

國立臺灣大學光電工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics

National Taiwan University

Master Thesis

雷射固化光聚合高分子之動力學研究

Kinetics of Photopolymerization for Laser Cured Resins



程奎達

Kuei-Ta Cheng

指導教授：黃鼎偉 博士

Advisor: Ding-Wei Huang, Ph.D.

中華民國 101 年 7 月

July, 2012

誌謝

終於到了寫致謝的這一天，我的內心充滿著悸動，代表人生中將走向下一階段，首先要感謝爸媽從小到大的栽培，包容我的一切，哥哥時時提醒我鼓勵我，讓我有勇氣去面對生活上的挑戰。

這篇論文的完成，特別要感謝我的指導教授黃鼎偉教授，一路上耐心地引導協助，每每遇到研究瓶頸時，去跟老師討論完後，就會充滿信心，彷彿旅人在茫茫大海中看到遠處的燈塔一般；在研究過程中，讓我收穫最多的是面對事情的態度，老師不管在作研究還是作事方面都非常淡定，不疾不徐，沉穩解決，讓我了解到問題隨時都存在，重要的是勇敢正視，不斷嘗試一步一腳印，穩穩的解決，關關難過關關過，未來我不管面對各種挫折與艱辛，相信只要秉持著老師的精神，一定都能迎刃而解，真的很感謝這些年能遇到這麼好的老師。接著，我要感謝馬宋雙爺的熱心指導，讓我在模擬軟體的學習上較為輕鬆，及好友韋任的鼓勵打氣，讓我面對研究能更有信心，堅信一定可以完成。

354 的快樂時光過得好快，從我剛進實驗室的學長小馬、宋爺、小詩、黃喬邦跟張景翔、史窩西、廖亮和勤竣傑，都非常熱情照顧我，還有我的 354 研究入門恩師葉子大大，她教會我 354 規矩，另外擇善固執的老孫，腹肌王壯陽，太陽能雙俠小傑阿凱，健身爵士鼓好手游傑新，都相處得非常愉悅，此外，也在此感謝經濟小 D 讓我常常占用他的座位(雖然沒很常)作些歷史研究，看看歐洲考古風景，還有一些隱藏人物，有一起在實驗室奮鬥玩樂的美好回憶，雖然我比較少來實驗室，但是真的很開心認識大家。

天下沒有不散的筵席，三年的碩士生涯即將到達尾聲，有你們在這段時間的幫助，讓我順利畢業，萬分感激，永銘內心，之後有什麼需要幫忙的，力所能及，一定盡力協助，謝謝大家。

2012/07/25 程奎達

中文摘要

在了解光照厚層光敏感樹脂高分子聚合反應的動力方程式後，發現高分子聚合速率是光照強度、光起始劑濃度和吸收率的函式，光照強度分佈對樹脂固化的形狀影響很大，本篇論文我們利用解數個動力學耦合方程式來模擬高分子材料固化的過程，光照材料固化隨時間空間變化的情況都可以模擬出來；以往牙齒修復使用的光源接近發散的平面光束，光入射光敏感樹脂時受到表面或淺層材料吸收，使光照強度在進入深層或底層材料已大幅衰減，造成表面或淺層材料固化反應較劇烈，深層或底層材料固化反應較緩慢，光敏感樹脂表面與底層固化不均勻的現象，我們利用聚焦高斯光束來彌補光照強度被表面或淺層材料吸收所造成的衰減，設計在光照圓柱中心處表面初始光照強度與底層初始光照強度相同，在適當選取高斯光束的參數，像是光照強度、光束腰寬、波前曲率半徑等，可以使樹脂固化在深度方向較為均勻，而且只要知道單體分子固化門檻值(單體分子濃度降為初始濃度的多少百分比)、鏈聚合反應的傳播和終止反應常數，我們推導簡便的公式可以精確估算樹脂固化的時間；這些研究結果對於醫學及工業之厚層光照高分子固化應用有幫助。

ABSTRACT

The kinetics of photopolymerization of thick photosensitive resins illuminated by a focused Gaussian beam was studied theoretically. The polymerization rate is a function of the absorbance and concentration of the photoinitiator. Meanwhile, the light intensity distribution may also have strong effects on the shape of the polymerized resins. In this thesis, several kinetic coupling equations are solved to simulate the curing process of polymerization. The temporal and spatial photopolymerization process could be simulated quantitatively. In the past, the light source used in the dental restorations was close to the diverged plane wave. The incident light will be absorbed by surface or shallow materials, and light intensity in the deep materials attenuates rapidly. Therefore, we get an uneven polymerized resins which have non-ideal biological functions. We use a focused Gaussian beam to compensate for the light intensity attenuation caused by absorption of the surface or shallow materials, and we make the initial light intensity on the surface the same as the initial light intensity on the bottom. With a proper control of the characteristics of a focused Gaussian beam such as the light intensity, focusing distance, and beam waist, a nearly uniform polymerized resins can be achieved. As long as we know the polymerization threshold value (the concentration of monomers reduced to a specific percentage of the initial concentration), the propagation constant and the termination constant of radical chain polymerization, we could estimate quantitatively the completion time of polymerized resins by a simple equation. The theoretical results would be useful for designing the light sources for the medical and industrial applications using thick photopolymers.

目錄

口試委員會審定書	#
誌謝	i
中文摘要	ii
ABSTRACT	iii
目錄	iv
圖目錄	vi
表目錄	viii
第 1 章 緒論	1
1.1 雷射	1
1.2 光照高分子聚合反應(Photopolymerization)[1]	2
1.3 研究動機	2
第 2 章 背景知識	5
2.1 高斯光束(Gaussian Beam)	5
2.2 模擬工具	7
2.2.1 光束傳播法(Beam Propagation Method, BPM)[15]	8
2.2.2 有限差分法(Finite Difference Method, FDM)[15]	9
2.2.3 透明邊界法則(Transparent boundary conditions, TBC)[15]	11
2.3 光聚合反應的原理(Principles of Photopolymerization)[1]	11
2.3.1 自由基鏈聚合反應(Radical Chain Polymerization)[1]	12
第 3 章 文獻回顧	16
3.1 在光照高分子聚合系統中光強度衰減和光起始劑消耗之數學模型推導及分析[4]	16
3.2 在光照高分子聚合層之單體分子轉換分佈不均勻性(Nonuniformity of Monomers Conversion Distribution in Photopolymerized Layers)[5]	19
第 4 章 設計光源使光照高分子材料均勻固化	23
4.1 光照聚合物的固化反應方程式	23

4.2	用聚焦光源固定照射高分子材料，分析其與平面光照射的固化情況...27
4.3	入射聚焦光源使高分子材料均勻固化之高斯光束設計方法.....35
4.4	估計使用適度聚焦高斯光束作光源照射高分子材料固化所需時間...40
4.5	聚焦高斯光束與平面光修復牙齒效果比較.....42
第 5 章	結論與未來展望.....45
參考文獻46



圖目錄

圖 1.2-1 聚合物鏈結示意圖	2
圖 1.3-1 不同厚度下光照強度,複合物以 Z100 Incisal shade 為例[10]	3
圖 1.3-2 光照修復牙齒形成複合物在不同深度的硬度[10]	4
圖 2.1-1 高斯光束的各項參數	6
圖 2.3-1 鏈聚合反應示意圖[1]	15
圖 3.1-1 光垂直打入厚度 L 的材料	17
圖 3.1-2 在不同 γ 、 \bar{S} 下起始劑濃度變化	18
圖 3.2-1 $\beta=1$, 在不同 γ 、 \bar{S}_A 下單體分子濃度變化	22
圖 4.2-1 光 I 從上方打進長 L 半徑 R 高分子材料圓柱示意圖	27
圖 4.2-2 平面光 $I(r, z)$ 在 $t=1、5、10、20$ s 的等高線圖	28
圖 4.2-3 平面光 $C_A(r, z)$ 在 $t=1、5、10、20$ s 的等高線圖	29
圖 4.2-4 平面光 $C_M(r, z)$ 在 $t=1、5、10、20$ s 的等高線圖	29
圖 4.2-5 高斯光束 (腰寬) 作光源 $I(r, z)$ 在 $t=1、5、10、20$ s 的等高線圖	30
圖 4.2-6 高斯光束 (腰寬) 作光源 $C_A(r, z)$ 在 $t=1、5、10、20$ s 的等高線圖	31
圖 4.2-7 高斯光束 (腰寬) 作光源 $C_M(r, z)$ 在 $t=1、5、10、20$ s 的等高線圖	31
圖 4.2-8 聚焦高斯光束作光源 $I(r, z)$ 在 $t=1、5、10、20$ s 的等高線圖	32
圖 4.2-9 聚焦高斯光束作光源 $C_A(r, z)$ 在 $t=1、5、10、20$ s 的等高線圖	33
圖 4.2-10 聚焦高斯光束作光源 $C_M(r, z)$ 在 $t=1、5、10、20$ s 的等高線圖	33
圖 4.2-11 平面光源 $C_M(r, z)$ 在 $t=8、10、15$ s 的固化邊界圖	34
圖 4.2-12 高斯光束 (腰寬) 光源 $C_M(r, z)$ 在 $t=$ 的 $10、15、20$ s 的固化邊界圖	34
圖 4.2-13 聚焦高斯光束做光源 $C_M(r, z)$ 在 $t=$ 的 $10、15、20$ s 的固化邊界圖	35
圖 4.3-1 適度聚焦高斯光束做光源 $C_M(r, z)$ 在 $t=7、7.3、7.5、7.7、8、10$ s 的固化 邊界圖	37
圖 4.3-2 過度聚焦高斯光束做光源 $C_M(r, z)$ 在 $t=5、6、7、7.1、7.5、8$ s 的固化邊 界圖	38

圖 4.3-3 五種光源在 $r=0, t=5\text{ s}$ 的 $C_M - z$ 圖.....39

圖 4.3-4 表底均勻固化之固化邊界圖.....40

圖 4.4-1 適度聚焦高斯光束作光源照射 10 s 的固化邊界圖42

圖 4.5-1 牙齒修復示意圖.....42

圖 4.5-2 相同能量之聚焦高斯光束與平面光固化曲線.....44



表目錄

表 4.2-1 常見高分子材料的 k_t 及 k_p 值.....28



第 1 章 緒論

1.1 雷射

雷射，英文名字稱做「LASER」，乃是由（Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation）的字首字母所組成的。意即：藉由受激所引發之輻射來進行光放大作用。此種觀念，最早是由愛因斯坦於西元 1917 年所提出的。過了三十幾年後，直到 1954 年，才由美國哥倫比亞大學的湯恩斯 (Townes) 將此觀念實驗，藉由 NH_3 氣體分子做成放大裝置。發展至今，雷射的應用已伸展至各種領域，醫學、通訊、資訊儲存、雷射加工、精密量測……等等。以下為雷射光四大特點：

- a) 高亮度 (Brightness)：發光能力是選擇光源的重要參考指標；亮度即為其中之一。亮度的定義為單位面積及單位立體角所輻射出的功率大小。太陽光的亮度約為 $10^3 \text{ watt}/(\text{mm}^2 \text{ 立體角})$ 之量級，而普通的 1 mW 氦氖雷射之亮度，卻可高達 $10^5 \text{ watt}/(\text{mm}^2 \text{ 立體角})$ 。若是用大功率的脈衝雷射，更可高達 $10^{14} \sim 10^{17} \text{ watt}/(\text{mm}^2 \text{ 立體角})$ ，相差 10^{11} 倍以上！所以，雷射是亮度相當高的光源。
- b) 高方向性 (Directionality)：意指雷射光有高度的指向性。普通的光源，如常見的燈泡、日光燈管等，其光發散角度都很大，即使光原本身有很高的強度，但向四面八方發散後，很快就變弱了！可是，對雷射光一般來說只有 1 毫弧度的發散角，看起來就是一條相當平行的光束。而這一特徵，就成為雷射光應用在測距、準直、通訊等各方面的基礎了。
- c) 單色性 (Monochromatity)：一般來源，如太陽、白熾燈泡所發射出來的光線，乃是由許多不同頻率者所組成的，從牛頓以三稜鏡將太陽光散開成帶狀的彩色光譜即可得知。但雷射光的頻率組成範圍卻非常狹窄，以致從外觀看起來，雷射光束的顏色都非常地質純。同時，由於具有單色性，也形成了極佳的相干性。
- d) 高相干性 (Coherence)：所謂相干性，就是指一束光在時間與空間上關連的程度。相干成度的高低，決定是否能形成干涉。普通光源的相干性是極差的，所以是很難看到干涉現象的，而雷射光卻不然，它有高度的相干性，很容易就能得到干涉結果。也就因此推動了干涉量測的發展，及與干涉相關連的全像攝影術和光資訊處理。

1.2 光照高分子聚合反應 (Photopolymerization) [1]

高分子聚合反應 (Polymerization) 是將一種或幾種具有簡單小分子的物質，經過化學反應後合併成具有大分子量物質的化工單元過程，1922 年赫爾曼·施陶丁格提出聚合物是由共價鍵結成長鏈，在爾後聚合物成為了人類生活中最重要的一種人造合成物質。造成聚合反應的原因有很多且複雜，大多是將單體透過施加壓力和增加溫度 (利用加熱或是光照) 來讓其連接在一起，一般來說，光照高分子聚合反應 (Photopolymerization) 是用在無溶劑的反應系統裡，相較於其他聚合反應，優點在於成本低，環境汙染也較少；一般應用於印刷油墨的超快乾燥、金屬或塑膠表面保護層塗料，光蝕刻方面用於製造積體印刷電路板，生醫方面應用於牙齒修復。

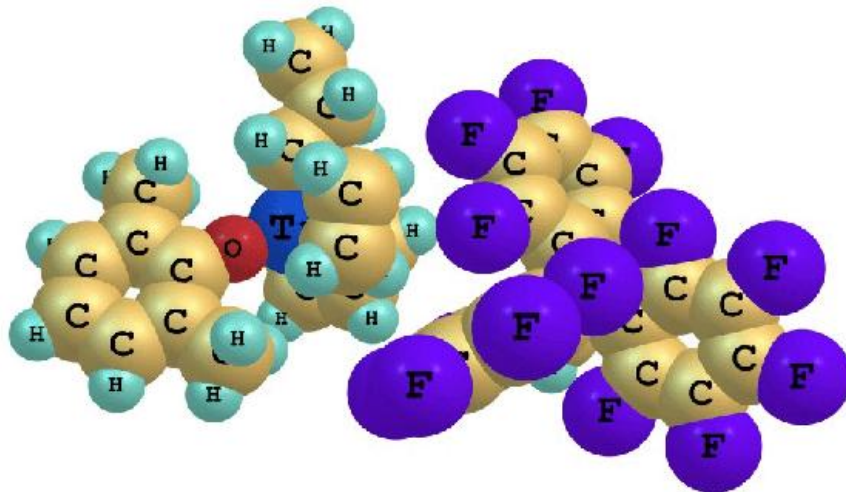


圖 1.2-1 聚合物鏈結示意圖

1.3 研究動機

光照高分子固化機制可以應用在光敏感樹脂，因為光照高分子固化反應在各種溫度下都可以反應；近年來，以雷射光作為光源照射高分子材料使之固化變成非常值得關切的課題，因為雷射光可以提供較高強度的光，有使材料固化反應速率增快，使固化範圍更深入材料，並提升成像辨識度等等優點[14]。

然而，現今光照高分子固化機制無論在印刷和塗料上，被應用在表面或是薄層固化非常廣泛，但是厚層材料的光固化應用卻非常不利，原因是光打入高分子材料，表面或淺層的單體分子 (monomer) 和起始劑 (initiator) 均會吸收大部分

光場強度後迅速反應，使得光強度進入深層時已經非常低，深層的高分子材料所受到的光照強度遠較表面為低，固化的速度也遠低於表面，使得整體固化呈現表面快深層慢的不均勻現象，這在應用上非常不利[9]；以生醫應用來說，光敏感樹脂被廣泛應用在牙齒修復上，因為相較於化學修復很容易操作且美觀，修復後的功能也較佳。醫生把齲齒的部分挖掉後，會在凹缺處補上黏稠狀白色的光敏感樹脂做為填充，然後用光照樹脂複合物修補患部，樹脂複合物受光照後從黏稠糊狀物體變成固體，這個動作讓樹脂複合物可以修補使牙齒的生物機能完整，目前這個方法有一個缺點就是修復的深度非常有限，原因是基於機能完整的考量，臨床上希望整個修補範圍中填充的樹脂均能在光照下形成同質性的固體，然而起始劑誘發複合物聚合無法修復很完整，形成全範圍同質性的固體，因為光會被樹脂複合物吸收而無法深入凹缺處底部，如下圖(1.3-1)，沒有足夠光照強度在底部誘發光起始劑觸發複合物固化，同樣光照時間下，表面層固化程度較高（複合物較硬），而底層固化較低（複合物較軟），如下圖(1.3-2)，為了要讓樹脂完全固化就必須延長光照時間至底層也固化才行，整體樹脂在光照下固化呈現沿深度方向不均勻的現象，修復完的牙齒生物機能較差[10][13]。

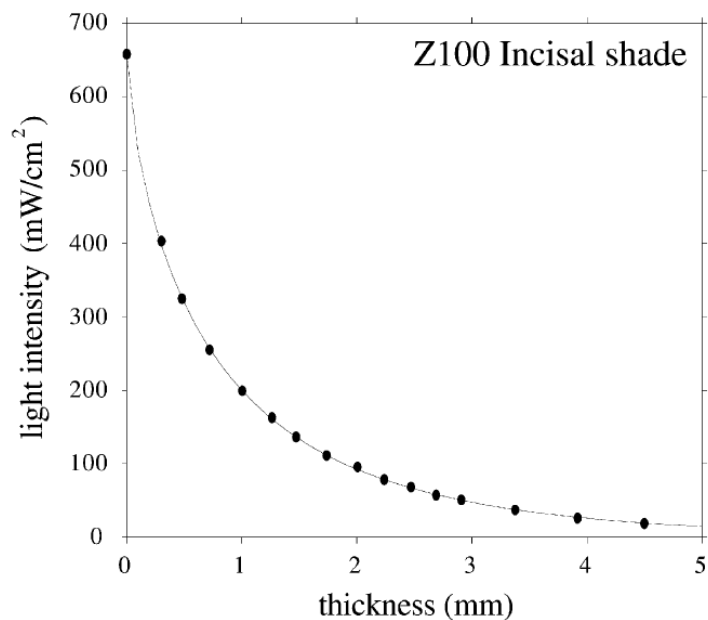


圖 1.3-1 不同厚度下光照強度,複合物以 Z100 Incisal shade 為例[10]

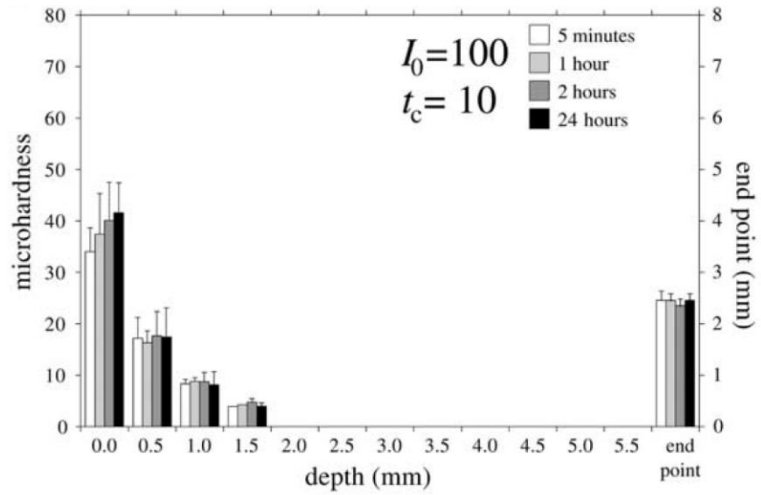


圖 1.3-2 光照修復牙齒形成複合物在不同深度的硬度[10]

為了解決這個問題，我們必須想辦法讓高分子固化的過程表面與底部固化情況接近一致，此篇論文主要是透過設計光源，我們打算以聚焦雷射光源來彌補光在材料中行進被材料吸收造成的衰減，然後利用電磁波理論來模擬以聚焦的高斯光束作為光源打入光照型聚合反應物（Photosensitive Polyimide Resin）所造成的化學反應及濃度變化，形成表面與底層均勻固化的研究。

第 2 章 背景知識 The Formats of the Thesis

2.1 高斯光束 (Gaussian Beam)

由於我們這篇論文的主要是以雷射光入射高分子材料為主，為了方便描述電場強度，需要用高斯分佈的雷射光做為入射光，以下簡單介紹會用到的高斯光束的電磁學基本原理。

在近代物理光學中，由於尺寸的等級很小，因此幾何光學及物理光學都不太適用這個尺度下的理論計算，而使用了近軸近似 (Paraxial Approximation) 的近軸光學可以有效的解決這個問題，高斯光束就是在這個背景下所計算出來的通解，其複數形電場振幅方程式為：

$$E(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left(\frac{-r^2}{\omega^2(z)}\right) \exp\left(-ikz - ik \frac{r^2}{2R(z)} + i\phi(z)\right) \quad (2.1)$$

其中 r 為到中心軸的徑向距離， $\omega(z)$ 為光束在某一 z 值時電場強度降到 $1/e$ 的邊界和中心軸的距離， ω_0 為最小腰寬的距離， $R(z)$ 是光波的波前曲率半徑， $\phi(z)$ 是額外貢獻給高斯光束的相位稱為 Gouy phase shift。當這些參數的值都定義好了之後，相對應的平均時間下的光強度分佈為：

$$I(r, z) = \frac{|E(r, z)|^2}{2\eta} = I_0 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)}\right)^2 \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (2.2)$$

其中 I_0 為在原點 $I(0,0)$ 的光強度值， η 是空間中的特徵阻抗，若在自由空間中， $\eta = \eta_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} = 1/\epsilon_0 C \approx 376.7 \Omega$ ，若在折射率為 n 的介質中， $\eta = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0 \epsilon_r} \approx \frac{376.7}{n} \Omega$ ， k 是材料中的傳播常數， $k = k_0 \times n$ ， λ 是材料中的波長 $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ 。

而對於高斯光束在自由空間的傳播過程中， $\omega(z)$ 的變化會隨著 z 軸的大小而改變，而為了不失一般性， z 軸原點以最小腰寬的地方為原點，因此一束以 λ 為波

長的高斯光束而言，

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (2.3)$$

z_R 被稱做為 Rayleigh Range，其定義為 $z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ ，是 $w(\pm z_R) = w_0 \sqrt{2}$ 的特殊點，並且可由 z_R 算出光波的曲率半徑：

$$R(z) = z \left(1 + \left(\frac{z_R}{z}\right)^2 \right) \quad (2.4)$$

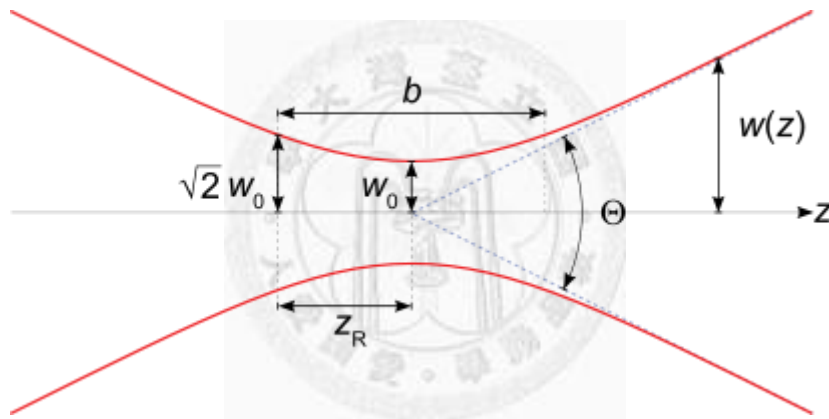


圖 2.1-1 高斯光束的各項參數[16]

高斯光束完全由下列四個參數 (w, w_0, z, R) 中的任二個決定，當然波長 λ 也要預先指明，給定任二個，就可以清楚描述電場在空間分佈，其他兩個可以透過公式求得。還有另外一種的高斯光束表示法也可為我們所用，是利用光傳輸的矩陣分析來分析高斯光束的傳播過程，稱為高斯複數光束參數 (Complex Beam Parameter)，表示法如下：

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{R} - i \frac{\lambda}{\pi w^2} \quad (2.5)$$

$$q(z) = z + q_0 = z + iz_R \quad (2.6)$$

$$u(r, z) = \frac{1}{q(z)} \exp\left(-ik \frac{r^2}{2q(z)}\right) \quad (2.7)$$

在了解這些參數之後就可以利用高斯光束做為入射光利用光束傳播法（Beam Propagation Method, BPM）求得每一個位置的值，進而求取經過雷射光照射過後的光聚合反應方程式。

2.2 模擬工具

為了要探討和研究光波在空間中傳播時會有的損耗、電磁場大小、模態、場型...等等，由於需模擬的尺寸很小，無法只用線性光學來做分析，必須要解三維的馬克士威爾波方程式，計算量很大且複雜，因此我們使用電腦軟體來輔助我們的計算過程，考量運算速度及計算尺寸，切的格子點很多，在軟體上我們使用 C++ 軟體來輔助計算，可用來計算迴圈等等的程式數學，運算速度也較快，在此論文中我們使用它來計算 BPM；而在繪圖軟體上我們使用 OriginPro 8 來表示及畫出二維濃度隨空間變化，OriginPro 8 功能強大且操作靈活，程序使用上並不複雜，只要給定符合格式的數據，可以利用內建的圖形模板繪製各種美觀的二維三維會圖形，OriginPro 8 設計操作介面如下所示。

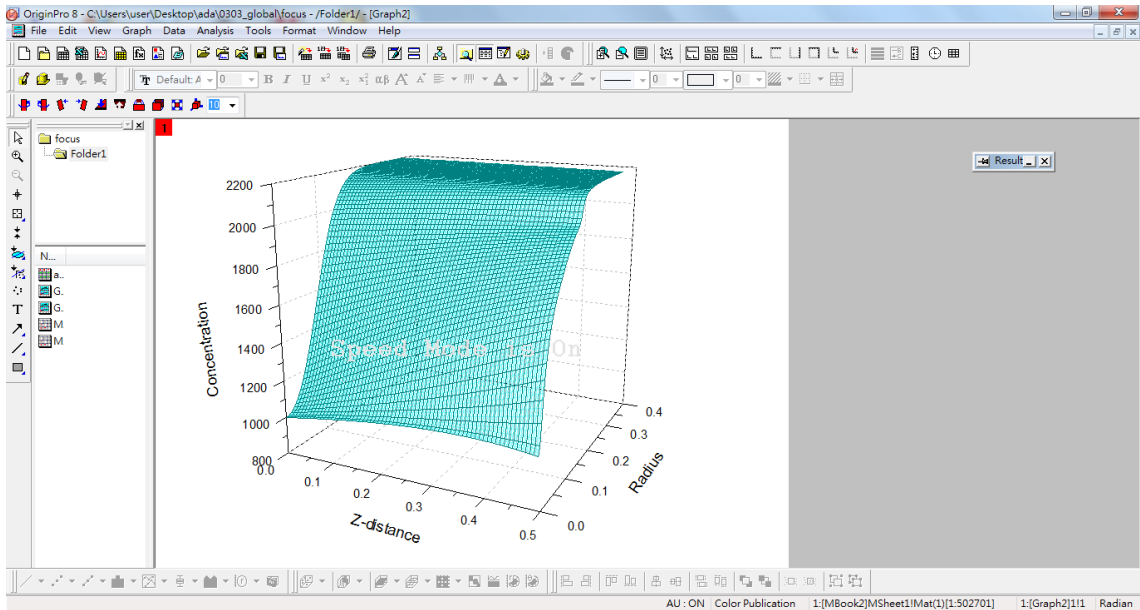


圖 2.2-1 模擬軟體 OriginPro 8 操作介面

2.2.1 光束傳播法 (Beam Propagation Method, BPM) [15]

研究線性或非線性光學傳播的現象時，最有效率的分析方法就是光束傳播法 (Beam Propagation Method, BPM)，此方法可以用來分析隨時間以及空間變化的三維波方程式，在實際光學元件上可用來分析彎曲幾何形狀的方向耦合器 (Directional Couplers)、波導分光器 (Splitter)、或是漸縮式波導 (Tapered Waveguides)，BPM 也是一個超短光波 (Ultrashort Light Pulse) 在光纖內傳播時非常重要的分析方法，而在研究方法上有分兩種模擬方式，分別是 Fast Fourier Transform (FFT) 和 Finite Difference Method (FDM)。而在這篇論文中我們將光波束視為無數小光點的集合，將這些儲存在電腦中的光點再去做聚合反應的細部計算，如此才能將高分子固化的化學變化機制做數值上的運算，基於這個條件下，我們使用第二種模擬方法 (FDM) 來做為實驗的數值運算方法。

我們模擬光入射高分子材料的過程中，光速遠大於鏈聚合高分子反應速率，光入射材料從表面到底層只需要 1.67×10^{-11} s，而單體分子濃度降為初始濃度的 0.99 的時間約 0.07 s，可以得知光入射材料從表面至底層的時間遠小於材料固化的時間，因此我們引用三維的電磁場波動方程式 (Helmholtz Equation)，假設只和位置有關而與時間無關

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} + k^2 n^2 E(x, y, z) = 0 \quad (2.8)$$

再將電場 $E(x, y, z)$ 分離成兩個部分：近軸向的緩慢變化波包（Axially Slowly Varying Envelope） $\phi(x, y, z)$ 以及變化較快速的波（Rapidly Varying Term） $\exp(-jkn_0 z)$ ，所以 $E(x, y, z)$ 可表示為：

$$E(x, y, z) = \phi(x, y, z) \exp(-jkn_0 z) \quad (2.9)$$

將式子(2.9)代入式子(2.8)可得：

$$\nabla_{x,z}^2 \phi - 2jkn_0 \frac{\partial \phi}{\partial z} + k^2 (n^2 - n_0^2) \phi = 0 \quad (2.10)$$

因此這個分析模型在光波的行進方向(z 軸) 將只會有一階的微分，解這個方程式只跟空間有關而與時間無關，故可節省不少運算量。在這個式子中， n 為高分子材料的折射率擁有實部 n_r 及虛部 n_i ， n_0 為實數背景折射率。

2.2.2 有限差分法（Finite Difference Method，FDM）[15]

在分析三維波方程式的過程中，因為光波束的半徑遠小於行進方向的長度，所以我們使用了近軸假設（Paraxial Approximation of Fresnel Approximation）來簡

化方程式，在這個近似下我們假設 $\left| \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right| \ll 2kn_0 \left| \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|$ ，因此(2.10)式子中的 $\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}$ 可以

省略，上式變為

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = -j \frac{1}{2kn_0} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - j \frac{k}{2n_0} [n^2(x, z) - n_0^2] \phi \quad (2.11)$$

我們將(2.11)其視為一種方程模組

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = A(x, z) \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + B(x, z) \phi \quad (2.12)$$

在這樣的模組情形下，我們可以將上式各項近似表示成：

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} \rightarrow \frac{\phi_i^{m+1} - \phi_i^m}{\Delta z} \quad (2.13)$$

$$A(x, z) \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \rightarrow \frac{1}{2} A_i^{m+\frac{1}{2}} \left(\frac{\phi_{i-1}^m - 2\phi_i^m + \phi_{i+1}^m}{(\Delta x)^2} + \frac{\phi_{i-1}^{m+1} - 2\phi_i^{m+1} + \phi_{i+1}^{m+1}}{(\Delta x)^2} \right) \quad (2.14)$$

$$B(x, z)\phi \rightarrow \frac{1}{2} B_i^{m+\frac{1}{2}} (\phi_i^{m+1} + \phi_i^m) \quad (2.15)$$

Δz 和 Δx 是在 z 以及 x 方向上極小的改變量，下標 i 和上標 m 為 x 方向切成 N 點及 z 方向切成 M 點的任一樣本點，也就是說 ϕ_i^m 表示在 $x = x_i = i\Delta x$ ， $z = z_m = m\Delta z$ 的電場值。

比較(2.11)和(2.12)，我們可以看到

$$A = -j \frac{1}{2kn_0} \quad (2.16)$$

$$B = -j \frac{k}{2n_0} [n^2(x, z) - n_0^2] \quad (2.17)$$

將(2.13)–(2.17)代入(2.11)中，整理過後我們可以得到以下這個計算式：

$$-\phi_{i-1}^{m+1} + s_i^m \phi_i^{m+1} - \phi_{i+1}^{m+1} = \phi_{i-1}^m + q_i^m \phi_i^m + \phi_{i+1}^m \equiv d_i^m \quad (i = 1 \sim N - 1) \quad (2.18)$$

其中

$$s_i^m = 2 - k^2 (\Delta x)^2 [(n_i^{m+\frac{1}{2}})^2 - n_0^2] + j \frac{4kn_0 (\Delta x)^2}{\Delta z} \quad (2.19)$$

$$q_i^m = -2 + k^2 (\Delta x)^2 [(n_i^{m+\frac{1}{2}})^2 - n_0^2] + j \frac{4kn_0 (\Delta x)^2}{\Delta z} \quad (2.20)$$

有了(2.18)此式，當一開始給定了 $\phi_i^{m=0}$ ($i=0 \sim N$)，有了 $z=0$ 的起始值後代回，可逐一得到 ϕ_i^m 在任一個 $z=z_m=m\Delta z$ ($m=1 \sim M$)，但因為在(2.18)式中 $i=1 \sim N-1$ ，所以只可能有 $N-1$ 個式子卻有 $N+1$ 個未知數，少了 $x=0$ 及 $x=N\Delta x \equiv D$ 的點序列，基本上沒辦法求解，因此我們在這裡引用了透明邊界法則 (Transparent Boundary Conditions, TBC) 來繼續求解。

2.2.3 透明邊界法則 (Transparent boundary conditions, TBC) [15]

由於利用 BPM 求數值解的同時，會遇到在邊界的點沒有可依據的值的緣故，所以我們需要利用 TBC 來解決這個問題；此方法的原理在於當計算範圍趨近邊界時， z 方向不變， x 方向只差了一個計算點，因此令波函數 $\phi=C \cdot \exp(-jkx)$ (C, k 均為複數)，則

$$\frac{\phi_N^{m+1}}{\phi_{N-1}^{m+1}} = \exp(-jk\Delta x) \quad (2.21)$$

所以可得 $\phi_N^{m+1} = \phi_{N-1}^{m+1} \cdot \exp(-jk\Delta x)$ ，此式描述向外的波函數，因此 k 的實部為正。而我們再令 $x=N\Delta x \equiv D$ 的 k 為 k_{right} ， $x=0$ 的 k 為 k_{left} ，故也可將靠近邊界0的函數表示成 $\phi_0^{m+1} = \phi_1^{m+1} \cdot \exp(-jk_{left}\Delta x)$ ，而將兩式代回(2.21)中，便可化簡為 $N-1$ 個未知數和 $N-1$ 個式子，進而求得每一個位置點的電場值。

2.3 光聚合反應的原理 (Principles of Photopolymerization)

[1]

近年來對於光照聚合物(Photopolymerization)在光學元件上的應用逐漸增加，與之前的加熱型聚合物 (Thermal-initiated Polymerization) 做比較，擁有更快速而且可調控形狀尺寸的優點而且不需要在高溫環境下或是酸性環境，因此也漸漸發展出光照高分子聚合物的相關理論；並且光敏感樹脂在生醫工業技術上和光傳輸科技的實際應用很多，例如在關節軟骨修復，修補破損牙齒組織上都有相關的論文探討[2-3][7-8]，而在這些理論中，我們想要從中了解如何計算出光照的強度或時間和固化速率之間的關係，因此我們引用了自由基鏈聚合反應 (Radical Chain

Polymerization)和起始劑(Initiator)在不同光照下的反應機制與反應方程式[4-6]，做為此篇論文的研究基礎。

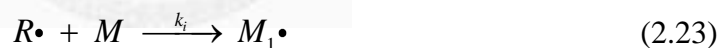
2.3.1 自由基鏈聚合反應 (Radical Chain Polymerization) [1]

自由基鏈聚合的過程在實驗上不算困難，只要給予適當的能量反應不管是用光照、加熱或是將環境轉成酸性，就能產生聚合反應形成固化膠，但是其中的化學反應和速率變化的方程式卻很複雜，因此我們引進了自由基鏈聚合反應，自由基鏈聚合是一連串的鏈聚合反應，由三個步驟的序列產生這些過程，分別是起始(Initiation)、傳播(Propagation)和終止(Termination)。

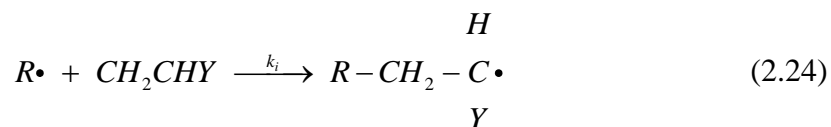
起始(Initiation)過程其實有兩個反應的參與，第一個反應是起始劑經過能量變化後產生了自由基，通常表示法為一單位的起始劑 I 解離 (Homolytic Dissociation) 成兩單位的自由基 $R\cdot$



在這 k_d 為催化劑分解 (Catalyst Dissociation) 的速率常數，而第二個在起始過程中的反應為自由基 $R\cdot$ 和聚合物的單體分子 M 接觸後產生鏈聚合的起始分子 $M_1\cdot$



在這 k_i 為起始反應(2.23)的速率常數，若在實際的聚合物中， M 可以為 $CH_2=CHY$ ，則(2.23)就會變成



$R\cdot$ 通常稱為起始鏈 (Initiator Radical) 或初始鏈 (Primary Radical) 以便和 $M\cdot$ 鏈聚合起始分子 (Chain-initiating Species) 做為區分。

傳播 (Propagation) 過程是由鏈聚合起始分子 $M\cdot$ 和其他的單體分子 M 做反

應，一個個的連續反應下去，結合的數量很大可以達到數百個甚至千個以上，這個連續的反應可以表示為



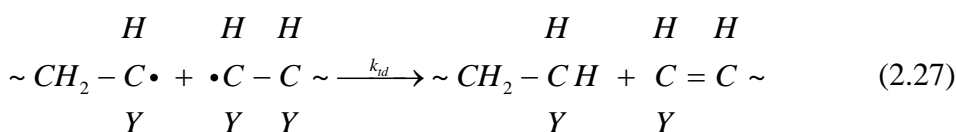
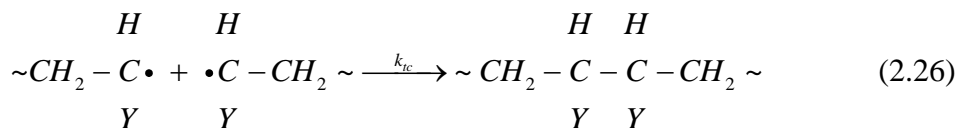
etc...

或是用一般項的方式表示

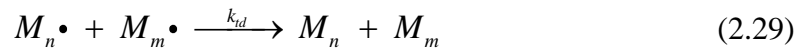


k_p 在這裡是代表傳播過程的速率常數，鏈聚合反應的連鎖效應速度是非常快的， k_p 的值在大多數的光照型聚合物為 $10^2 - 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，與其他不同聚合反應下（ex. 酯類或聚酯胺）的聚合反應中相比速度算是快得多。

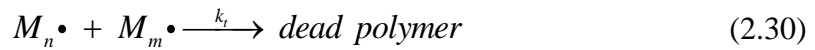
當鏈聚合反應進行中時，會有一個時間點讓鏈聚合停止成長下去我們稱為終止（Termination）步驟，終止步驟發生在兩種情況，第一種情況(2.28)為兩個鏈狀反應對向接觸產生結合（Combination），不再和周遭的單體繼續反應下去，形成一個較大的鏈狀聚合物；第二種情況(2.29)為鏈聚合反應反轉，稱為歧化反應（Disproportionation），發生原因為其中一個鏈聚合中心的電子轉移到另一個鏈聚合中心上，這個反應會造成一個變成飽和聚合物（Saturated 沒有 π 鍵在聚合物上），另一個為非飽和聚合物（Unsaturated）。



因此終止反應的組成過程 (Termination) 可由結合反應 (Combination) 和歧化反應 (Disproportionation) 來描述，這兩個反應的一般表示方法為



在此 k_{tc} 和 k_{td} 為終止過程中結合反應和歧化反應的速率常數，也可以合併表示成



這個過程並不是很特定的情形，且 k_t 的表示法是一個 k_{tc} 和 k_{td} 的線性組合

$$k_t = ak_{tc} + (1-a)k_{td} \quad (2.31)$$

因此我們在聚合物固化的過程中可以分成三個步驟：起始 (Initiation)、傳播 (Propagation) 和終止 (Termination)，其中包含了 k_i 、 k_p 、 k_t 三個速率常數，在實驗的觀察中， k_i 的速率常數遠比 k_p 與 k_t 快，代表起始劑的反應過程速度非常快，因此在計算的時候可以忽略其在整個聚合物反應中所造成的時間影響，理解了這三個步驟之後，我們就可以將聚合物固化的過程用數值解的方法也就是利用反應方程式計算出來。

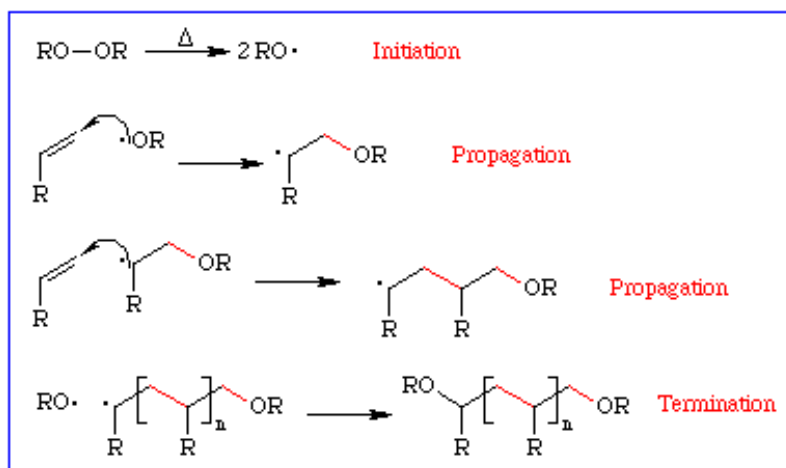


圖 2.3-1 鏈聚合反應示意圖[1]



第 3 章 文獻回顧

在本章節中，我們主要回顧一些其它論文提出的光照高分子材料固化模型計算，改變各種參數對材料固化完整性、均勻性、單體分子轉化效率的影響。光照高分子聚合反應是很多應用的主要過程，包含固體的樣版建置、牙齒修復、膠帶鑄成、電泳膠的製程、光照修補黏合劑、用來輸送藥物的水凝膠製成等等，材料形成的品質對在空間分部、交錯鏈接角度的變化非常敏感，為了能夠預測並控制空間變化對膠化物質的影響，我們需要詳細了解整個光照高分子聚合隨時間空間變化的機制及能量變化，包括光強度被材料吸收率、自由基鏈起始反應(Initiation)、傳播反應(Propagation)、終止反應(Termination)、交錯鏈接(Cross-linked)等等。

在光化學反應裡面，包含光照高分子聚合，有一個很重要的課題，由於局部光照強度不同造成局部起始劑速率不同造成整體聚合速率不均勻，在每一瞬間，聚合反應發生的同時，光場會沿著傳播方向被材料吸收，導致光場強度隨位置變化，而起始劑催化形成自由基鏈的速率正比於起始劑濃度和光照強度，因此產生不均勻聚合反應，導致應用上非常受限[11 – 14]。

3.1 在光照高分子聚合系統中光強度衰減和光起始劑消耗之數學模型推導及分析[4]

本篇提出了一個模型來描述起始劑受光照形成自由基的過程，其中考量了光強度被材料吸收造成衰減和光起始劑受光照轉變為較透光的材料，用簡單的微分方程來表示。首先，先定義光強度，不論在任何波長，光強度均隨傳播方向 x 被材料吸收而下降，根據比爾定律 (Beer's law)：

$$I(x,t) = I_0 \exp\left[-\sum_{i=1}^N \alpha_i \int_0^x C_i(x',t) dx'\right] \quad (3.1)$$

其中， $I(x,t)$ 是光在材料中的隨時間空間分佈的強度， I_0 是光打進材料的強度，而 α_i 、 C_i 是隨波長改變的第 i 種材料吸收係數、起始劑濃度，總共有 N 種。

接著在考慮一個模型，厚度是 L 的材料，光從 $z=0$ 均勻正向入射材料，如下圖所示：

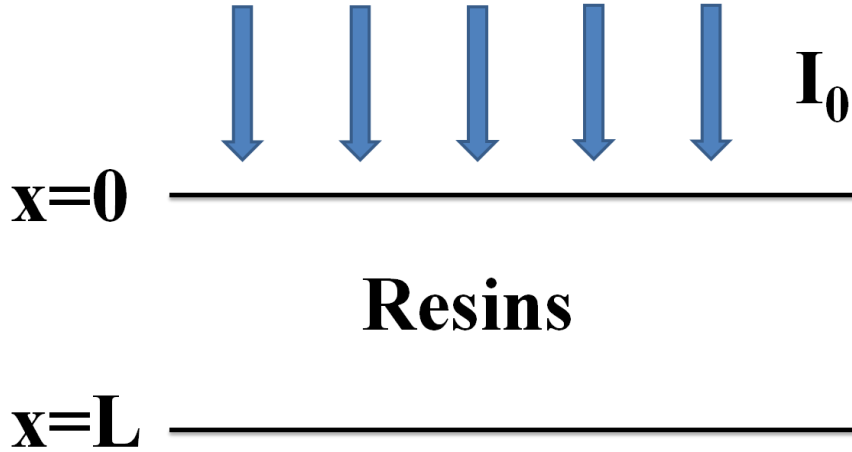


圖 3.1-1 光垂直打入厚度 L 的材料

假設在光化學反應中只有一種光起始劑 A 參與反應，則其濃度 C_A 變化數學式表示為：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\phi\alpha_A I(x,t)C_A(x,t) \quad (3.2)$$

其中 α_A 是起始劑 A 的吸收係數， ϕ 是起始劑 A 吸光後啟動反應的量子產率，結合 (3.1)、(3.2) 得

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\phi\alpha_A I_0 \exp[-\alpha_A \int_0^x C_A(x',t) dx'] C_A \quad (3.3)$$

假設在反應時，起始劑濃度是均勻分佈在材料上的，意即 $C_A(x,0) = C_{A,0}$ ，再令

$$\tau = \phi I_0 \alpha_A t, \quad z = \frac{x}{L}, \quad S = \frac{C_A}{C_{A,0}}, \quad \gamma = \alpha_A C_{A,0} L$$

代入(3.3)後得

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = -\exp\left[-\gamma \int_0^z S(z', \tau) dz'\right] S \quad (3.4)$$

初始條件為 $S(z, 0) = 1$ ，在 Wegscheider 的努力下得解：

$$S(z, \tau) = [1 - e^{-\gamma z} (1 - e^{-\tau})]^{-1} \quad (3.5)$$

接著把(3.5)改寫成

$$S(z, \bar{S}) = \frac{1 - e^{-\gamma \bar{S}}}{1 - e^{-\gamma \bar{S}} + e^{\gamma(1-\bar{S}-z)} - e^{-\gamma z}} \quad (3.6)$$

其中 $\bar{S}(\tau) = \int_0^1 S(z, \tau) dz$ ，可以畫出下圖。

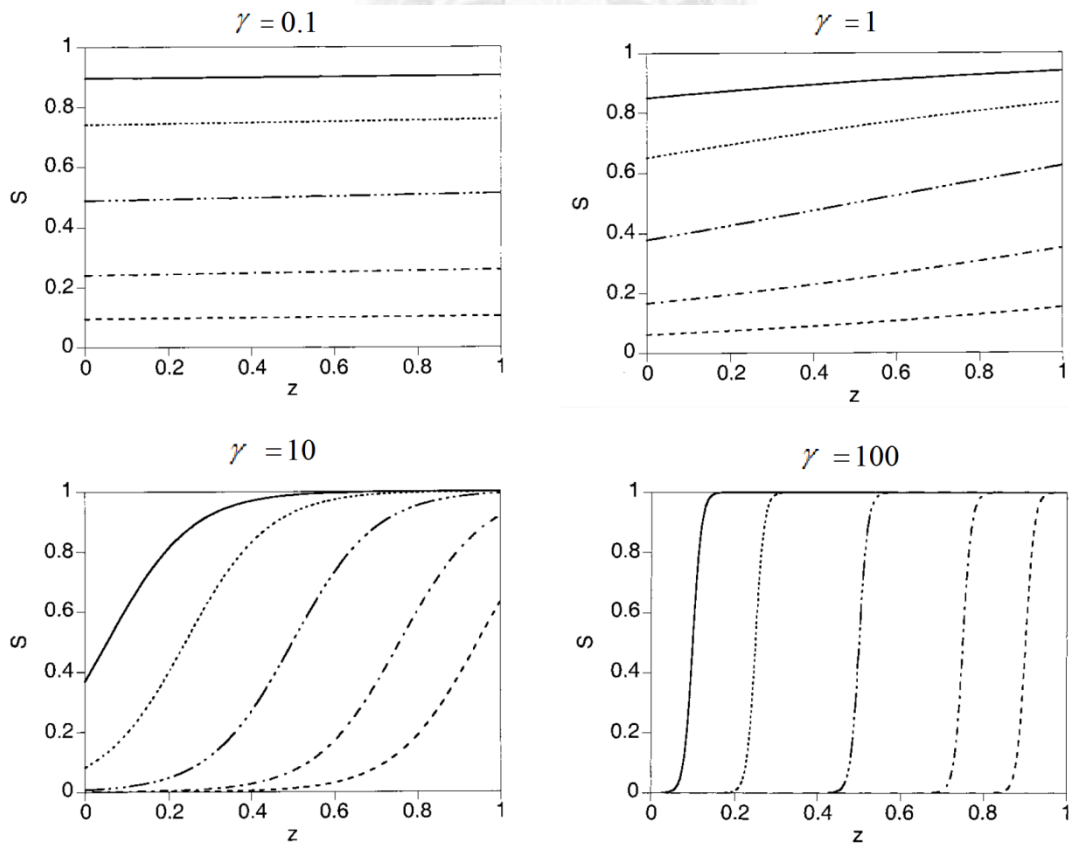
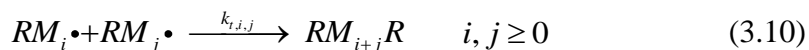


圖 3.1-2 在不同 γ 、 \bar{S} 下起始劑濃度變化[4]

本篇設計一個簡單模型後推導獲得起始劑濃度 C_A 隨時間空間變化情況，由圖(3.1 - 2)可知，當內部吸收 $\gamma = \alpha_A C_{A,0} L$ 很小時，也就是材料吸收率很小或是材料很薄或是起始劑初始濃度很低，起始劑濃度隨 z 變化較均勻，而在 γ 較大時，光打入材料後被吸收較嚴重，開始出現表層起始劑濃度變化劇烈，底層起始劑濃度變化緩和的不均勻性。

3.2 在光照高分子聚合層之單體分子轉換分佈不均勻性 (Nonuniformity of Monomers Conversion Distribution in Photopolymerized Layers) [5]

在前一篇論文中以照光後起始劑消耗的速率預測高分子材料固化速率，但起始劑受光照消耗並非高分子聚合之實際完整反應，本篇論文描述起始劑照光後形成自由基觸發單體鏈結成高分子聚合物，以單體分子轉換為高分子的程度預測高分子材料固化程度，較為準確，其中包括起始 (Initiation) (3.7) (3.8)、傳播 (Propagation) (3.9)、終止 (Termination) (3.10)。



這邊我們假設只有一種起始劑 A ，而且所有的光都被 A 吸收，吸光後每一個 A 分解成 f 個主要自由基 $R\cdot$ (3.7)，接著自由基會與單體分子 M 反應(3.8)，而且反應完還存在自由基 $RM\cdot$ ，會再與單體分子 M 反應聚合(3.9)，直到兩條高分子自由基鏈 $RM_i\cdot$ 碰上 $RM_j\cdot$ 結合使自由基 $R\cdot$ 消失形成不再反應的高分子聚合物 $RM_{i+j}R$ ，才會

終止反應。這邊我們假設終止反應只發生在兩條高分子自由基鏈結合(3.10)，不會有歧化反應(最終產物為 $RM_i + RM_j$)；而參數 f 指的是起始劑 A 照光分解成自由基 $R\cdot$ 誘發鏈聚合反應的機率，因為起始劑 A 照光後可能分解成 1 或 2 個自由基 $R\cdot$ ，或是自由基 $R\cdot$ 並未開始參與自由基鏈聚合反應(3.8)。

假設整個光照高分子聚合反應中沒有產生對流或擴散反應，我們可以得到動能方程式：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\phi\alpha_A I(x,t)C_A(x,t) \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial C_{R\cdot}}{\partial t} = f\phi\alpha_A I(x,t)C_A - k_p C_M C_{R\cdot} - 2k_{t,0,0} C_{R\cdot}^2 - \sum_{j=1}^{\infty} k_{t,0,j} C_{R\cdot} C_{RM_j\cdot} \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial C_{RM_i\cdot}}{\partial t} = k_p C_M [C_{RM_{i-1}\cdot} - C_{RM_i\cdot}] - C_{RM_i\cdot} \sum_{j=0, j \neq i} k_{t,i,j} C_{RM_j\cdot} - 2k_{t,i,i} C_{RM_i\cdot}^2 \quad i \geq 1 \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = -k_p C_M \sum_{j=0}^{\infty} C_{RM_j\cdot} \quad (3.14)$$

其中 α_A 是起始劑 A 的吸收係數， C_l 是第 l 種分子的莫爾濃度， $I(x,t)$ 指的是光照強度隨時間空間的分佈，假設反應速率 k_p 、 k_t ，吸收係數 α_A 均不隨溫度變化，接著我們假設一個厚度 L 的材料，光從 $z=0$ 正向入射，如圖 3.2-1，引入比爾定律：

$$I(x,t) = I_0 \exp[-\alpha_A \int_0^x C_A(x',t) dx'] \quad (3.15)$$

我們假設 $t=0$ 時，起始劑 A 和單體分子 M 的濃度是均勻分佈在基板上

$$C_A(x,0) = C_{A,0} \quad (3.16)$$

$$C_M(x, 0) = C_{M,0} \quad (3.17)$$

把(3.12)和(3.13)兩式相加並對所有濃度做一個穩態近似，相較於起始劑 A 受光照分解，及單體分子 M 轉換，自由基反應速率相當快，我們得知：

$$\sum_{j=0}^{\infty} C_{RM_j} = \sqrt{\frac{f\phi\alpha_A I(x,t)C_A}{k_t}} \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = -k_p \sqrt{\frac{f\phi\alpha_A I(x,t)C_A}{k_t}} C_M \quad (3.19)$$

令 $\tau = \phi I_0 \alpha_A t$ 、 $z = \frac{x}{L}$ 、 $S_l = \frac{C_l}{C_{l,0}}$ ($l = A, M$)、 $\gamma = \alpha_A C_{A,0} L$ 、 $\beta = k_p \sqrt{\frac{fC_{A,0}}{\phi\alpha_A I_0 k_t}}$ 代入(3.19)

可得

$$\frac{\partial S_M}{\partial \tau} = -\beta \frac{e^{(\tau-\gamma z)/2}}{1+e^{-\gamma z}(e^\tau-1)} S_M \quad (3.20)$$

搭配初始條件 $S_M(z, 0) = 1$ ，在 Wegscheider 的努力下解(3.20)得

$$S_M(z, \tau) = \exp\left\{-\frac{2\beta}{(1-e^{-\gamma z})^{1/2}} \arctan\left[\frac{(e^{\gamma z}-1)^{1/2}(e^{\tau/2}-1)}{e^{\gamma z}-1+e^{\tau/2}}\right]\right\} \quad (3.21)$$

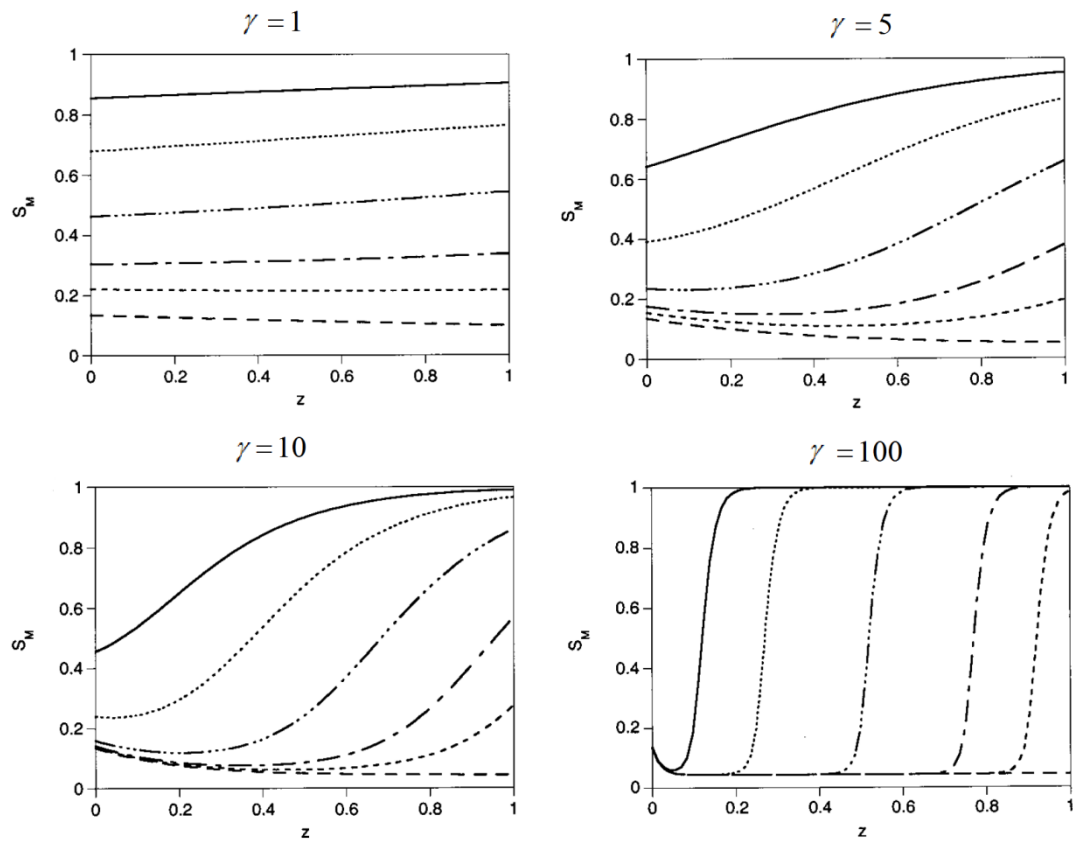


圖 3.2-1 $\beta=1$, 在不同 γ 、 \bar{S}_A 下單體分子濃度變化[5]

本篇設計一個簡單模型後推導獲得單體分子濃度 C_M 隨時間空間變化情況，由(3.21)可知，當內部吸收 γ 和動能參數 β 不為零時，出現表層單體分子 M 濃度變化劇烈，底層單體分子 M 濃度變化緩和的不均勻性。

第 4 章 設計光源使光照高分子材料均勻固化

4.1 光照聚合物的固化反應方程式

根據前面章節所描述的聚合物化學原理和方程式，可理解所有光照聚合物反應的動力學原理（Kinetics of Photopolymerization）幾乎都可以被描述成一組耦合的微分方程式系統，根據參考文獻[4-6]我們用六個耦合的式子來表示整個反應方程組：

$$\frac{\partial E}{\partial z} = -j \frac{1}{2k_0 n(r, z, t)} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) E(r, z, t) \quad \text{Cylindrical coordinate} \quad (4.1)$$

$$I(r, z, t) = \frac{n_R |E(r, z, t)|^2}{2\eta_0} \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial I(r, z, t)}{\partial z} = -\alpha(r, z, t) I(r, z, t) \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial C_A(r, z, t)}{\partial t} = -a I(r, z, t) C_A(r, z, t) \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial C_M(r, z, t)}{\partial t} = -k_p \sqrt{\frac{f \phi a I(r, z, t) C_A(r, z, t)}{k_t}} C_M(r, z, t) \quad (4.5)$$

$$\alpha(r, z, t) = 2.303 [(b_1 - b_2) C_A(r, z, t) + b_2 \cdot C_0] \quad (4.6)$$

$$a = \frac{b_1}{N_A h \nu} \quad (4.7)$$

$$n(r, z, t) = n_0 - j \frac{2.303 [(b_1 - b_2) C_A(r, z, t) + b_2 \cdot C_0]}{2} \cdot \frac{\lambda_0}{2\pi} \quad (4.8)$$

在這些式子裡， $E(r, z, t)$ 為隨時間緩慢變化的複數電場波包， $I(r, z, t)$ 為入射光的光場強度分佈， C_A 為使聚合物開始產生反應的起始劑 (Initiator) 濃度， C_M 是聚合前單體分子 (Monomer) 的初始濃度； $\alpha(r, z, t)$ 是膠質單體與膠質聚合物兩者的混合物隨著時間和空間變化而不斷改變的吸收係數； b_1 和 b_2 分別是起始劑在吸光前和吸光後的莫耳光消係數，與光照波長相關，如下圖 4.1-2 所示，在特定波段和起始劑種類，起始劑吸光後會裂解成帶自由基分子的較透光物質，意即 b_1 大於 b_2 ； $n(r, z, t)$ 定義為膠質單體與膠質聚合物兩者的混合物在空間中的複數折射率，會隨著時間和空間而變化，也就是 $n(r, z, t) = n_R - jn_I$ ， n_R 和 n_I 都是會隨著時間空間改變的變數； $\eta_0 = (\mu_0 / \epsilon_0)^{1/2} = 376.7 \Omega$ 為在自由空間中的特徵阻抗； k_p 是固化反應的傳播速率常數， k_t 是固化反應的終止速率常數， f 是一單位起始劑吸光後產生二單位自由基激發反應的機率， ϕ 是光照啟動反應的量子產率， N_A 是亞佛加厥常數 ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)， h 是普朗克常數 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)， ν 是入射光的頻率。

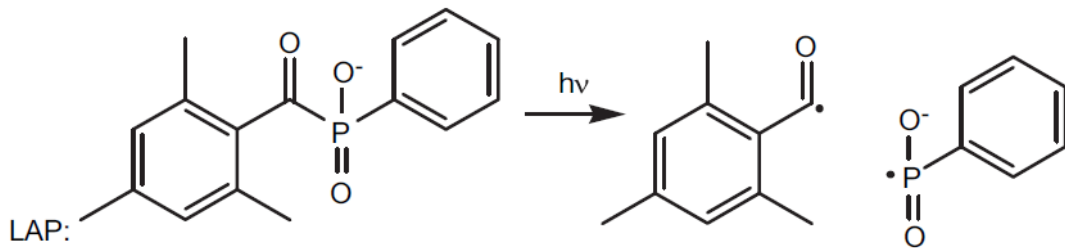


圖 4.1-1 起始劑 LAP 吸光後裂解成自由基分子[2]

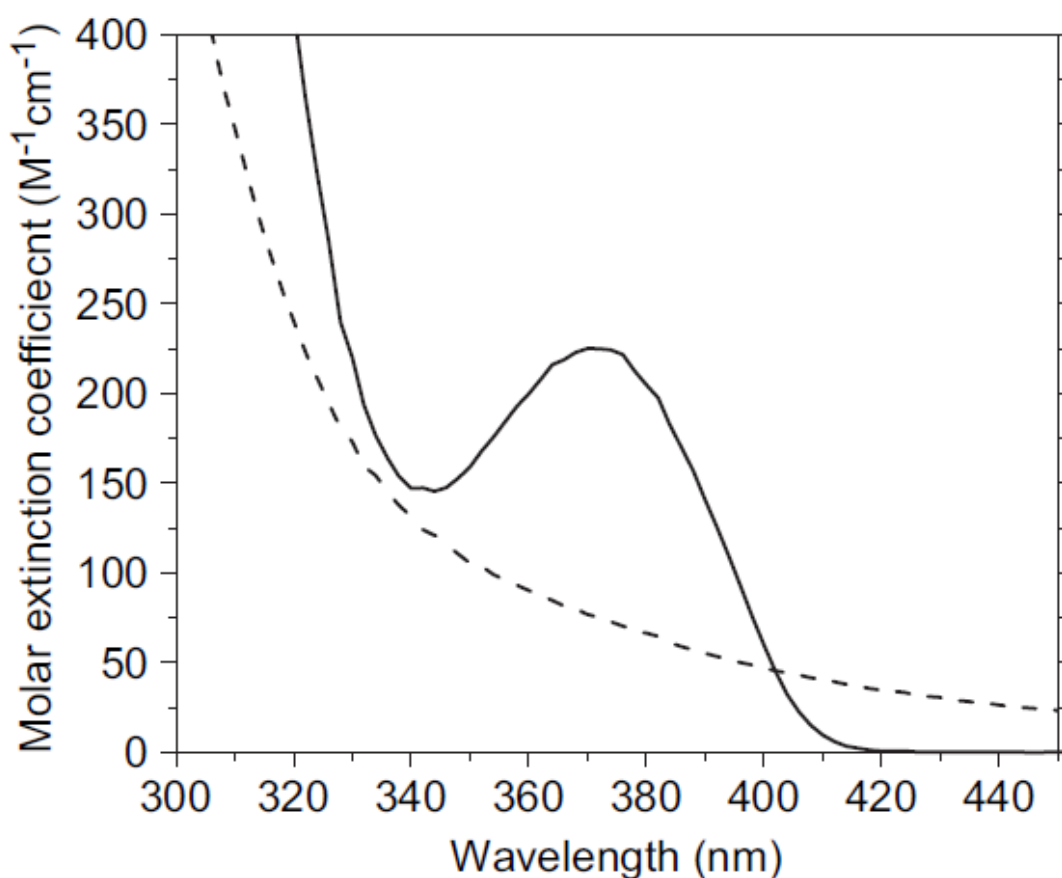


圖 4.1-2 起始劑 LAP 吸光前(實線)與吸光後(虛線)的莫耳光消係數變化[2]

在這裡的(4.1)為處理 BPM 時常常為用到的方程式，是一個經過近軸假設的霍姆赫茲方程式 (Helmholtz Equation)，而(4.3)是由(4.1-4.2)微分而來的，表示了光場在 z 軸的微分方程式，在此我們把材料吸收率的變化併入折射率虛部 n_i 做計算，得到(4.8)；(4.3-4.7)是一組利用了光照聚合物的動力學原理的耦合微分方程式，可一直計算下去直到聚合物內的起始劑被消耗殆盡或是無法再反應下去為止，(4.4)跟(4.5)是在描述光照聚合物在固化反應中起始劑 C_A 的濃度變化以及聚合物真正濃度 C_M 對時間的微分方程式；在一剛開始 $t=0$ 時的情況 $C_A(r, z, 0) = C_0$ 並且 $\alpha(r, z, 0) = 2.303b_1C_0$ ，而當這些參數都確定了之後，我們就可以將高斯光束某一截面在 $t=0$ 的電場值代入 BPM 中計算，求得在每一個精密位置上的解再化為矩陣解，將電場值代入聚合物的反應方程內欲求出最後的起始劑濃度及單體分子濃度分佈解。

詳細流程如下：

a) 先把(4.4 – 4.5)轉成差分方程式以利程式的撰寫，得到如下：

$$C_A(r, z, t+1) = C_A(r, z, t) - aI(r, z, t)C_A(r, z, t)\Delta t \quad (4.9)$$

$$C_M(r, z, t+1) = C_M(r, z, t) - k_p \sqrt{\frac{f\phi aI(r, z, t)C_A(r, z, t)}{k_t}} C_M(r, z, t)\Delta t \quad (4.10)$$

b) 將特定入射光的電場方程式(在此篇論文內是以高斯光束某一截面)代入(4.1)的

BPM 計算中，材料折射率 $n(r, z, t=0) = n_0 - j \frac{2.303b_1 C_0}{2} \cdot \frac{\lambda_0}{2\pi}$ ，求得欲計算範圍

內($L=0.5\text{ cm}$ ， $R=0.4\text{ cm}$)切成格子點後每一點的電場值，得到 $E(r, z, t=0)$ 。

c) 再把 $E(r, z, t=0)$ 每一點的電場值代入(4.2)中，算出實際的光強度，得到 $I(r, z, t=0)$ 。

d) 算出光強度後，將 $I(r, z, t=0)$ 和 $C_A(r, z, t=0) = C_0$ 代入(4.9)的光照聚合物耦合微分方程式算出起始劑濃度 C_A 隨時間改變的變化量並算出下一時間的起始劑濃度，得到 $C_A(r, z, t=1)$ 。

e) 將 $I(r, z, t=0)$ 和 $C_A(r, z, t=0) = C_0$ 和 $C_M(r, z, t=0) = C_{M0}$ 代入(4.10)的光照聚合物耦合微分方程式算出單體分子濃度 C_M 隨時間改變的變化量並算出下一時間的單體分子濃度，得到 $C_M(r, z, t=1)$ 。

f) 利用 $C_A(r, z, t=1)$ 代入(4.9)計算光照一單位時間後材料轉變後的折射率，得到 $n(r, z, t=1)$ 。

g) 以新的材料折射率 $n(r, z, t=1)$ 重複 b)、c)、d)、e)、f)，疊代方式重複直到 $t=t_d$ (t_d 為光照秒數)。

h) 畫出 $C_M(r, z, t=t_d)$ 分佈圖來分析設計結果。

4.2 用聚焦光源固定照射高分子材料，分析其與平面光照射的固化情況

在上一節我們描述光入射高分子材料後，光被起始劑吸收裂解成自由基觸發單體分子進行鏈結、傳播，直到終止反應形成高分子聚合物，整個過程的動力學方程式，並詳細說明整個模擬計算流程，使用 C++來進行實作。以下是我們的模擬架構圖：

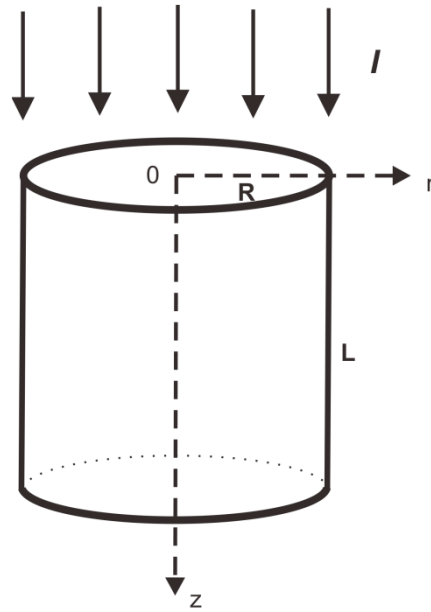


圖 4.2-1 光 I 從上方打進長 L 半徑 R 高分子材料圓柱示意圖

實驗參數如下： $b_1 = 0.4 (\text{mM} \cdot \text{cm})^{-1}$ ， $b_2 = 0.075 (\text{mM} \cdot \text{cm})^{-1}$ ， $a = 1.237 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{mW} \cdot \text{s}$ (Photopolymerization Coefficient)， $C_0 = 4.0 \text{ mM}$ (初始的起始劑濃度)， $C_{M0} = 2200 \text{ mM}$ (初始的單體分子濃度)，初始光強度 $I_0 = 20 \text{ mW/cm}^2$ ， $f = 2$ (一開始照光之後原單體會分裂成兩個自由基)， $\phi = 1$ (啟動反應的量子產率)， $k_p = 7.96 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (固化反應的傳播速率常數)， $k_t = 8.25 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (固化反應的終止速率常數)。下表列出一些常見高分子材料的 k_p 及 k_t ，我們選擇一個接近的值來進行理論模擬。

表 4.2-1 常見高分子材料的的 k_p 及 k_t 值

	$k_p \times 10^{-3}$	$k_t \times 10^{-7}$
Vinyl chloride(50°C)	11	210
Vinyl acetate	2.3	2.9
Acrylonitrile	1.96	7.8
Methyl acrylate	2.09	0.95
Methyl methacrylate	0.515	2.55
2-Vinylpyridine	0.186	3.3
Styrene	0.165	6
Ethylene	0.242	54

我們先以平面光照折射率為 n_2 的高分子材料，將起始劑濃度 $C_A(r, z)$ 和單體分子濃度 $C_M(r, z)$ 各個時間點的數值算出來後，畫出 $I(r, z)$ 、 $C_A(r, z)$ 、 $C_M(r, z)$ 在 1、5、10、20 s 時的等高線圖。

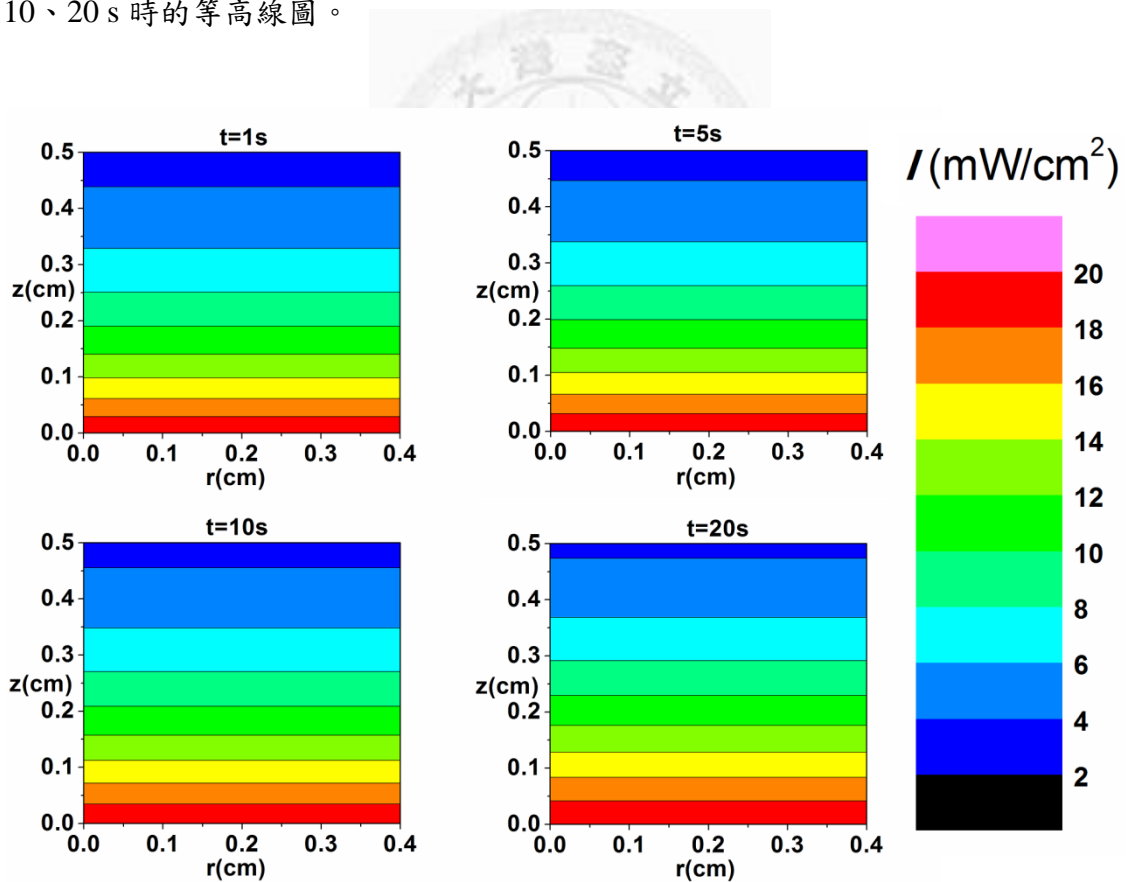


圖 4.2-2 平面光 $I(r, z)$ 在 $t = 1、5、10、20$ s 的等高線圖

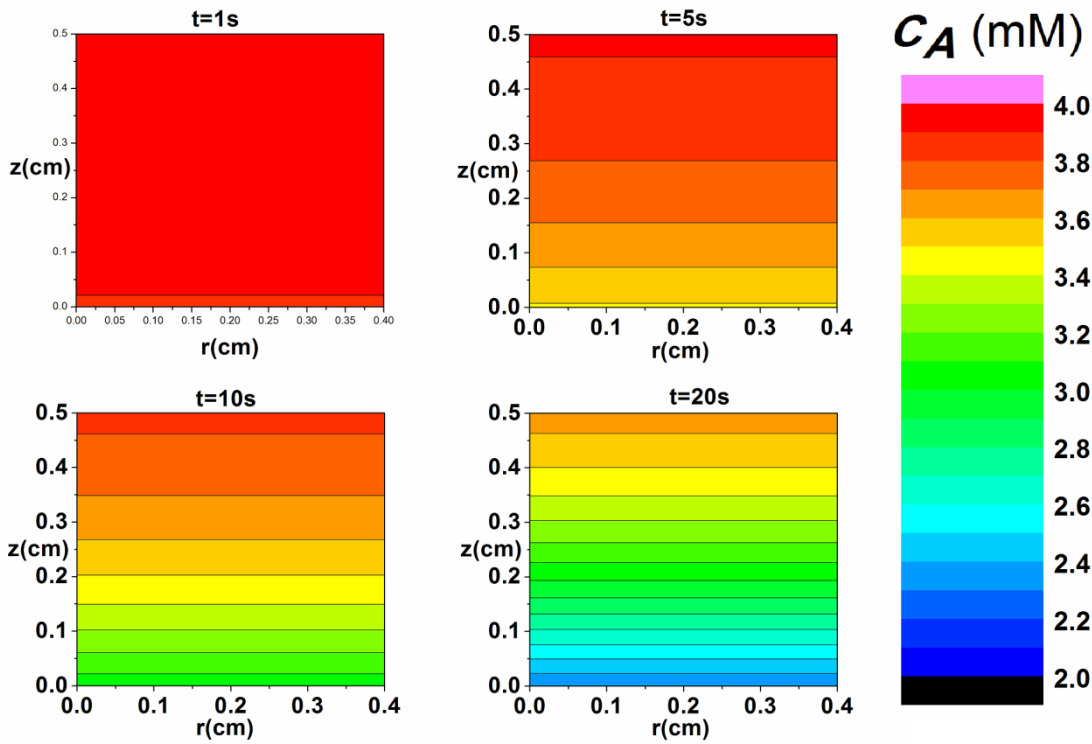


圖 4.2-3 平面光 $C_A(r, z)$ 在 $t=1$ 、 5 、 10 、 20 s 的等高線圖

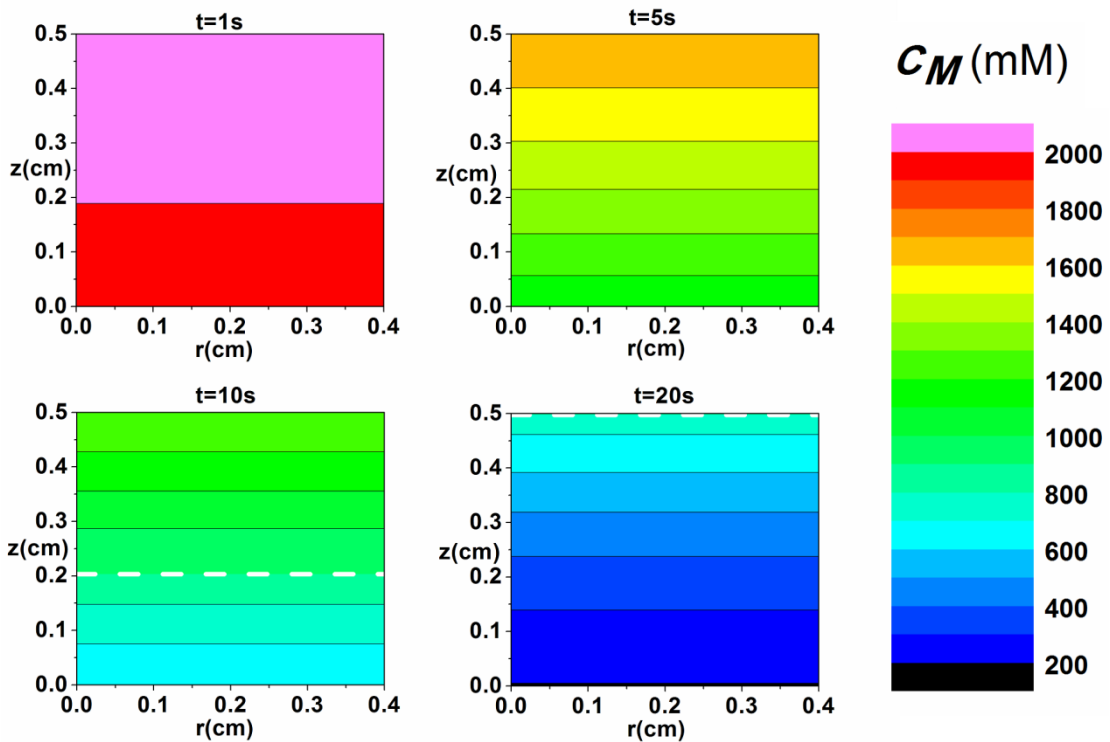


圖 4.2-4 平面光 $C_M(r, z)$ 在 $t=1$ 、 5 、 10 、 20 s 的等高線圖

由圖(4.2-1 – 4.2-4)可知，平面光照射下 I 由表面 ($z=0$) 向底層 ($z=0.5$ cm)

遞減，因此 C_A 和 C_M 隨著時間呈現表面 ($z=0$) 下降幅度大，底層 ($z=0.5\text{ cm}$) 下降幅度小，也就是說材料在表面 ($z=0$) 固化較快，底層 ($z=0.5\text{ cm}$) 固化較慢；一般來說，當單體分子濃度 C_M 下降至初始濃度的 $X\%$ 以下(通常 $X \leq 50$)，稱為固化完成[5]，這邊我們假設 $X = 40$ ，意即單體分子濃度 C_M 下降至初始濃度的 40% 以下，定義為高分子材料固化，以圖(4.2-4)來看圖中白色虛線是固化邊界，在光照 $1、5\text{ s}$ 的時候全範圍都還沒有固化，在光照 10 s 時已有局部固化，從表面 ($z=0$) 到淺層 ($z=0.2\text{ cm}$) 均已經固化，光繼續照射至 20 s 時全範圍均已固化完成，整個固化過程呈現隨時間從表面向底層固化，固化情況非常不均勻。接著我們使用高斯光束從腰寬 (Beam Waist) 發出的光當作光源， $w_0 = 0.1\text{ cm}$ ，雷射波長 $\lambda_0 = 405\text{ nm}$ ，高斯複數光束參數 $q = j775.702$ ，其餘參數不變，將起始劑濃度 $C_A(r, z)$ 和單體分子濃度 $C_M(r, z)$ 各個時間點的數值算出來後，畫出 $I(r, z)$ 、 $C_A(r, z)$ 、 $C_M(r, z)$ 在 $1、5、10、20\text{ s}$ 時的等高線圖。

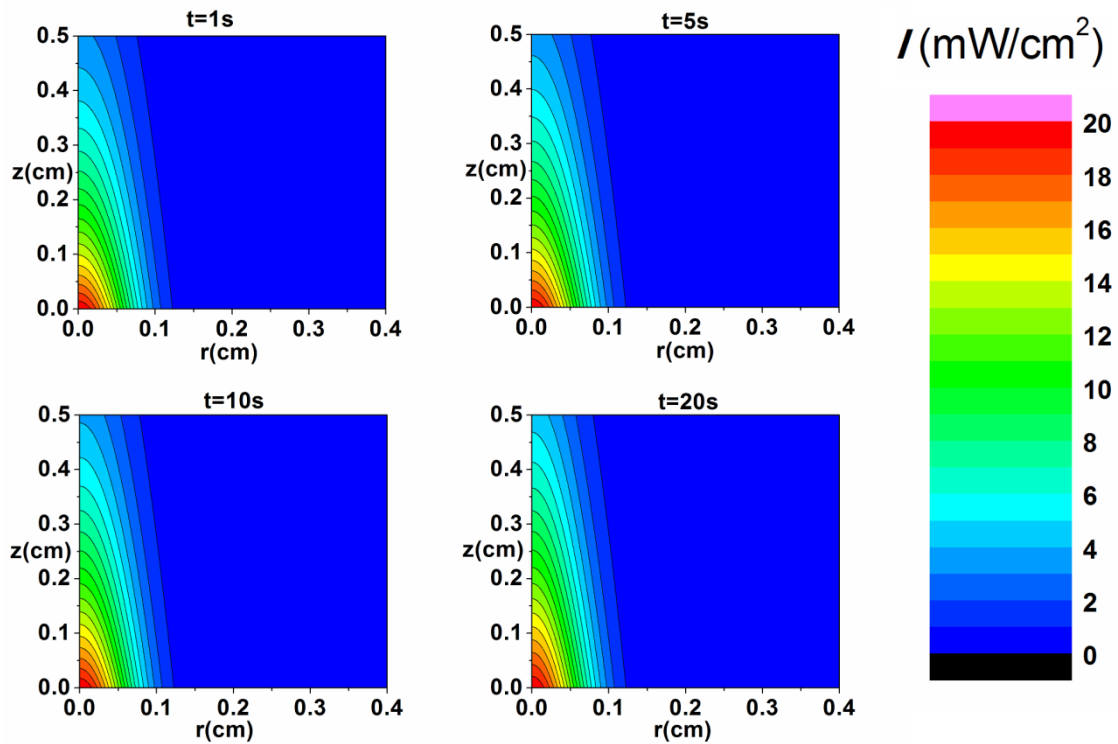


圖 4.2-5 高斯光束 (腰寬) 作光源 $I(r, z)$ 在 $t = 1、5、10、20\text{ s}$ 的等高線圖

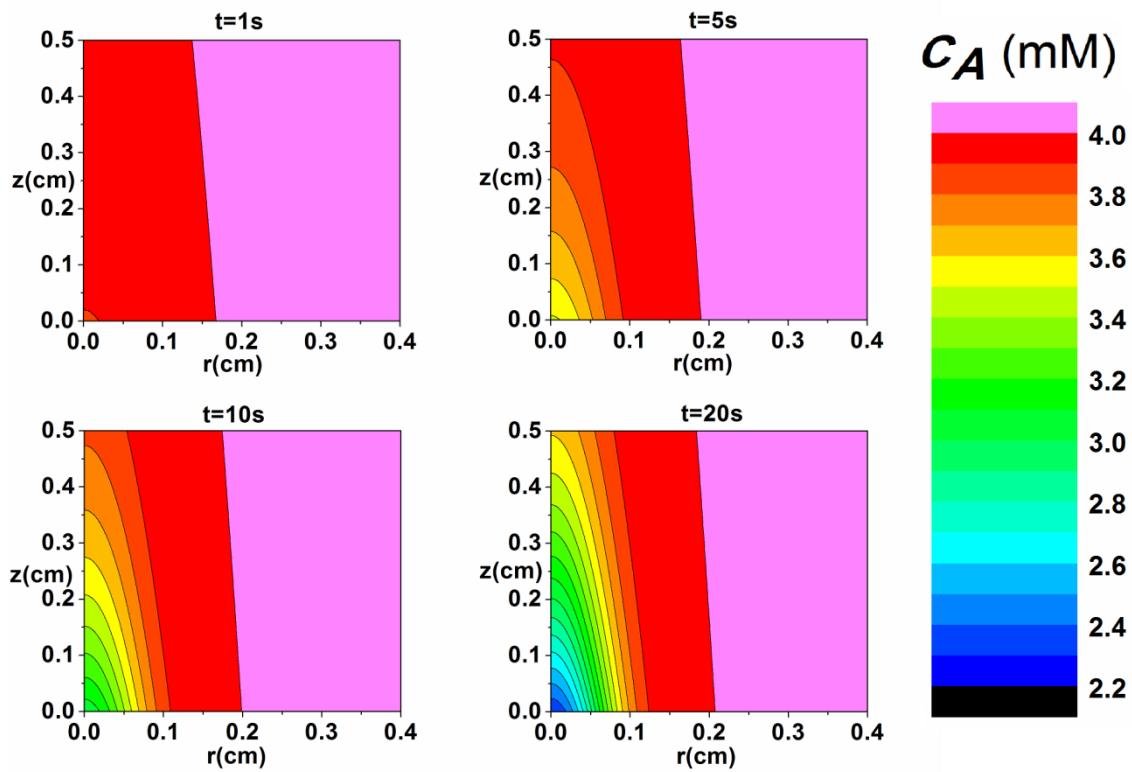


圖 4.2-6 高斯光束（腰寬）作光源 $C_A(r, z)$ 在 $t=1$ 、 5 、 10 、 20 s 的等高線圖

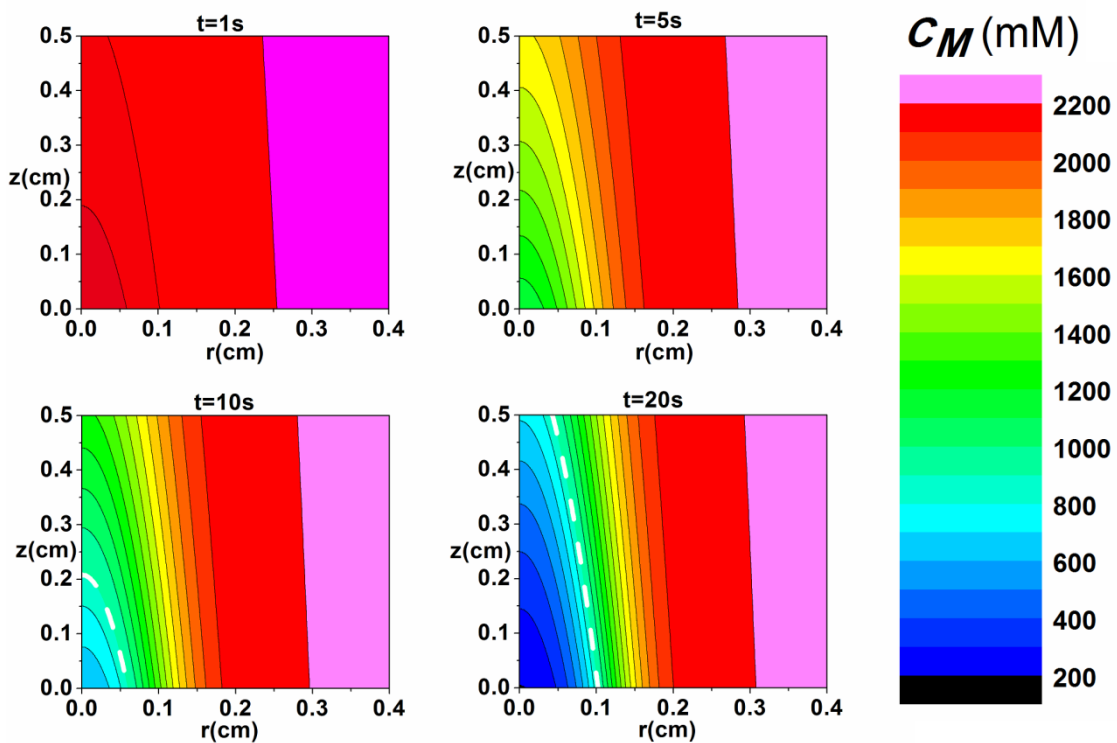


圖 4.2-7 高斯光束（腰寬）作光源 $C_M(r, z)$ 在 $t=1$ 、 5 、 10 、 20 s 的等高線圖

由圖(4.2-5 – 4.2-7)可知，以高斯光束（腰寬）作光源照射下 I 從表面 ($z=0$)

向底層 ($z=0.5\text{ cm}$) 遞減，從圓柱中心 ($r=0$) 向圓柱外 ($r=0.4\text{ cm}$) 遞減，因此 C_A 和 C_M 隨著時間呈現表面 ($z=0$) 下降幅度大，底層 ($z=0.5\text{ cm}$) 下降幅度小，圓柱中心 ($r=0$) 下降幅度大，圓柱外 ($r=0.4\text{ cm}$) 下降幅度小，也就是說材料在表面 ($z=0$) 固化較快，底層 ($z=0.5\text{ cm}$) 固化較慢，圓柱中心 ($r=0$) 固化較快，圓柱外 ($r=0.4\text{ cm}$) 固化較慢；以圖(4.2-7)來看圖中白色虛線是固化邊界，光照 1、5 s 全範圍均還沒有固化，繼續光照至 10、20 s 時，開始從表面中心向底層及向外固化，整個固化過程隨時間呈現子彈型固化，比起平面光來說沿 z 方向固化較為均勻。接著改成設計過的聚焦光源入射材料，使用高斯光束作入射光源： $w_0=0.107\times 10^{-3}\text{ cm}$ ，波前曲率半徑 $R=-0.83\text{ cm}$ ，雷射波長 $\lambda_0=405\text{ nm}$ ，高斯複數光束參數 $q=-0.83+j8.881\times 10^{-4}$ ，其餘參數不變，將起始劑濃度 $C_A(r,z)$ 和單體分子濃度 $C_M(r,z)$ 各個時間點的數值算出來後，畫出 $I(r,z)$ 、 $C_A(r,z)$ 、 $C_M(r,z)$ 在 1、5、10、20 s 時的等高線圖。

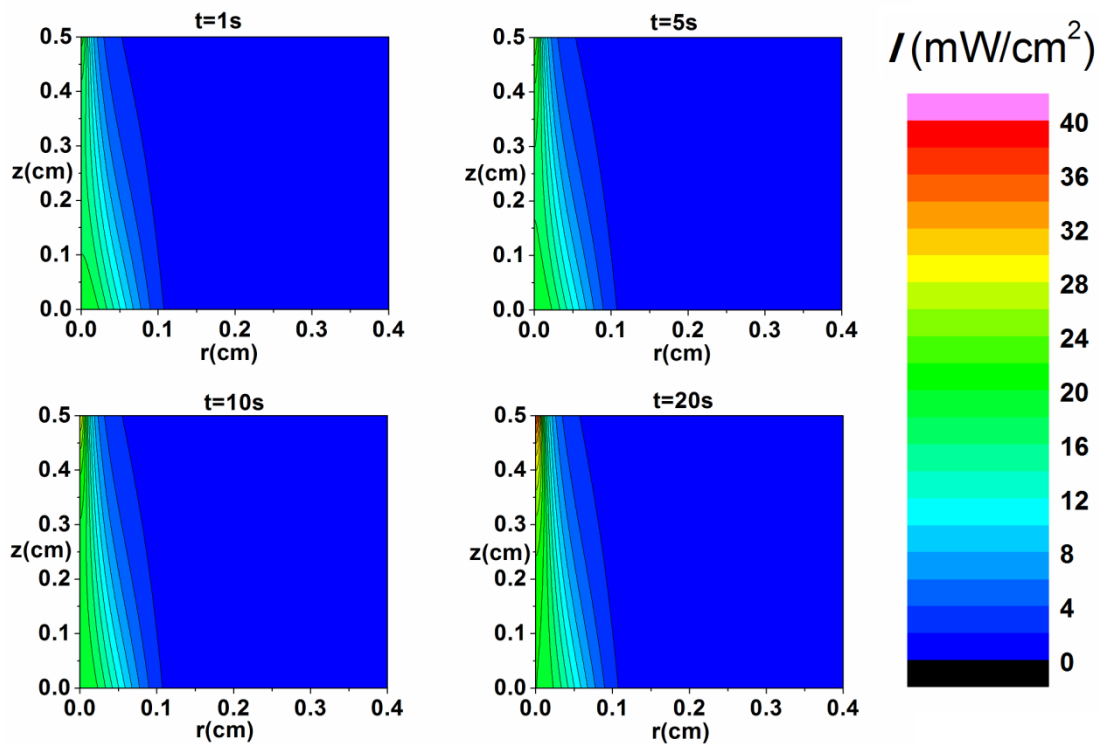


圖 4.2-8 聚焦高斯光束作光源 $I(r,z)$ 在 $t=1、5、10、20\text{ s}$ 的等高線圖

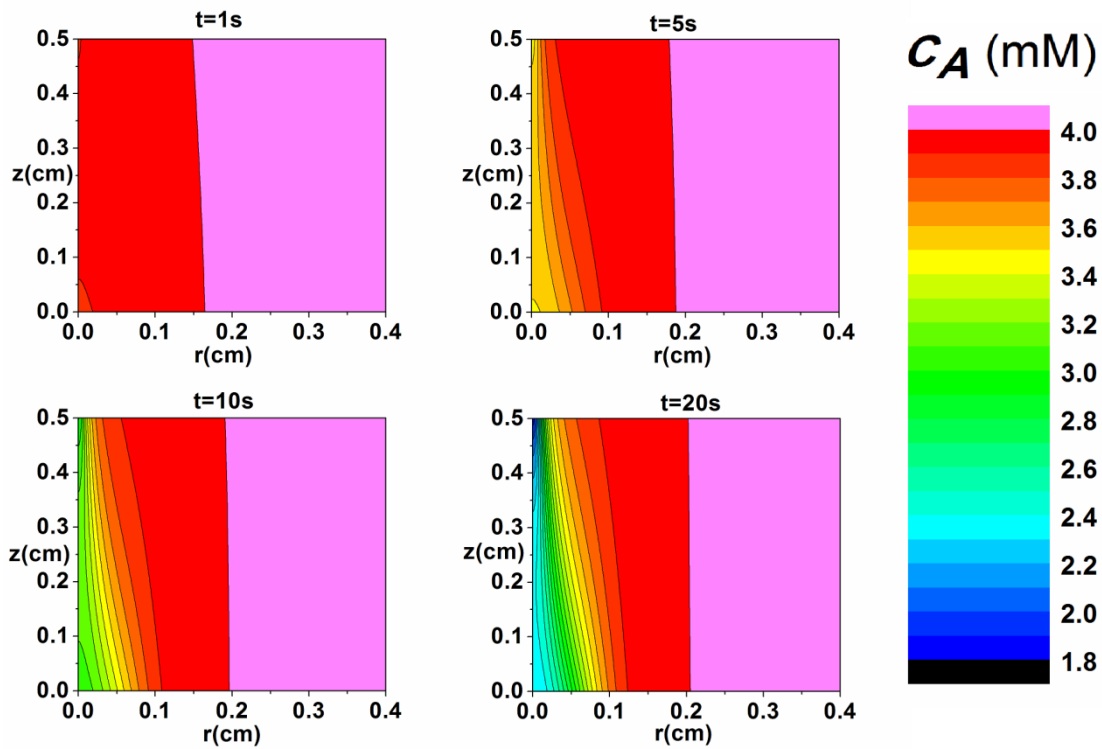


圖 4.2-9 聚焦高斯光束作光源 $C_A(r, z)$ 在 $t=1$ 、 5 、 10 、 20 s 的等高線圖

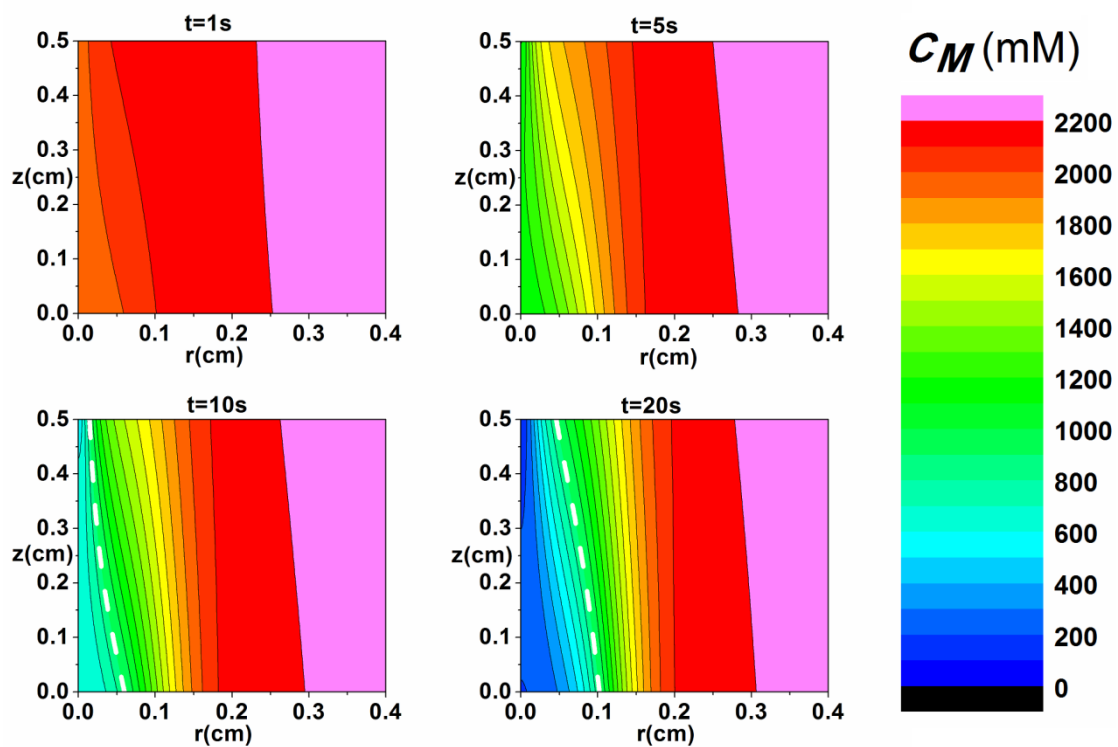


圖 4.2-10 聚焦高斯光束作光源 $C_M(r, z)$ 在 $t=1$ 、 5 、 10 、 20 s 的等高線圖

由圖(4.2-8 - 4.2-10)可知，以設計過的聚焦高斯光束作光源照射下 I 從圓柱中心

($r=0$)向圓柱外($r=0.4\text{ cm}$)遞減,因此 C_A 和 C_M 隨著時間呈現圓柱中心($r=0$)下降幅度大,圓柱外($r=0.4\text{ cm}$)下降幅度小,也就是說材料在圓柱中心($r=0$)固化較快,圓柱外($r=0.4\text{ cm}$)固化較慢;以圖(4.2-10)來看圖中白色虛線是固化邊界,光照1、5 s全範圍均還沒有固化,繼續光照至10、20 s時,開始從圓柱中心向外固化,整個固化過程隨時間呈現接近垂直固化曲線,也就是說材料在表面($z=0$)和底層($z=0.5\text{ cm}$)固化速度較接近,達到沿 z 方向均勻固化的效果。

下圖可以清楚看出平面光源、高斯光源(腰寬)、設計後聚焦高斯光源的固化邊界(斜線處為已固化, $40\%C_{M0} = 880\text{ (mM)}$)。

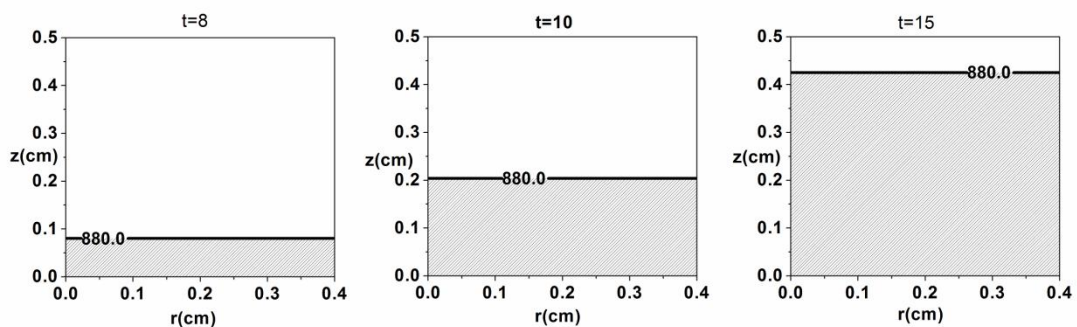


圖 4.2-11 平面光源 $C_M(r, z)$ 在 $t = 8、10、15\text{ s}$ 的固化邊界圖

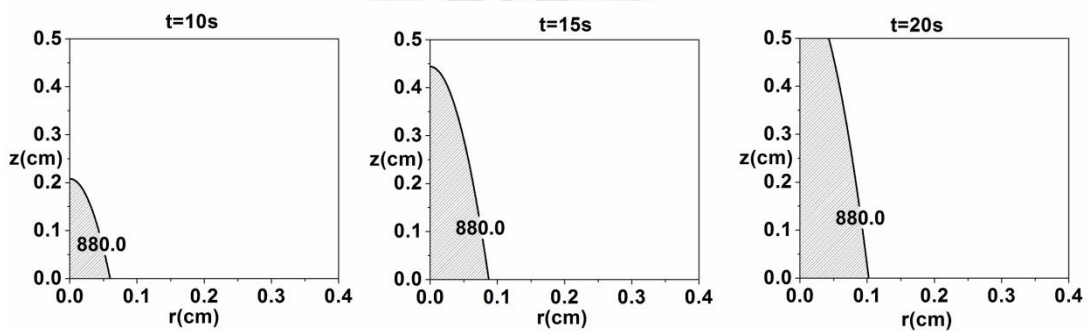


圖 4.2-12 高斯光束(腰寬)光源 $C_M(r, z)$ 在 $t = 10、15、20\text{ s}$ 的固化邊界圖

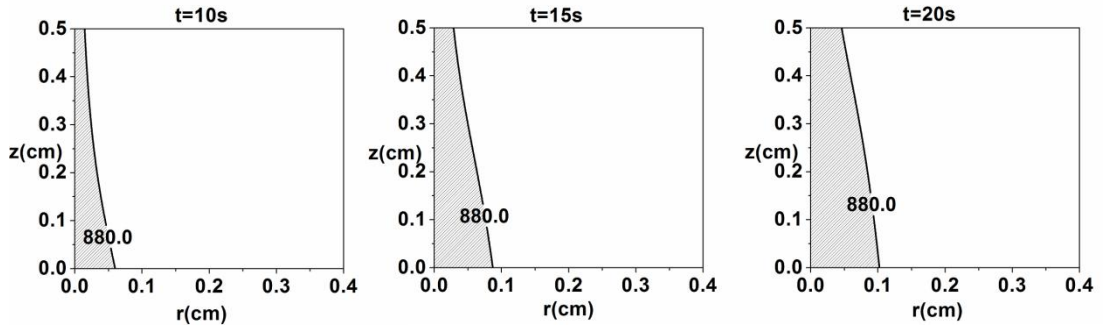


圖 4.2-13 聚焦高斯光束做光源 $C_M(r, z)$ 在 $t =$ 的 10、15、20 s 的固化邊界圖

由圖(4.2-11–4.2-13)可知，平面光源從表面 ($z=0$) 開始固化，在 z 方向非常不均勻，而設計後的聚焦高斯光源從圓柱中心 ($r=0$) 向外圍 ($r=0.4$ cm) 固化，在 z 方向呈現均勻固化。

4.3 入射聚焦光源使高分子材料均勻固化之高斯光束設計方法

在上一節中我們模擬比較平面光、高斯光源（腰寬）、聚焦高斯光源三種照射高分子材料固化的情形，發現聚焦高斯光照下，材料在 z 方向固化均勻很多，本節我們將討論如何設計聚焦高斯光源，找出適合的高斯光源參數。

首先我們先選擇高分子材料，在決定材料後我們可以得到實驗參數如下：

$$b_1 = 0.4 (\text{mM} \cdot \text{cm})^{-1}, \quad b_2 = 0.075 (\text{mM} \cdot \text{cm})^{-1}, \quad a = 1.354 \times 10^{-3} \text{ cm/mW} \cdot \text{s}$$

(Photopolymerization Coefficient), $C_0 = 4.0$ mM (初始的起始劑濃度)，

$C_{M0} = 2200$ mM (初始的單體分子濃度)，初始光強度 $I_0 = 20$ mW/cm²，

$k_p = 7.96 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (固化反應的傳播速率常數)， $f = 2$ (一開始照光之後原單體

會分裂成兩個自由基)， $\phi = 1$ (啟動反應的量子產率)， $k_t = 8.25 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (固化反應的終止速率常數)。以下為設計流程：

a) 我們先推導出高斯光束的光照強度公式及光照進高分子材料的光場強度：

$$\text{Gaussian}(z_k) = \frac{n_R}{2\eta_0} E_0^2 \frac{w_0^2}{w(z_k)^2} \exp\left(-2 \frac{r^2}{w(z_k)^2}\right) \quad (4.11)$$

$$I(z) = \text{Gaussian}(z_k + z)e^{-\alpha \cdot z} \quad (4.12)$$

- b) 為了在 z 方向均勻固化，必須光照強度表面和底層一致，我們令初始圓柱中心光照強度相同，意即在 $t=0, r=0$ 時 $I(z=0) = I(z=L)$ ；我們把 $r=0$ 、 $L=0.5 \text{ cm}$ 、 $\alpha = 2.303b_1C_0$ 代入(4.11)、(4.12)得到：

$$I(0) = \frac{n_R}{2\eta_0} E_0^2 \frac{w_0^2}{w(z_k)^2} \quad (4.13)$$

$$I(0.5) = \frac{n_R}{2\eta_0} E_0^2 \frac{w_0^2}{w(z_k + 0.5)^2} e^{-2.303 \times 0.4 \times 4.0 \times 0.5} \quad (4.14)$$

- c) 為了高斯光束電場一致性方便比較，我們令 $w(z_k) = 0.1 \text{ cm}$ ，以及 $I(0) = I(0.5)$ ，我們的到一組二元二次聯立方程式：

$$w(z_k) = 0.1 \quad (4.15)$$

$$\frac{w_0^2}{w(z_k)^2} = \frac{w_0^2}{w(z_k + 0.5)^2} e^{-2.303 \times 0.4 \times 4.0 \times 0.5} \quad (4.16)$$

- d) 解(4.15 – 4.16)得到四組解，我們選擇造成高斯光束為聚焦的那組解（條件 $w_0 > 0, z_k < -0.5 \text{ cm}$ ），所以求得 $w_0 = 0.107 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 、 $z_k = -0.83 \text{ cm}$ 。

我們假設單體分子濃度 C_M 下降為初始濃度的 40%，意即 $0.4C_{M0}$ ，定義為高分子材料固化門檻值，單體分子濃度低於門檻值即為固化完成，用剛剛設計的 $w_0 = 0.107 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 、 $z_k = -0.83 \text{ cm}$ 之高斯光束為入射光源，其餘參數同上節，畫出 7、7.3、7.5、7.7、8、10 s 固化邊界圖（斜線處為已固化， $40\%C_{M0} = 880 \text{ (mM)}$ ），由圖(4.3-1)看出沿著 z 方向均勻固化，符合設計結果。

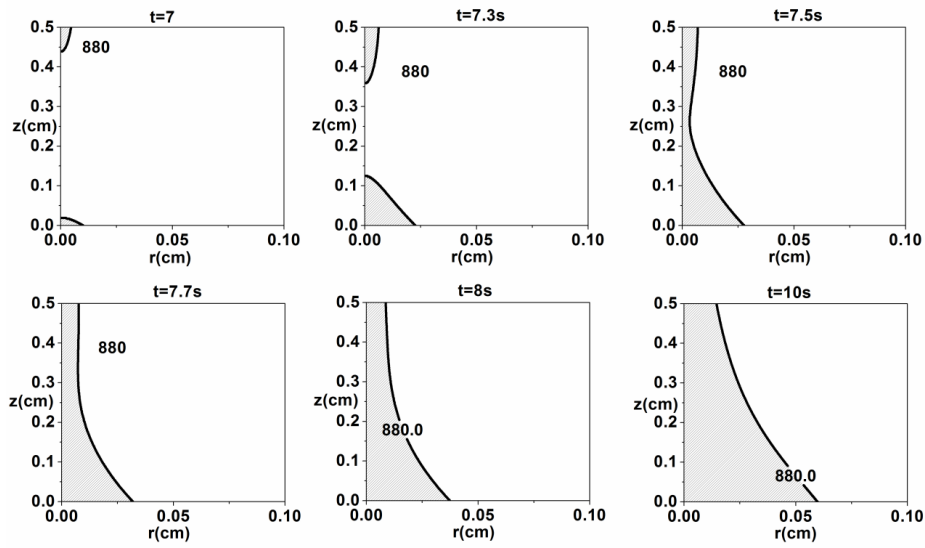


圖 4.3-1 適度聚焦高斯光束做光源 $C_M(r, z)$ 在 $t = 7$ 、 7.3 、 7.5 、 7.7 、 8 、 10 s 的固化邊界圖

接著，我們令 $b_1' = 0.6 \text{ (mM} \cdot \text{cm)}^{-1}$ ，其餘參數不變，按照剛剛的設計流程，設計出過度聚焦的高斯光束作為光源，意即當 $b_1 = 0.4 \text{ (mM} \cdot \text{cm)}^{-1}$ 時 $I(z=0) < I(z=L)$ ，得到 $w_0 = 0.8602 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 、 $z_k = -0.667 \text{ cm}$ ，以此高斯光源作為入射光，其餘參數同上節，畫出 5、6、7、7.1、7.5、8 s 的固化邊界圖，由圖(4.3-2)看出在選擇聚焦更為劇烈的高斯光束作為光源，可以使高分子材料從底層 ($z = 0.5 \text{ cm}$) 開始固化。

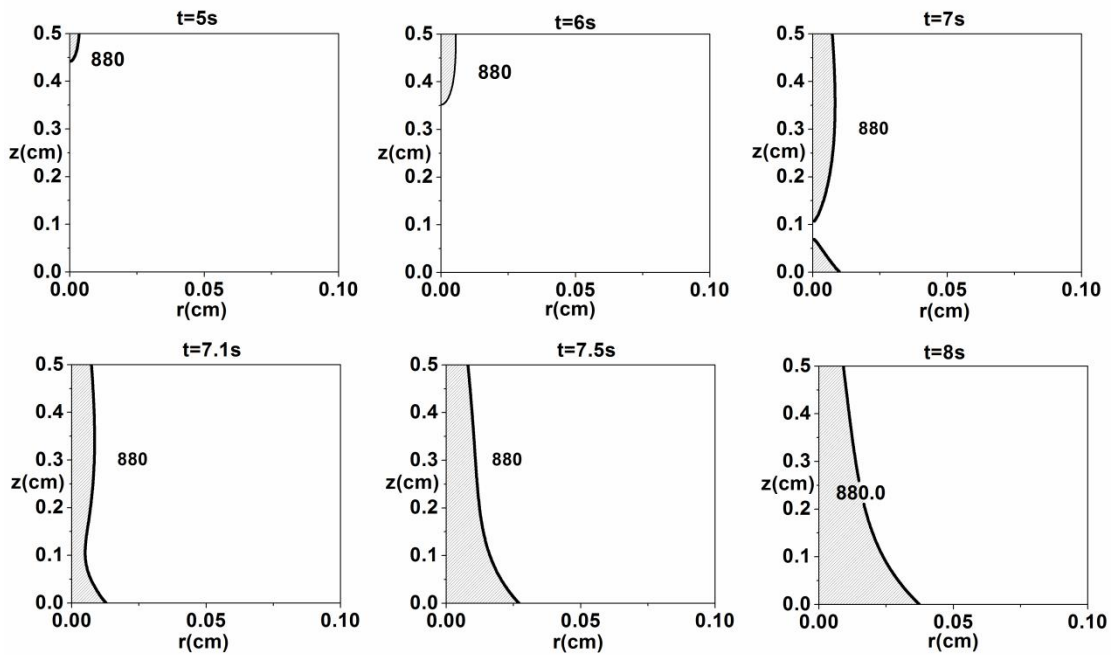


圖 4.3-2 過度聚焦高斯光束做光源 $C_M(r, z)$ 在 $t=5$ 、 6 、 7 、 7.1 、 7.5 、 8 s 的固化邊界圖

透過上述設計方法，我們可以控制在接近圓柱中心處 ($r \cong 0$) 高分子材料固化的情形，無論是要從表面 ($z=0$) 先固化或是底層 ($z=0.5$ cm) 先固化都可以。接著我們嘗試五種不同光源入射高分子材料，第一種是平面光源，在入射平面光強度為均勻分佈，沿著 z 方向直線前進；第二種是從腰寬發出的高斯光束，在入射平面光強度為高斯分佈，沿著 z 方向發散；第三種是聚焦不足的高斯光束，在入射平面光強度為高斯分佈，沿著 z 方向朝中心聚焦，但聚焦效果不足以彌補光被材料吸收造成的衰減，意即初始 $I(0) > I(0.5)$ ；第四種是適度聚焦的高斯光束，在入射平面光強度為高斯分佈，沿著 z 方向朝中心聚焦，聚焦效果恰好彌補光被材料吸收造成的衰減，意即初始 $I(0) = I(0.5)$ ；第五種是過度聚焦的高斯光束，在入射平面光強度為高斯分佈，沿著 z 方向朝中心聚焦，但聚焦效果超過光被材料吸收造成的衰減，意即初始 $I(0) < I(0.5)$ ，如圖(4.3-3)；下圖(4.3-4)為五種光源在圓柱中心 ($r=0$) 單體分子濃度 C_M 隨 z 方向變化情形，我們可以清楚看出平面光和高斯光束(腰寬)都是表面下降快，底層下降慢，固化從表面向底層發生；而聚焦不足的光源也是表面下降快，底層下降慢，相較前兩者趨勢比較緩和，但固化還是從表面向底層

發生；而聚焦適當的光源則是幾乎表面和底層下降速度一致，固化從表面、底層開始向中間發生；而聚焦過度的光源則是表面下降慢，底層下降快，固化從底層開始向表面發生。

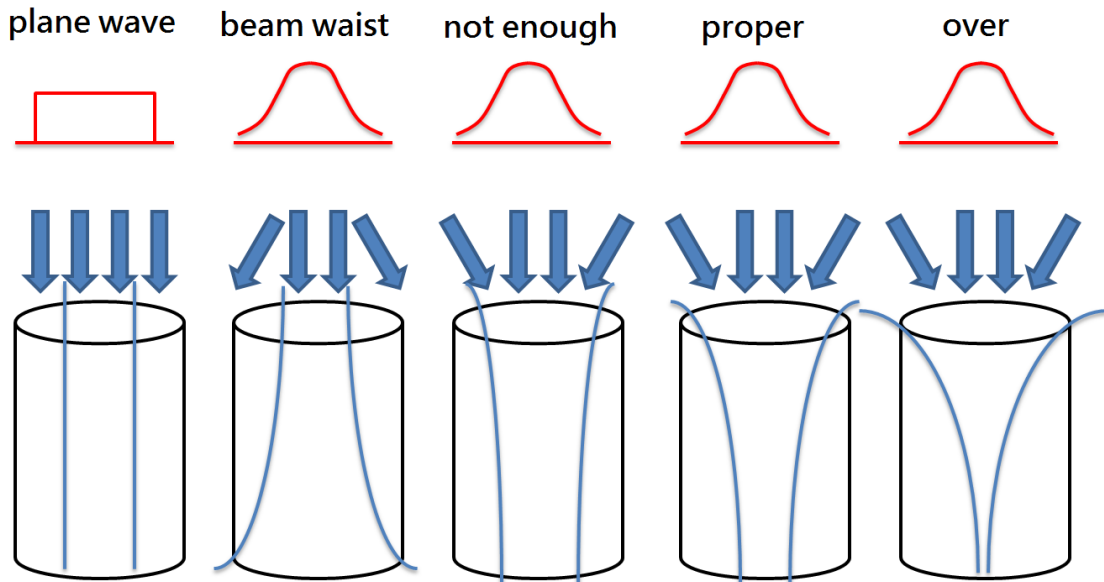


圖 4.3-3 五種光源示意圖

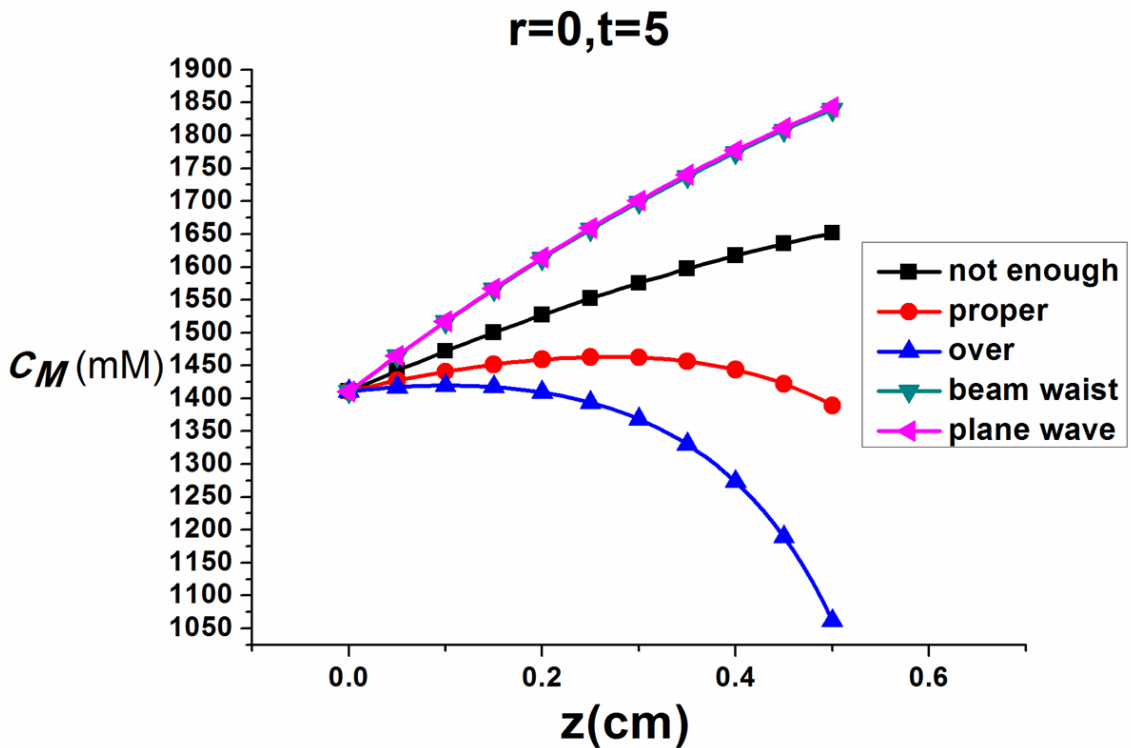


圖 4.3-4 五種光源在 $r=0, t=5$ s 的 $C_M - z$ 圖

當高分子材料吸收率 $b_1 = 0.1 (\text{mM} \cdot \text{cm})^{-1}$, $b_2 = 0.075 (\text{mM} \cdot \text{cm})^{-1}$, $a = 3.386 \times 10^{-4} \text{ cm/mW} \cdot \text{s}$, 利用本節介紹方法, 設計得到 $w_0 = 0.43 \times 10^{-3} \text{ cm}$, $z_k = -3.33 \text{ c}$ 之高斯光束為入射光源, 其餘參數同上節, 可以得到幾乎為圓柱的均勻固化邊界圖(4.3-5)。

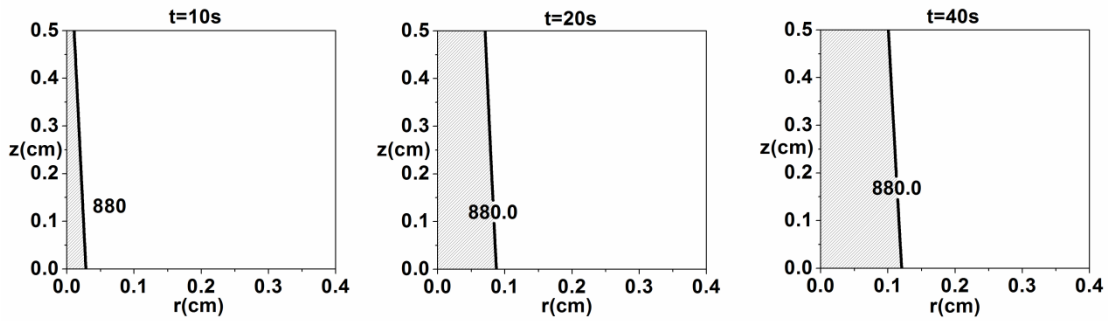


圖 4.3-5 表底均勻固化之固化邊界圖

4.4 估計使用適度聚焦高斯光束作光源照射高分子材料固化所需時間

本節我們要估計使用聚焦高斯光照射高分子材料, 起始劑吸收光後裂解成自由基, 誘發自由基鏈結反應, 使單體分子開始鏈結成高分子聚合物, 在這個光化學反應中, 當單體分子濃度 C_M 下降至初始濃度的 $X\%$ 以下, 稱為高分子材料固化。從以下耦合的動力學方程式開始:

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = -k_p \sqrt{\frac{f \phi a I C_A}{k_t}} C_M \quad (4.17)$$

為了化簡方便, 得到較簡單的算式來估計固化時間, 我們令 $K = k_p \sqrt{f \phi a I C_A / k_t}$ (s^{-1}), 且 K 是常數不隨時間變化 (也就是說 I, C_A 均不隨時間變化, 取個代表性的數值來代表, I 以初始值來估計, C_A 以初始值的一半, 也就是 $0.5C_0$ 來估計, 因為 20 s (已固化) 時 C_A 大約降為 $0.4C_0$, C_A 在過程中呈現指數遞減, 所以 $0.5C_0$ 接近平均值), 則解(4.17)得:

$$C_M(t) \cong C_{M0} \cdot e^{-Kt} \quad (4.18)$$

則符合固化條件下:

$$\frac{C_M(\Delta t)}{C_{M0}} = \frac{X}{100} \cong e^{-K\Delta t} \quad (4.19)$$

化簡得:

$$\Delta t \cong -\frac{\ln \frac{X}{100}}{K} \quad (4.20)$$

我們令 $X = 40$ 、 $I = 20 \text{ mW/cm}^2$ 、 $C_A = 4.0 \times 0.5 = 2.0 \text{ (mM)}$ ，其餘參數同上節代入(4.20)得 $\Delta t \cong 10 \text{ s}$ ，意即以之前設計出的聚焦高斯光束為光源照射高分子材料，大約 10 s 可以使材料固化；下圖(4.4-1)可看出聚焦高斯光束作光源照射 7.5 s 時圓柱中心處 ($r \cong 0$) 表面底層還未完全接合完整，固化半徑也較細，延長照射至 10 s 時，的確在圓柱中心處 ($r \cong 0$) 表面底層均已固化，而且固化圓柱半徑已經有接近 $r = 0.025 \text{ cm}$ ，是期望修復半徑的一半，與理論推導結果相同。

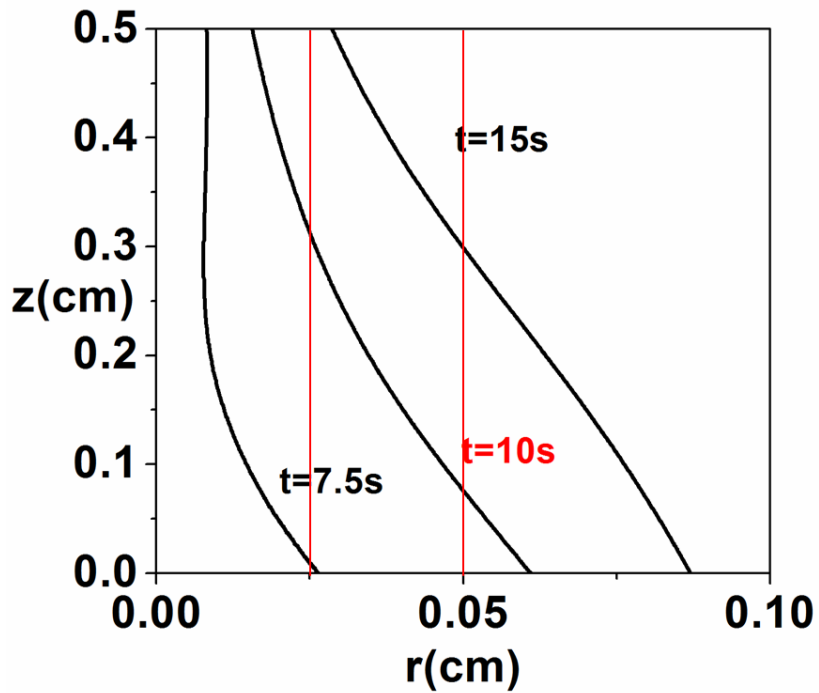


圖 4.4-1 適度聚焦高斯光束作光源照射 10 s 的固化邊界圖

4.5 聚焦高斯光束與平面光修復牙齒效果比較

我們比較一下設計後的聚焦高斯光束與平面光用在牙齒修復上的效果，實際在作牙齒修復時，光照範圍會大於期望修復範圍，如圖(4.5-1)，大圓柱為光照區域，中心著色小圓柱為實際期望修復區域，大圓半徑 0.1 cm，小圓半徑 0.05 cm。

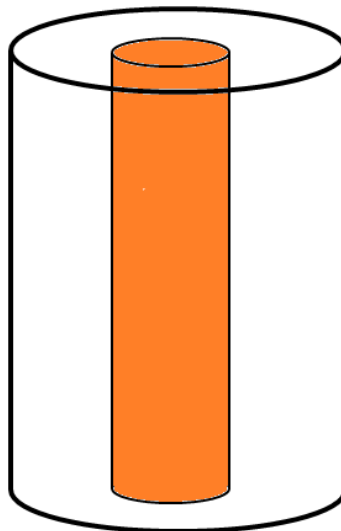


圖 4.5-1 牙齒修復示意圖

為了公平起見，我們將光入射材料表面的總能量設為相同，(4.21)為高斯光束入射材料表面總能量，(4.22)為平面光入射材料表面總能量，令兩式相等，可解得高斯光束與平面光的光強度，畫出固化曲線圖，如圖(4.5-2)，圖中紅線標示牙齒期望修復半徑 0.05 cm，由圖可以看出在光照射 10 s 時，平面光的修復效果只有表面薄薄一層，而聚焦高斯光束已修復將近期望半徑的一半，延長照射時間至 20 s 時，情況更明顯，平面光由表面向底層修復至深度接近 0.4 cm，底層均還未修復，而聚焦高斯光束幾乎修復完成，達到期望修復半徑 0.05 cm，效果明顯優於平面光，而且實際在進行牙齒修復時，牙醫使用的傳統光源是用 LED(Light Emitting Diode)發出的多模態光，是一種近似發散的平面光，修復效果比平面光還差，因此使用聚焦高斯光束來修復牙齒效果將明顯優於傳統光源。

$$\text{energy of gaussian beam} = 2\pi \int_0^{\infty} I_G(r) r dr \quad (4.21)$$

$$\text{energy of plane wave} = I_p \pi r^2 \quad (4.22)$$

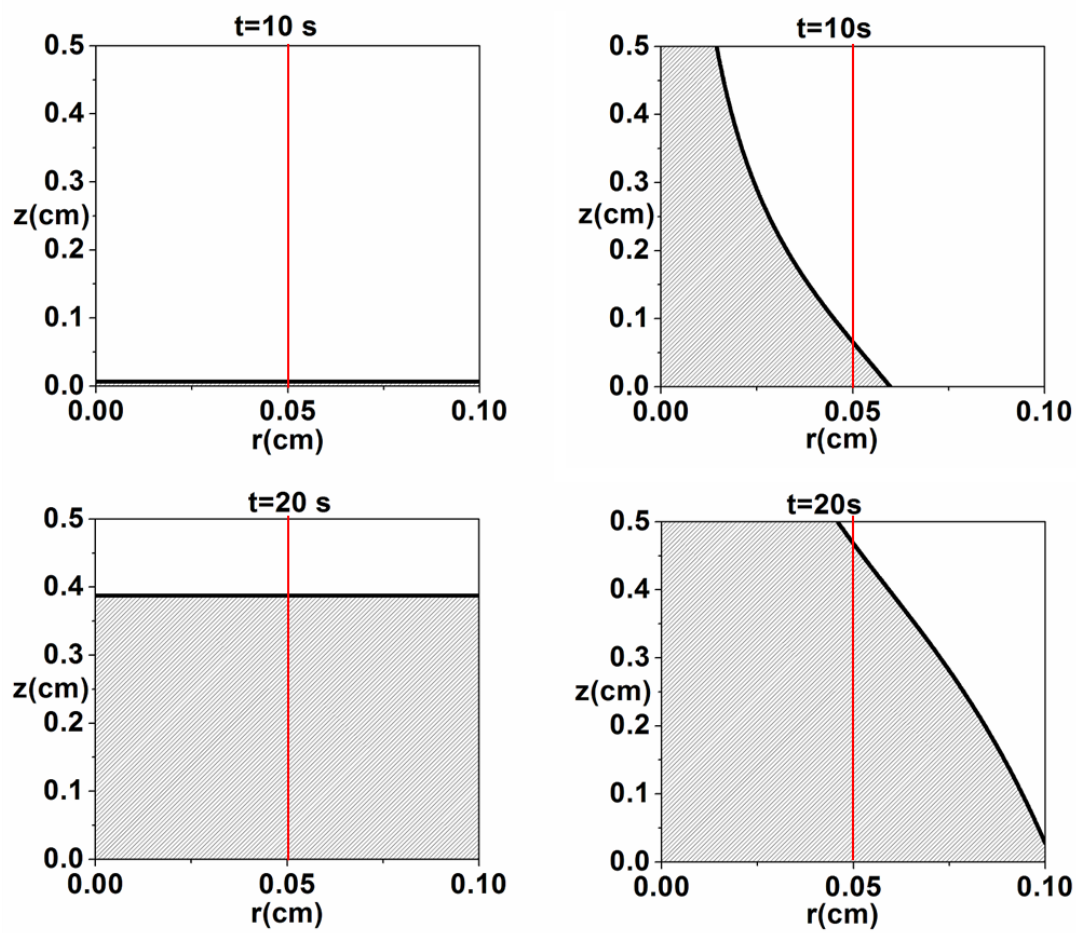


圖 4.5-2 相同能量之平面光與聚焦高斯光束固化曲線

第 5 章 結論與未來展望

本篇論文我們利用解數個動力學耦合方程式來模擬高分子材料固化的過程，光照材料固化隨時間空間變化的情況都可以模擬出來；我們設計聚焦光源照射高分子材料，使材料固化在 z 方向達到均勻固化。對於已知高分子材料，已知起始劑的內部吸收率 (b_1 已知)，且雷射光波長已知，我們可以透過設計初始圓柱中心光照強度等於底層光照強度，解一組二元二次聯立方程式，得到合適的聚焦高斯光束 (找出 w_0 、 z)，使材料在此設計光源照射下，達到沿 z 方向均勻固化的效果，同時我們可以透過理論推導的算式 $\Delta t \cong -\ln(X/100)/K$ 來估計材料固化所需時間，其中 X 是單體分子固化門檻值， $K = k_p \sqrt{f \phi a I C_A / k_t}$ (s^{-1})。本篇的分析過程也可以應用在牙齒修補上，材料為光感應樹脂，查出樹脂的內部吸收率，設計出一組適當光源，使光感應樹脂在設計光源照射下，達到表面與深層均勻固化的效果。

我們設計出的聚焦光源可以達到沿 z 方向均勻固化，使光照固化的應用範圍從表面、淺層應用拓展到深層應用，不過目前只有在靠近中心處 ($r < 0.02 \text{ cm}$) 造成小截面的柱狀均勻固化，因為高斯光束在圓柱中心光強度最強，外圍較弱，固定照射造成圓柱中心固化快，圓柱外圍固化慢的現象，未來希望能從單點固定照射的光源，轉為掃描式光源，移動聚焦高斯光束中心照射材料，使表面可以得到均勻光照強度，造成完整柱狀均勻固化，應用上將更為廣泛且便利，而平面光無法透過轉化掃描式光源來改良，勢必遇到材料吸收造成的衰減，無法形成均勻固化結構。

参考文献

- [1] George Odian, *Principles of polymerization, Fourth Edition*, Wiley-Interscience, 2004.
- [2] B. D. Fairbanks, M. P. Schwartz, C. N. Bowman, and K. S. Anseth, "Photoinitiated polymerization of PEG-diacrylate with lithium phenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinate: polymerization rate and cytocompatibility," *Biomaterials* **30**, 6702–6707, 2009.
- [3] J.-P. Fouassier, *Photoinitiation, polymerization, and photocuring: Fundamentals and Applications*, Munich:Carl Hanser Verlag, 1995.
- [4] G. Terrones and A. J. Pearlstein, "Effects of Optical Attenuation and Consumption of a Photobleaching Initiator on Local Initiation Rates in Photopolymerizations," *Macromolecules* **34**, 3195–3204, 2001.
- [5] G. Terrones and A. J. Pearlstein, "Effects of Kinetics and Optical Attenuation on the Completeness, Uniformity, and Dynamics of Monomer Conversion in Free-Radical Photopolymerizations," *Macromolecules* **34**, 8894–8906, 2001.
- [6] G. Terrones and A. J. Pearlstein, "Nonuniformity of Chain-Length Distributions in Photopolymerized Layers," *Macromolecules* **36**, 6346–6358, 2003.
- [7] S. R. Seshadri, "Effects of absorption on the spreading of a laser beam," *Opt.Lett.* **29**, 1179–1181, 2004.
- [8] H. Wang, J.-H. Ryu, K.-S. Lee, C. H. Tan, L. Jin, S. Li, C.-H. Hong, Y.-H. Cho, and S. Liu, "Active packing method for blue light-emitting diodes with photosensitive polymerization: formation of self-focusing encapsulates," *Opt. Express* **16**, 3680–3685, 2008.

- [9] L. Musanje, B.W. Darvell, "Curing-light attenuation in filled-resin restorative materials," *Dental Materials* **22**, 804–817, 2006.
- [10] Antheunis Versluis, Daranee Tantbirojn, William H. Douglas , "Distribution of transient properties during polymerization of a light-initiated restorative composite," *Dental Materials* **20**, 543–553, 2004.
- [11] Kou Fujita, Takuji Ikemi, Norihiro Nishiyama , "Effects of particle size of silica filler on polymerization conversion in a light-curing resin composite," *Dental Materials* **27**, 1079–1085, 2011.
- [12] Nazanin Emami, Mikael Sjodahl, Karl-Johan M. Soderholm , "How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites," *Dental Materials* **21**, 721–730, 2005.
- [13] G.B. dos Santos, R.V. Monte Alto, H.R. Sampaio Filho, E.M. da Silva, C.E. Fellows, "Light transmission on dental resin composites," *Dental Materials* **24**, 571–576, 2008.
- [14] M. E. Khosroshahi, M. Atai, M. S. Nourbakhsh , "Photopolymerization of dental resin as restorative material using an argon laser," *Lasers Medicine Science* **23**, 399–406, 2008.
- [15] Katsunari Okamoto, *Fundamentals of Optical Waveguides*, Academic Press, 2000.
- [16] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:GaussianBeamWaist.svg>
- [17] James J. Diamond, Jonathan M. Smith , "Photochemistry In Strongly Absorbing Media," *J. Phys. Chem.* **92**, 4922–4938, 1988.
- [18] W. Geurtsen, G. Leyhausen, "Chemical-Biological Interactions of the Resin Monomer Triethyleneglycoldimethacrylate (TEGDMA)," *Journal of Dental Research* **80**, 2046–2050, 2001.
- [19] C. Hays, E. G. Kendall, "An analysis of Knoop Microhardness," *Metallography* **6**, 275–282, 1973.
- [20] R. Devi, S. C. Murugavel, "Synthesis, Spectral, and Thermal Characterization of Photoreactive Epoxy Resin Containing Cycloalkanone Moiety in the Main Chain," *Journal of Applied Polymer Science* **124**, 58–66, 2012.
- [21] Carola Esposito Corcione, Mariaenrica Frigione, "Factors influencing photo curing kinetics of novel UV-cured siloxane-modified acrylic coatings: Oxygen inhibition and composition," *Thermochimica Acta* **534**, 21–27, 2012.
- [22] Maciej Podgorski, "Structure–property relationship in new photo-cured

methacrylate-based dental resins” *Dental Materials* **28**, 398–409, 2012.

[23] Wei Zhang, HuaNan Dong, Tao Zhang , JinBao Guo, Jie Wei, “The Effect of Monomer Structures on Photopolymerization Kinetics and Volume Shrinkage Behavior for Plasma Display Panel Barrier Rib,” *Journal of Applied Polymer Science* **125**, 77–87, 2012.

[24] J. L. Ferracane, E. H. Greener, “The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins ,” *Journal of Biomedical Materials Research* **20**, 121–131, 1986.

