此電磁波產生共振，此即被稱為表面電漿共振的特殊光學性質<sup>(1)</sup>。值得注意的是，此發生表面電漿共振的波段會

受到許多因素影響，包括粒子的種類與形狀、粒徑大小、粒子周圍環境等許多條件，因此透過合成條件的控制及基板的選擇將可輕易調控所需發生表面電漿的波段。除此之外，具有中空結構的奈米中空金粒子也因其獨特的結構及光學性質<sup>(2)</sup>，包括高比表面積、低密度及可調的表面電漿共振波段，而具有很大的吸引力。特別的是，奈米中空金粒子 (hollow gold nanoparticles, HGNS) 通常具有相較於實心金粒子 (可見光) 較為紅移的表面電漿吸收波段 (紅光及紅外光)，甚至對於環境的折射率變化有更敏銳的偵測能力。而此奈米中空金粒子的表面電漿共振波段可以透過其殼層厚度與粒徑的比值來調控，一般來說，可以控制在可見光到紅外光之間 ( $\lambda = 650 - 1000 \text{ nm}$ )。這種特殊的奈米金屬結構已經廣泛地被運用在拉曼訊號的增益、光學影像訊號及化學感測器上面。

而最近的研究中，奈米中空粒子與雷射的結合則被認為在醫療的應用上有極大潛力，這是因為一般的生理媒介中，如血液、水或是組織，通常在可見光區是無法穿透的，但是在紅外光區卻存在一定的穿透率<sup>(3)</sup>。比方說，紅外光可以穿透皮膚到達皮下約十公分的區域，而奈米中空粒子則在紅外光區具有獨特的表面電漿現象。目前在國際間的研究中，主要是利用具有紅外光波段的飛秒雷射 (femtosecond laser) 或是連續波雷射 (continuous wave laser)，當雷射光照射在奈米中空金粒子上，由於表面電漿共振效應，奈米中空粒子將會強烈吸收此紅外光波段之雷射光能，並局部增高粒子本身溫度，進而殺死特定的細菌或是癌症細胞<sup>(4-6)</sup>。換言之，只有經由表面改質的奈米中空粒子所吸附的特定細胞 (cancer or bacterial cells) 才會被局部高溫所破壞，而其他周圍的正常細胞，將可以維持原本的生理機能而不受影響。針對此透過雷射光誘發奈米金屬中空粒子誘發溫度上升及型態轉變的光熱物理現象，已有許多文獻在理論與實驗上著手進行研究，並加以討論<sup>(7-9)</sup>。普遍認為此獨特的光熱物理現象中的機制包括：金屬表面的電子被雷射光所激發，導致電子-電子的熱化 (electron-electron thermalization)、金屬晶格的升溫透過電子-聲子的能量釋放 (electron-phonon relaxation)、金屬粒子

的融化，以及將熱量釋放到粒子所處的環境中。其中值得注意的是，通常能量逸散到環境的時間尺度在數百皮秒 (picosecond)，也就是說當雷射光的激發脈衝小於此時間尺度時，即可以將奈米金屬粒子所吸收的光能全部用於提升粒子本身的溫度，而不會釋放到環境之中。另一方面，若是使用連續波雷射則通常導致能量釋放到環境中，反而在粒子本身不會造成溫度的明顯上升。值得注意的是，在過去的研究中所討論的光熱效應，主要都是關注在奈米金屬粒子的表面電漿共振波段，卻從來沒有研究注意到在非表面電漿共振的吸收區域，特別是在深紫外光的區域。

另一方面，利用奈米金屬粒子的表面電漿共振現象來開發光儲存媒體已陸續有些相關的研究被報導<sup>(10-16)</sup>。Aussenegg 的團隊率先利用奈米金屬粒子因形狀改變而具有不同表面電漿共振波長的特性，達到記錄資料的目的<sup>(10)</sup>。國立台灣大學蔡定平教授利用銀奈米粒子可加強局部電場的特性來發展近場光學記錄光碟<sup>(11, 12)</sup>。Kawata 團隊及 Gu 團隊，則不約而同地利用飛秒雷射結合奈米金屬粒子來達到記錄儲存的目的。前者將光敏染料與金粒子的前驅物混合在高分子的基材當中，由於此染料的發光強度會受到奈米金粒子的影響，而雷射光則可以選擇性地將金粒子的前驅物還原成奈米金粒子，因此被雷射記錄的區域與沒有被雷射記錄到的區域即可呈現不同的螢光發射強度，藉此達到儲存及讀取資料的目的<sup>(13)</sup>。另一方面，Gu 團隊則是將三種不同長度的金奈米棒 (gold nanorods) 混在二氧化矽的薄膜中，由於不同長度的金奈米棒分別具有不同的表面電漿共振吸收峰 (700、840 與 980 nm)，因此透過不同波段的飛秒雷射，使得三種金奈米棒可以分別吸收光能，導致型態的轉變，可在同一區域中記錄三種訊息，利用這種方法可提升九倍的有效記錄密度<sup>(14-16)</sup>。值得注意的是，在過去與光儲存記錄相關的研究中，未曾見過利用奈米中空粒子來進行光儲存系統的相關研究。

為了更進一步提升光儲存的記錄密度，光學繞射極限的問題就顯得格外重要<sup>(17)</sup>。由於光學繞射極限與入射光的波長成正相關，當使用的波長越小，繞射極限也會跟著縮小，則記錄的密度就會有效的

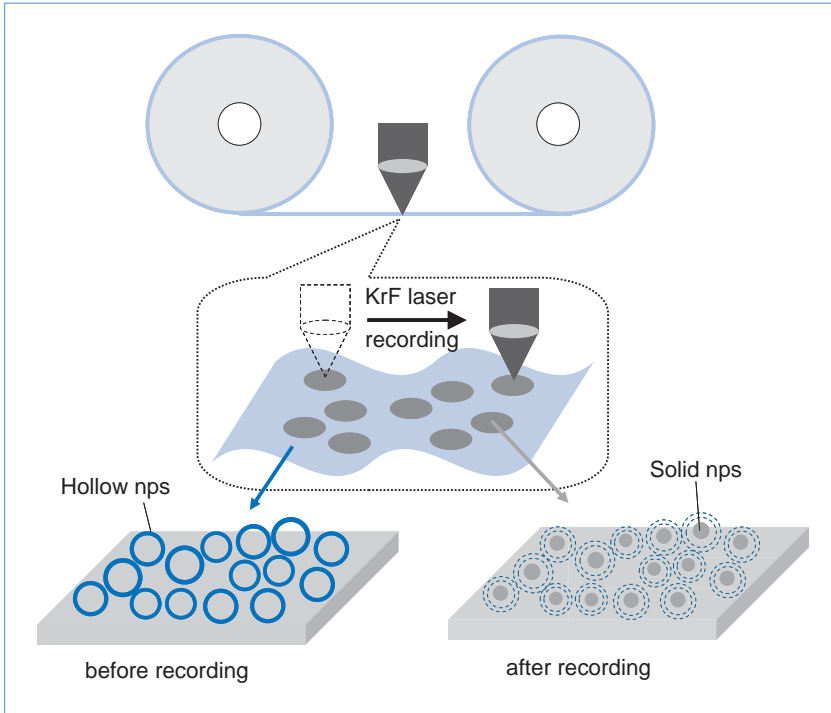


圖 1. 利用氟化氬脈衝雷射結合奈米中空粒子陣列作為高密度光學儲存系統之示意圖。

提升。而在過去利用表面電漿共振現象的光資料儲存研究中<sup>(14-16)</sup>，較常使用的飛秒雷射其工作波段往往落於紅光乃至紅外光區 ( $\lambda = 700 - 1000 \text{ nm}$ )，相較於現在市面上常用的 CD ( $\lambda = 780 \text{ nm}$ )、DVD ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ) 或是藍光 DVD ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ )，則明顯要大上許多，也造成了其在記錄密度上先天的限制。因此，飛秒雷射很明顯並不適用於高密度大容量的光儲存媒介。而在本文中，我們選用波長更短、落在深紫外光的準分子雷射 (excimer laser) 作為記錄光源，並結合奈米中空金粒子的光熱效應所發生的型態與光譜色移來開發光資料儲存系統，預期可大幅提升光儲存的資料記錄密度。除此之外，利用奈米金屬結構所製作的光儲存媒介還有一個顯著的優勢，過去常用的 CD、DVD 或是藍光 DVD 都是使用有機染料作為記錄資料的主動層，然而有機染料在日光的照射下，具有光降解的嚴重問題，將會使得光碟的保存壽命受到很大的限制，若是利用金屬結構，特別是金或白金等惰性金屬，則具有相當大的穩定性。因此，在本文中所發展的利用奈米顆粒所製作的光儲存媒介，將特別適用於高密度及長效性的資料儲存。

為了進一步開發此光儲存技術以實際地應用在

工業上，我們也拓展此技術到不同基材上，特別是塑膠基板。由於光學用的塑膠基材具有許多優點，包括便宜的大尺寸製程、高穿透率、可撓曲及輕量化等特性，因此塑膠基板被廣泛用於各種光學應用上，包括光通訊 (optical communications)<sup>(18, 19)</sup>、光資料處理 (optical data processing)<sup>(20)</sup>、光伏打電池 (photovoltaics)<sup>(21)</sup> 及平面顯示器 (panel displays)<sup>(22)</sup>。舉例來說，聚碳酸酯 (polycarbonate, PC) 就被用於製作各種光碟產品的基材。另一方面，由於塑膠基板具有可撓曲的特性，因此也適用於工業界中廣泛使用的捲繞 (roll to roll) 製程<sup>(23)</sup>，將可大幅提高產品的製作速度。

## 二、新型光儲存系統之製程

在本文中，筆者描述利用氟化氬 (KrF) 的準分子脈衝雷射誘發中空奈米粒子的光熱效應作為資料記錄與讀取的方式，參見圖 1 所示。首先，描述此光儲存系統的相關製程，透過奈米銀粒子與四氯金酸水溶液 ( $\text{HAuCl}_4$ ) 的氧化還原反應，可快速、大量合成所需的奈米中空粒子，而改變兩個反應物之間的比例，則可控制表面電漿共振所發生的波段

(24, 25)。接著，利用自組裝 (self-assembly) 的方式使奈米粒子吸附到先行修飾過的數種硬質基板，包括石英、玻璃及矽基板，即可製作單層的奈米中空粒子陣列。除此之外，雖然軟質的塑膠基板通常不容易進行表面修飾來進行奈米粒子的自組裝，但是可利用奈米轉印技術 (reversal imprinting technology) 將奈米粒子從玻璃上轉印到聚碳酸酯或是聚乙烯 (polyethylene, PE) 等軟質基板。利用上述製備在不同基材的奈米中空粒子陣列，即可作為資料儲存的載體，當氟化氬雷射照射到奈米粒子的時候，奈米粒子將會吸收雷射的光能，並因為溫度的升高導致型態的轉變—從中空粒子變成實心粒子，同時會伴隨著表面電漿波段發生明顯的藍移 (blue-shift)，而導致顏色的大幅改變。值得注意的是，本文中我們選擇了準分子雷射中的氟化氬雷射，而非在過去研究中常見的飛秒雷射，這是因為氟化氬雷射所具有的工作波段落在深紫外光區 ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ )，而飛秒雷射的工作波段則落在紅外光區 ( $\lambda = 700 - 1000 \text{ nm}$ )。根據在前言所述的光學繞射極限<sup>(17)</sup>，當縮短記錄光源的波長，即可有效增加資料儲存的密度。換言之，利用氟化氬雷射來取代飛秒雷射，可提升大約八倍的資料儲存密度。

### 三、奈米中空粒子之光熱效應

#### 1. 奈米中空粒子於深紫外光區的吸收性質

正如前面所述，我們欲利用奈米中空粒子來吸收氟化氬雷射的光能，因此奈米粒子的吸收性質將十分值得關注，特別是在深紫外光區。圖 2(a) 所

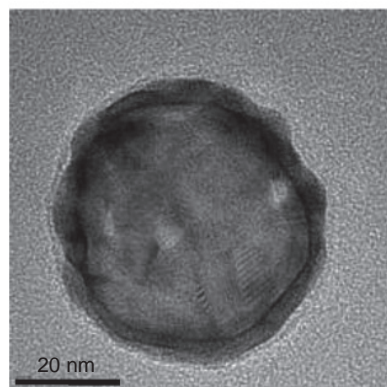
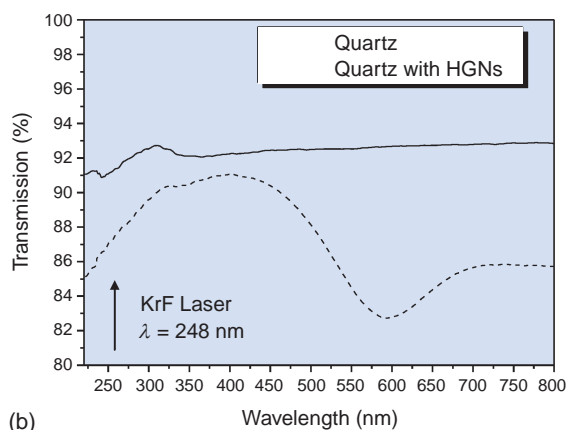


圖 2.  
(a) 典型奈米中空粒子之 TEM 圖，(b) 吸附奈米中空粒子陣列前後的石英基板之穿透光譜圖。

示是本文所使用的奈米中空粒子，可以清楚的觀察到其具有中空的結構，平均粒徑約 42 nm，殼層的厚度約 2–4 nm。為了能夠討論此奈米粒子陣列在氟化氬雷射工作波段的光學行為，我們使用了在深紫外光區具有高穿透率的石英玻璃作為基板。圖 2(b) 表示了石英基板在吸附奈米中空粒子之前與之後的穿透光譜。相較於單純的石英基板，奈米中空粒子陣列具有兩個明顯的吸收區。其中大約在 590 nm 的穿透透谷是來自於奈米中空粒子本身的表面電漿共振吸收波段。而有趣的是，此奈米粒子陣列除了原本所具有的表面電漿共振波段外，在波長小於 300 nm 的區域還出現另一個較弱的吸收區。由於所選用的石英基板在深紫外光區幾乎是透明的，因此該吸收區勢必來自於奈米粒子本身，而我們認為這可能來自金屬材料本身的吸收。比方說，金跟銀在 248 nm 都具有相當高的消光係數 (extinction coefficients)，分別是 1.22 及 1.39。更進一步來說，雖然奈米金屬粒子在深紫外光區的光學行為很少被討論，但是 Silva 團隊曾經利用氟化氬雷射在金屬薄膜上進行奈米結構化的研究，這也證明了金以及銀這兩種材料在深紫外光區能夠有效地吸收氟化氬雷射的光能<sup>(26)</sup>。

#### 2. 氟化氬雷射誘發的光譜變化

在驗證了奈米中空粒子陣列能夠有效地吸收深紫外光區的能量之後，筆者直接使用氟化氬雷射來照射奈米中空粒子陣列，並研究其光譜之變化。圖 3(a) 表示奈米粒子陣列在不同強度 (fluences) 的單一脈衝 (single-pulse) 雷射照射下之吸收光譜。在



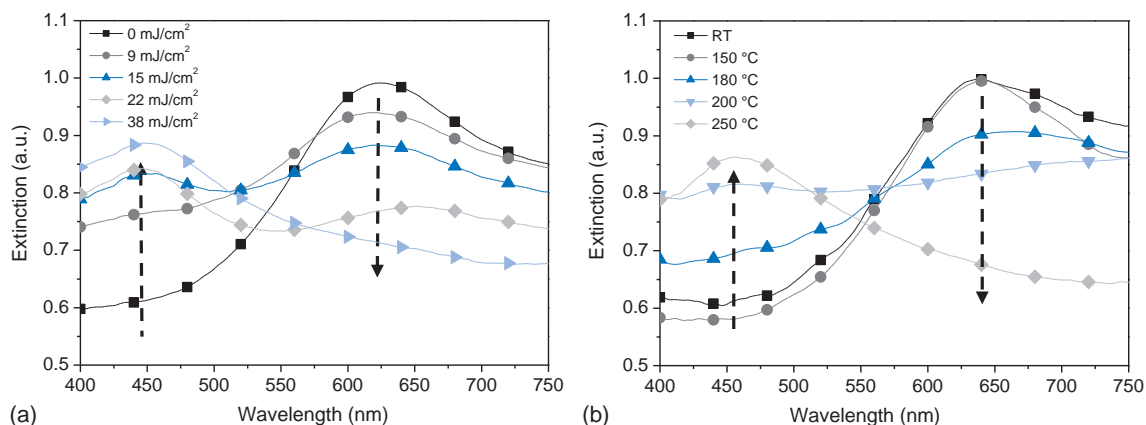


圖 3. 吸附在玻璃基板上的奈米中空粒子陣列在 (a) 照射不同強度的氟化氬雷射或 (b) 暴露在不同溫度下的吸收光譜圖。

照射之前，這些奈米粒子在大約 620 nm 處具有一個明顯的表面電漿共振吸收峰，隨著雷射的強度不斷地上升，此吸收峰的強度就不斷地下降，而同時在大約 450 nm 處，則產生另一個逐漸增強的吸收峰。當我們將雷射的強度提升至  $38 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  時，原本在長波長的表面電漿共振吸收峰消失了，代表全部的奈米中空粒子都已經崩解。很明顯地，在氟化氬雷射的照射之下，表面電漿共振發生的波段從 620 nm 大幅藍移至 450 nm，這也代表崩解的中空粒子其型態已經轉變成實心粒子，有趣的是，此藍移的吸收峰並未落至常見奈米金粒子的吸收波段 (500–550 nm)。這是因為本文中所使用的奈米中空粒子來自於奈米銀粒子與四氯金酸的氧化還原反應，一般來說，所生成的中空粒子將由生成的金及殘留的銀兩種元素所共同組成。比方說在圖 2(a) 中的奈米中空粒子，其組成元素的莫耳比為 60:40 (Ag: Au)。換句話說，當此中空粒子經由氟化氬雷射照射之後，將會形成實心的金銀合金粒子，而在過去的文獻中曾經報導<sup>(27)</sup>，此種合金奈米粒子，其表面電漿波段則介在 420 nm 與 520 nm 之間，因此也非常符合我們在圖 3(a) 中所生成藍移的吸收峰位置。

值得注意的是，相較於純的奈米金粒子所具有的吸收波段，此合金粒子具有較短的吸收峰位置，也將更有利於光學資料的讀取。另一值得注意的地方則是，在過去利用雷射誘發奈米粒子光熱效應的研究中<sup>(14, 28)</sup>，往往需要相當多次數的重複照射才能

達到完全轉移型態的目的，但是在筆者的系統中，卻僅需要單一次照射，即可以完全將中空粒子轉變成實心粒子，此一特性在提升光儲存的記錄速度上將是一個非常有利的優勢。

另一方面，為了討論此新型光儲存系統的工作溫度，及實際估計其奈米結構的崩解溫度，將吸附在玻璃上的奈米中空粒子陣列放置在不同溫度的環境中，並觀察溫度對吸收光譜的變化，請參見圖 3(b) 所示。當從室溫上升至 150 °C 時，可以清楚地看到圖 3(b) 中並沒有任何的變化發生，這指出奈米中空粒子在 150 °C 下依然具有很好的熱穩定性，仍然可以維持原有的光學性質。同時這也代表了我們可以在 150 °C 或更低的溫度將奈米粒子轉印到軟質基板，卻不會破壞其結構。而當進一步把溫度提升到 200 °C 時，長波長的吸收峰開始下降，在短波長亦出現了一個新的吸收峰，反映出實心粒子的生成。而當溫度超過 250 °C 之後，中空粒子的吸收峰就幾乎完全消失，此光譜變化的行為與前述雷射誘發的光熱效應非常相似。換言之，我們認為奈米中空粒子在大約 180 °C 時開始融化，進而產生型態的轉變，而在 250 °C 的時候，則完全轉變成實心的奈米粒子。然而，無論是 180 °C 或是 250 °C，兩者都遠低於金 (1064 °C) 與銀 (962 °C) 本身的熔點。這是因為奈米金屬結構的融化往往是從表面或是沿著缺陷開始，而筆者所使用的奈米中空粒子不但具有非常高的比表面積，同時還具有粗糙的表面以及許多孔隙。這些因子都導致奈米

中空粒子的熔點相對於金屬塊材的熔點大幅下降，因此當奈米中空粒子吸收氟化氬雷射的能量之後，其上升溫度可以輕易地超過其實際熔點，並導致中空結構的崩解。

### 3. 氟化氬雷射誘發的型態變化

為了進一步確認氟化氬雷射誘發奈米中空粒子的光熱效應是來自於結構的崩解，我們利用電子顯微鏡觀察奈米中空粒子在照射雷射前後的型態轉變，此時奈米粒子陣列則吸附在矽基板上。圖 4(a) 中，在此掃描式電子顯微鏡照片中的左半部為沒有照射到雷射的區域，在右半部則是有照射到雷射的區域。而在更高倍率的圖 4(b) 及 (c) 中，可以看到經由氟化氬雷射的照射，導致奈米粒子尺寸的縮小，同時增加奈米粒子的密度。除此之外，利用穿透式電子顯微鏡來觀察奈米中空粒子，在圖 4 的插圖中，非常清楚地可以觀察到，當雷射照射過後，奈米粒子的中空結構轉變成較小的實心粒子。有趣的是，雖然原本的中空粒子在形狀上並非完美的球形，但是轉變後的實心粒子卻因為自由能的關係變得相當渾圓。根據上述奈米中空粒子在照射氟化氬雷射之後所發生光譜的變化以及型態的轉變，我們認為單一脈衝的氟化氬雷射可以有效地加熱奈米中空粒子，並造成其融化之後產生較小的奈米實心粒子，伴隨著表面電漿共振吸收峰發生明顯的藍移，即使氟化氬雷射的工作波段是在深紫外光區—並非奈米中空粒子典型的表面電漿共振吸收波段。

## 四、探討新型光儲存系統的讀寫實例

### 1. 結合相位光罩製作最小線寬

接著，我們結合氟化氬雷射與相位光罩 (phase mask) 技術<sup>(29-34)</sup>，在此新型光儲存系統上呈現其具有次微米的記錄能力。圖 5(a) 中簡單地介紹了相位光罩的曝光原理。當雷射光通過光罩的時候，會產生零階、正負一階、正負二階的繞射光。理論上，完美的相位光罩會抑制正負一階外的所有繞射光，使得正負一階的繞射光之間可以互相干涉來產生條紋狀的規則圖案。而當我們在吸附於玻璃上的奈米中空粒子陣列利用相位光罩曝光之後，

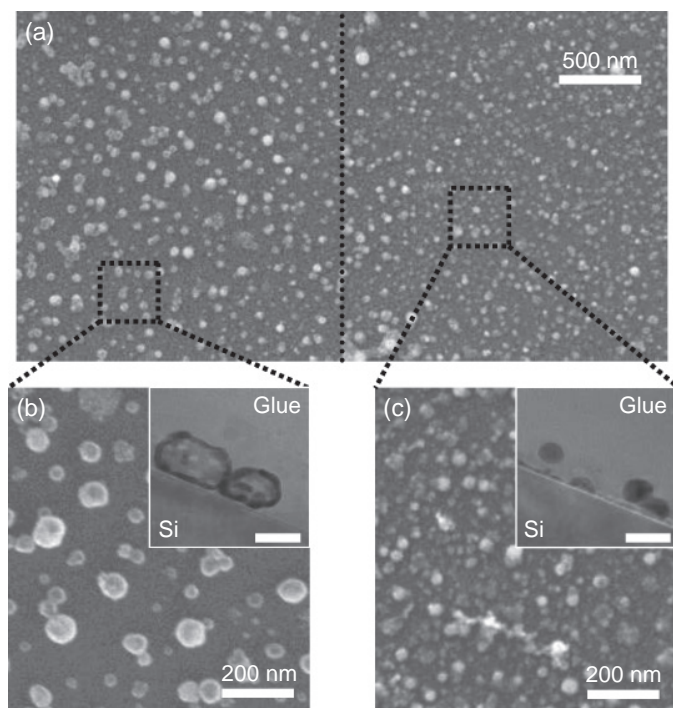


圖 4. (a) 吸附在矽基板上的奈米中空粒子陣列之 SEM 圖，虛線左邊為未照射雷射光的區域，虛線右邊為已照射雷射光的區域；(b)、(c) 在 (a) 圖方框中的高倍 SEM 圖；(b)、(c) 中的插圖：相對應於 (b)、(c) 的 TEM 側視圖，scale bar = 40 nm。

可以利用穿透式雷射光學顯微鏡 (transmission laser microscope) 來觀察上面的週期性條紋狀圖案。由於在圖 3 中，可以觀察到當雷射照射之後，奈米中空粒子的吸收峰會發生明顯的藍移—從 620 nm 到 450 nm，換句話說，若是選用 458 nm 的雷射顯微鏡觀測時，沒有被照射到的中空粒子是透明的，反之，被照射到而生成的實心粒子則會因為被吸收而無法透光。如預期一般，當我們選用了週期為 1064 nm 的相位光罩曝光之後，在奈米粒子陣列上呈現了一組清楚的明暗條紋 (圖 5(b))，其線寬大約為 500 nm；其中亮藍色的條紋代表原本的奈米中空粒子，而暗色的條紋則代表發生光熱效應的奈米實心粒子，如此高的對比度表示大部分的奈米中空粒子都因為氟化氬雷射的照射而轉變成實心奈米粒子。最重要的是，利用穿透式雷射顯微鏡，可以非常快速地讀取所記錄的資料 (即實心奈米粒子的吸收)，並且可以達到次微米的維度。

## 2. 在多樣化基材上進行圖案化

圖 6 呈現筆者可以將此技術運用在多種不同的基材上，如玻璃、矽基板與塑膠軟板，並可以呈現大面積的圖案化能力。這些試片都切成  $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$  的大小，接著透過一個鋁製的光罩 (shadow mask)，直接利用氟化氬雷射進行單一脈衝的照射，即可在不同基材上成功地呈現各式字母與符號。有趣的是，即使是不同基材，所使用的雷射強度並不會有太大的差異，這是因為奈米中空粒子都是在基材的表面，因此當雷射光到達基材之前就會被奈米粒子所吸收。但是在觀察中，雖然基材也會吸收部分殘餘的熱，並不會因此而對基材產生明顯的破壞。更進一步來說，由於筆者所開發的大面積、次微米的圖案化技術，可以應用在吸附於各式不同基材上的奈米中空粒子陣列，因此可以根據目的將此技術與一系列的應用做結合，包括生物／化學感測器 (bio/chemical sensors)、拉曼散射訊號增益、奈米粒子增益之螢光放射 (metal-enhanced fluorescence) 與光伏打電池。最後，相較於目前常用的硬質光碟片，我們提出一種超高密度的光學儲存記錄帶，由將奈米中空粒子陣列製備在聚乙炔的薄膜上所組成，如圖 6(e)。舉例來說，若是能結合捲繞製程來製作與現存光碟片相同體積大小的「奈米記錄帶」，此記錄帶為  $4\text{ }\mu\text{m}$  厚、 $1200\text{ }\mu\text{m}$

寬 (相當於一般光碟片的厚度)，相較於光碟片通常僅能在單一中間層記錄資料，此奈米記錄帶可以大幅增加紀錄面積超過 300 倍。進一步來說，當利用氟化氬雷射來作為此奈米記錄帶的寫入工具，則可以有效增加記錄密度到 800 倍 (藍光 DVD,  $\lambda = 405\text{ nm}$ ) 至 3000 倍 (CD,  $\lambda = 780\text{ nm}$ )。

未來在讀寫系統的改善工作則可以從幾個方向進行，首先因為氟化氬雷射具有更短的工作波長 ( $\lambda = 193\text{ nm}$ )，因此利用氟化氬 (ArF) 雷射來取代氟化氬雷射，即可再進一步增加資料的記錄密度。接著，此技術的目標是希望能發展到單一奈米粒子的記錄維度 (小於  $100\text{ nm}$ )，若是結合半導體工業中現有的解析度增益技術 (resolution enhancement techniques)，即可更進一步增加雷射記錄的解析度。此外，由於讀取的最小維度受限於實心奈米粒子的表面電漿共振吸收峰，現有的系統是由金與銀所組成，波長約  $450\text{ nm}$ ，若能將奈米中空粒子的金屬材料改換成白金與銀所組成，即能將讀取的波長再進一步往深紫外光邁進<sup>(35)</sup>。

## 五、結論

在本文中，筆者對於氟化氬脈衝雷射在單層奈米中空粒子陣列上所誘發的光熱效應做了深入的探

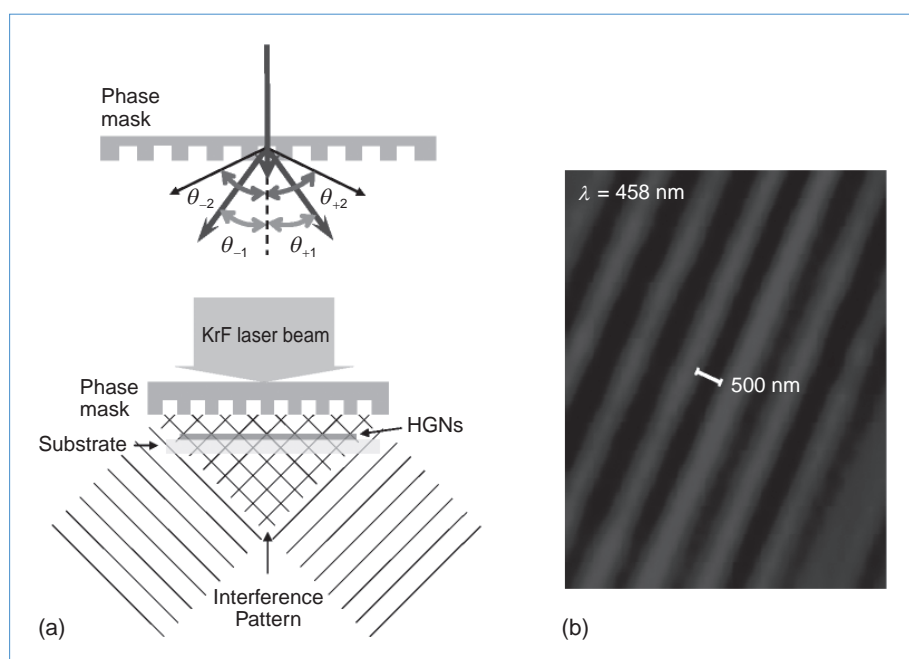


圖 5. (a) 利用相位光罩曝光的示意圖，(b) 奈米中空粒子陣列利用相位光罩曝光後的穿透式雷射光學影像圖。

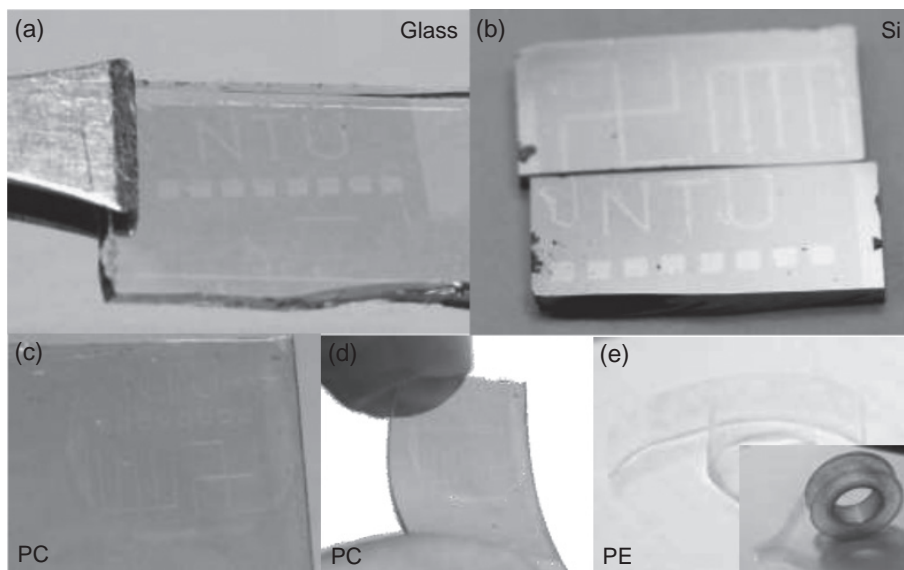


圖 6.

利用氟化氬雷射在吸附於不同基材，包括 (a) 玻璃、(b) 矽、(c)、(d) 聚碳酸酯上的奈米中空粒子陣列上，利用光罩製作大面積圖案化的光學影像照片；(e) 利用聚乙烯薄膜開發的奈米記錄帶之光學影像照片。

討，然後利用此獨特的現象呈現一新型光學資料儲存系統。透過奈米銀粒子及四氯金酸的氧化還原反應，以及調控兩者之間的比例，可合成出所需的奈米中空粒子。此奈米中空粒子具有兩個特定的吸收帶，包括一個通常落在可見到紅外光區的典型表面電漿共振吸收峰，以及另一個落在紫外光區的金屬材料本質吸收區。當此奈米中空粒子吸收單一脈衝的氟化氬脈衝雷射光能，會造成粒子本身的溫度上升到超過奈米中空粒子的熔點，接著造成中空結構的崩解而轉變成尺寸較小的實心粒子，此奈米粒子型態上的轉變，則伴隨著其表面電漿共振吸收峰從 650 nm 發生明顯的藍移到 450 nm。因此可以利用穿透式藍光雷射顯微鏡觀察氟化氬雷射誘發的吸收色譜變化作為讀取方式。同時也利用相位光罩實際呈現此系統具有次微米維度的記錄能力。最後，我們在包括各式硬質與軟質基板上的奈米中空粒子陣列，都成功地呈現出大面積的圖案化能力，若是能將此技術發展成一種奈米粒子記錄帶，便能夠將現存光碟的儲存密度大幅提升超過一千倍。

## 參考文獻

1. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668 (2003).
2. E. Hao, S. Y. Li, R. C. Bailey, S. L. Zou, G. C. Schatz, and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1224 (2004).
3. R. Weissleder, *Nat. Biotechnol.*, **19**, 316 (2001).
4. J. Chen, F. Saeki, B. J. Wiley, H. Cang, M. J. Cobb, Z. Y. Li, L. Au, H. Zhang, M. B. Kimmey, X. D. Li, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **5**, 473 (2005).
5. J. Y. Chen, B. Wiley, Z. Y. Li, D. Campbell, F. Saeki, H. Cang, L. Au, J. Lee, X. D. Li, and Y. N. Xia, *Adv. Mater.*, **17**, 2255 (2005).
6. L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, and J. L. West, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **100**, 13549 (2003).
7. G. Akchurin, B. Khlebtsov, G. Akchurin, V. Tuchin, V. Zharov, and N. Khlebtsov, *Nanotechnology*, **19**, 015701 (2008).
8. C. M. Aguirre, C. E. Moran, J. F. Young, and N. J. Halas, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7040 (2004).
9. V. Prasad, A. Mikhailovsky, and J. A. Zasadzinski, *Langmuir*, **21**, 7528 (2005).
10. H. Dittlbacher, J. R. Krenn, B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Opt. Lett.*, **25**, 563 (2000).
11. L. P. Shi, T. C. Chong, H. B. Yao, P. K. Tan, and X. S. Miao, *J. Appl. Phys.*, **91**, 10209 (2002).
12. M. Y. Ng and W. C. Liu, *Opt. Express*, **13**, 9422 (2005).
13. T. Tanaka and S. Kawata, *IEEE Trans. Magn.*, **43**, 828 (2007).
14. P. Zijlstra, J. W. M. Chon, and M. Gu, *Opt. Express*, **15**, 12151 (2007).
15. J. W. M. Chon, C. Bullen, P. Zijlstra, and M. Gu, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 875 (2007).
16. P. Zijlstra, J. W. M. Chon, and M. Gu, *Nature*, **459**, 410 (2009).
17. Y. Kuznetsova, A. Neumann, and S. R. J. Brueck, *Opt. Express*, **15**, 6651 (2007).
18. G. R. Mohlmann, *Synth. Met.*, **37**, 207 (1990).
19. S. Bäumer, *Handbook of Plastic Optics*, Weinheim: Wiley (2005).
20. K. Ghawana, S. Singh, V. K. Sharma, A. Kapoor, and K. N. Tripathi, *Appl. Opt.*, **37**, 4051 (1998).

21. C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, and A. Meyer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 379 (2007).
22. L. S. Zhou, A. Wanga, S. C. Wu, J. Sun, S. Park, and T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 083502 (2006).
23. H. Tan, A. Gilbertson, S. Y. Chou, and *J. Vac. Sci. Tech. B*, **16**, 3926 (1998).
24. Y. G. Sun and Y. N. Xia, *Anal. Chem.*, **74**, 5297 (2002).
25. D. H. Wan, H. L. Chen, Y. S. Lin, S. Y. Chuang, J. Shieh, and S. H. Chen, *ACS Nano*, **3**, 960 (2009).
26. S. J. Henley, J. D. Carey, and S. R. P. Silva, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8080 (2007).
27. S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3529 (1999).
28. B. G. Prevo, S. A. Esakoff, A. Mikhailovsky, and J. A. Zasadzinski, *Small*, **4**, 1183 (2008).
29. J. L. Archambault, L. Reekie, and P. S. J. Russell, *Electron. Lett.*, **29**, 453 (1993).
30. P. E. Dyer, R. J. Farley, and R. Giedl, *Opt. Commun.*, **115**, 327 (1995).
31. H. Hosono, M. Kurita, and H. Kawazoe, *Thin Solid Films*, **351**, 137 (1999).
32. B. Malo, D. C. Johnson, F. Bilodeau, J. Albert, and K. O. Hill, *Opt. Lett.*, **18**, 1277 (1993).
33. C. W. Smelser, S. J. Mihailov, and D. Grobncic, *Opt. Express*, **13**, 5377 (2005).
34. B. A. Tahir, J. Ali, R. A. Rahman, and *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **8**, 1604 (2006).
35. N. C. Bigall, T. Hartling, M. Klose, P. Simon, L. M. Eng, and A. Eychmuller, *Nano Lett.*, **8**, 4588 (2008).



University.

萬德輝先生現為國立台灣大學材料科學與工程學系博士班學生。

Dehui Wan is a Ph.D. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan



University.

陳學禮先生為國立台灣大學光電工程博士，現任國立台灣大學材料科學及工程學系副教授。

Hsuen Li Chen received his Ph.D. in electro-optical engineering from National Taiwan University. He is currently an associate professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University.



University.

曾紹欽先生現為國立台灣大學材料科學與工程學系博士班學生。

Shao-Chin Tseng is a Ph.D. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan