

用于制备全息光波导的光致聚合物的研究进展

郭斌^{a,c} 王铭轩^{b,d} 张荻琴^a 孙敏远^b 毕勇^b
赵榆霞^{*,a}

(^a 中国科学院理化技术研究所 光化学转换与功能材料重点实验室 北京 100190)

(^b 中国科学院理化技术研究所 应用激光研究中心 北京 100190)

(^c 中国科学院大学 化学科学学院 北京 100049)

(^d 中国科学院大学 未来技术学院 北京 100049)

摘要 全息光波导具有体积小、重量轻、成像清晰、设计灵活、可为使用者提供较大的眼动范围等诸多优势,是头戴式增强现实显示器(HMD-AR)中最实用的波导耦合技术。为提升 HMD-AR 系统的成像能力,扩大其视场范围,作为耦合和耦出元件的体全息光栅(VHG)须具有高的折射率调制度(Δn)。光致聚合物是制造高性能透明 VHG 材料中最有潜力的一种记录介质。本综述介绍了 HMD-AR 中全息光波导的工作原理和光致聚合物 VHG 的制备原理,梳理了近期该领域中光致聚合物的研究进展,归纳总结了光致聚合物配方中的光引发体系、成膜树脂、记录单体和纳米粒子等添加剂以及记录介质的后处理方式对其全息光学性能的影响,以期设计新组分、研发 Δn 更高的记录介质、制备性能更优的 HMD-AR 提供指导。

关键词 光致聚合物; 头戴式增强现实显示器; 光波导; 体全息光栅; 折射率调制度

Research Progress of Photopolymers for the Preparation of Holographic Optical Waveguide

Guo, Bin^{a,c} Wang, Mingxuan^{b,d} Zhang, Diqin^a Sun, Minyuan^b Bi, Yong^b
Zhao, Yuxia^{*,a}

(^a Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(^b Research Center for Applied Laser, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(^c School of Chemical Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(^d School of Future Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Holographic optical waveguide is the most practical waveguide coupling technology for head-mounted augmented reality displays (HMD-AR) due to its advantages of small size, lightweight, clear imaging, flexible design, and a large eye-movement range for users. To enhance the imaging capability of the HMD-AR system and expand its field of view, the volume holographic gratings (VHG) used as the coupling-in and coupling-out elements must have a high refractive index modulation (Δn). Photopolymer is one of the most promising recording media for manufacturing high-performance transparent VHG. The working principle of holographic optical waveguide in HMD-AR and the preparation principle of photopolymer VHG are introduced, the recent research progress of photopolymers in this field is reviewed, the influence of different components in photopolymer formulations and the post-treatment methods of the recording media on their holographic optical properties are summarized, mainly including: (1) the composition of the photoinitiator systems; (2) the crosslink density, molecular weight and refractive index of the film-forming resins; (3) the refractive index, addition and size of the writing monomers; (4) the additive of nanoparticles, chain transfer agents, free radical scavengers and plasticisers; (5) post-treatment methods such as heating and/or light. It is expected to provide guidance for designing new components, developing recording media with higher Δn , and fabricating HMD-AR with better performance.

Keywords photopolymer; head-mounted augmented reality display; holographic optical waveguide; volume holographic grating; refractive index modulation

* E-mail: yuxia.zhao@mail.ipc.ac.cn; Tel.: 010-82543569; 010-62554670

Received November 14, 2022; published March 9, 2023.

Project supported by the National Defence Science and Technology Innovation Special Zone Project (19-163-21-TS-001-073-01).

国防科技创新特区项目(19-163-21-TS-001-073-01)资助。

1 引言

随着人类社会的飞速发展,人们的物质生活水平不断提高,传统的生活方式已越来越难以满足人们对美好生活的向往.在显示领域,随着科技的发展,人们已经相继开发出阴极射线管显示器(CRT)、液晶显示器(LCD)、微型发光二极管显示器(Mini/Micro-LED)、有机发光二极管显示器(OLED)和激光显示器(LDT)等.这些传统的二维(2D)显示技术虽然具有色彩鲜艳、视场角大、分辨率和对比度高等优点,但在显示效果方面缺乏有效的深度信息,不能真实反映出图像中物体间的深度关系,从而无法满足人们更高感官体验的需求.随着2009年首部三维(3D)电影《阿凡达》热播,可以带来强烈视觉冲击和高度现场感的3D显示技术获得了全球范围的追捧.同时,随着近年来虚拟现实(VR)技术的发展,通过计算机模拟可以令使用者仿佛身处于一个真实的3D场景,极大地赋予了人们身临其境之感.在VR基础上进一步发展起来的增强现实(AR)技术可以实现虚实结合,通过光学系统在具有透视能力的设备上(例如眼镜、护目镜、头盔、汽车或飞机的前挡风玻璃)显示虚拟图像,令使用者在看到外界真实环境的同时获得更多的辅助信息^[1-3],是新一代显示技术的重要发展方向.

目前,头戴式增强现实显示技术(HMD-AR)是AR显示领域的研究热点,这是人类在未来实现虚拟世界和现实世界相融合最理想的交互媒介.决定HMD-AR成像质量的关键因素是其光学系统^[1].其中,能实现“虚实融合”功能的光学耦合器是核心的光学元件.常用的光学耦合器有棱镜、自由曲面和光波导^[4].其中,棱镜体积大、易遮挡视线,自由曲面会增加光学系统的体积和重量^[5],均难以满足高透、轻便等要求.光波导具有体积小、重量轻、成像清晰、设计灵活、可为使用者提供较大的眼动范围等优势,是制备HMD-AR的主流光学方案.光波导又分为几何光波导和衍射光波导.几何光波导是通过阵列反射原理实现图像的传输,业界代表是以色列的Lumus公司,由于微镜阵列之间的镀膜、粘合、平行控制等工艺难度较大,容易产生重影和鬼像,导致产品良率低^[6].衍射光波导利用光栅的衍射特性来设计“光路”,根据制备工艺的不同,又可分为表面浮雕光栅波导和体全息光栅波导.微软公司2019年推出的AR眼镜HoloLens 2采用的就是表面浮雕光栅波导,以传统光刻工艺制备光栅,生产成本低,装配、校准过程复杂.为降低量产成本,近年来以体全息光栅(VHG)作为耦合元件的体全息光栅波导(简称全息光波导)受到了HMD-AR研发领域的广泛关注^[6-7].

VHG是利用光的干涉原理对记录介质曝光而制备的,记录介质的全息光学性能决定了VHG的质量.典型的全息记录介质有:卤化银乳胶、重铬酸盐明胶、光降解高分子、光导热塑性材料、光致异构化材料、光折变材料(包括液晶)、超表面材料、光致聚合物等.其中,

卤化银乳胶后处理过程复杂,透光性差;重铬酸盐明胶、光降解高分子、光导热塑性材料和光致异构化材料的感光灵敏度和折射率调制度(Δn)较低^[8];光折变材料通常需要额外的外加电场,设备复杂,安全性较差^[9];超表面材料构建困难,工艺复杂^[10].由于短板难以克服,这些介质均无法制备出高性能的VHG.光致聚合物具有感光灵敏度高、分辨率高、透光性好、制备工艺简单等诸多优势,在实践中逐渐脱颖而出,被公认是制备VHG的首选记录介质^[11-15].

本综述介绍了HMD-AR中全息光波导的工作原理和光致聚合物VHG的制备原理,梳理了近期该领域中光致聚合物的研究进展,归纳总结了光致聚合物配方中的光引发体系、成膜树脂、记录单体和纳米粒子等添加剂以及记录介质的后处理方式对其全息光学性能的影响,以期设计新组分、研发 Δn 更高的记录介质和制备性能更优的HMD-AR提供指导.

2 头戴式增强现实显示器中全息光波导的工作原理

图1是HMD-AR中全息光波导的光路示意图,从微型显示器发出的光波经过准直,随后到达耦合入VHG,原本垂直入射的光经过光栅的衍射,以多次全反射的方式沿波导无损传播,随后到达耦合出VHG并再次发生衍射,最终使光波进入人眼成像^[16-17].同时,外界环境的光波透过耦合出光栅也进入人眼,从而实现虚实融合.从原理上可以看出,两个耦合元件VHG是获得高清晰图像的关键因素.一方面VHG要有高透光性,否则将会遮挡环境光,影响使用者看清楚外界的真实场景;另一方面VHG要具有足够高的衍射效率和选择角带宽,从而确保虚拟图像光线的高效传输,使HMD-AR具有较低的能耗和较大的视场角,令使用者在同一时间能看到更大的画面、获得更多的信息.要满足上述性能,要求光致聚合物材料具有大的 Δn .但是,过大的 Δn 会在产生折射率差异的界面处引起局部光散射的问题.因而,为了使HMD-AR具备高透光性和较大的视场角,制备VHG的介质层要尽可能薄,一般厚度需要控制在20 μm 以内.这么薄的介质层要实现波长尺度的光程差要具有高 Δn ,这对记录介质的光学性能提出了很高的要求^[18].

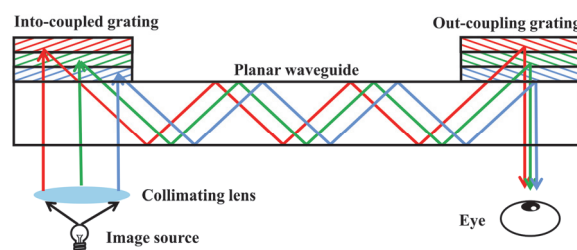


图1 HMD-AR中全息光波导的光路示意图
Figure 1 Schematic diagram of the optical circuit of holographic optical waveguides in the HMD-AR

3 光致聚合物体全息光栅的制备原理

如图 2 所示, 按照 VHG 的制备光路和光栅中干涉条纹面的取向可以分为反射式 VHG(图 2a, 2b: 两束干涉光在记录介质两侧, 入射光与衍射光在光栅同侧)和透射式 VHG(图 2c, 2d: 两束干涉光在记录介质同侧, 入射光与衍射光在光栅两侧)^[19]. 以制备透射式 VHG 为例, 532 nm 激光经分束器分为偏振态和光强相同的两束光, 经反射镜调整光束路径, 使两束光在记录介质处相遇并发生干涉, 产生明暗相间的干涉条纹. 由于光致聚合物配方中包含光敏染料、引发剂、记录单体、成膜树脂、添加剂等组分, 在两束相干光的照射下, 相干亮区的光敏染料吸收光子并通过电子转移或能量传递激活引发剂产生活性物种, 进而引发单体聚合. 如图 3 所示, 在相干亮区单体被消耗而浓度降低, 而在相干暗区单体

几乎不发生反应, 明暗区域单体浓度的差异促使暗区的单体开始向亮区迁移, 同时亮区的成膜树脂被挤压至暗区, 最终亮区的折射率接近于聚合物的折射率, 暗区的折射率接近于成膜树脂的折射率, 从而形成具有折射率调制的位相型 VHG^[20-21].

相较于透射式 VHG, 反射式 VHG 易通过调控材料的厚度实现对衍射效率的调控, 并且可获得较高的光栅密度. 此外, 由于耦出光栅位于眼前, 外界环境的光线在透过耦出光栅时会有部分光发生衍射, 若采用透射式 VHG, 衍射光和透射光会同时进入人眼(图 2d), 使人眼看到的外界环境会发生色散, 而采用反射式 VHG 时, 外界环境的衍射光不会进入人眼(图 2b), 使得人眼可以观察到清晰的外界环境^[5]. 因而, 全息波导显示系统中主要采用反射式 VHG.

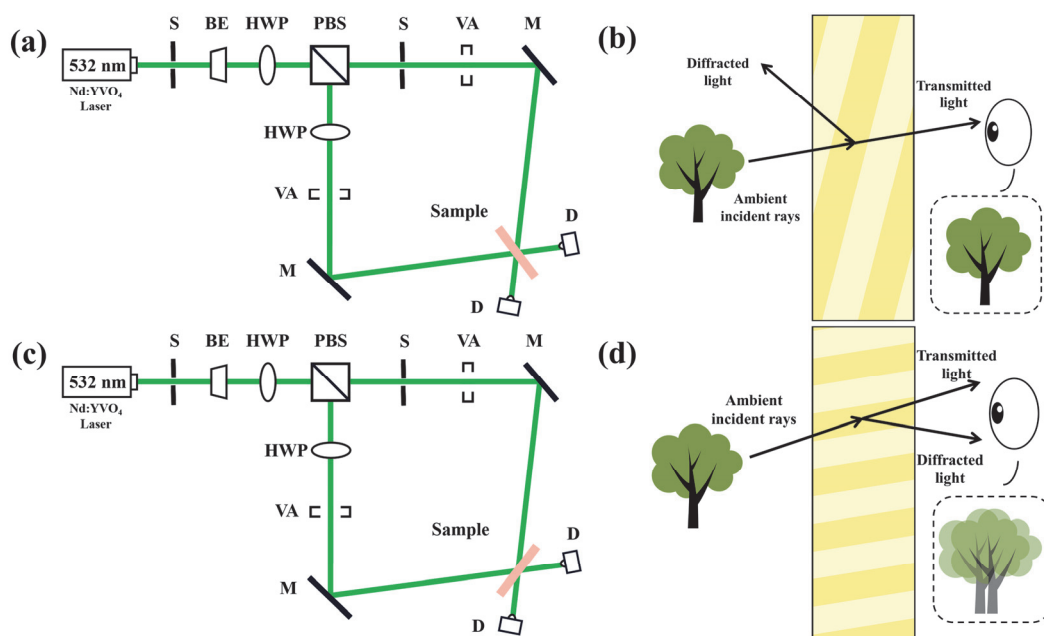


图 2 制备反射式 VHG (a)和透射式 VHG (c)的实验装置(S: 电子快门, BE: 扩束器, HWP: 半波片, PBS: 分束器, VA: 可变孔径, M: 反射镜, D: 功率计); 反射式 VHG (b)和透射式 VHG (d)对外界环境光线的透光性能

Figure 2 Experimental devices to prepare reflective VHG (a) and transmissive VHG (c) (S: electronic shutter, BE: beam expander, HWP: half-wave plate, PBS: beam splitter, VA: variable aperture, M: reflector, D: power meter); transmission performance of reflective VHG (b) and transmissive VHG (d) to ambient light

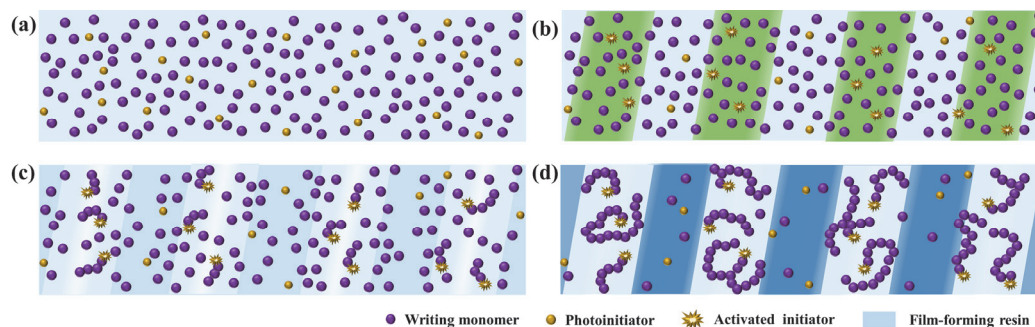


图 3 光致聚合物 VHG 的形成示意图. (a)曝光前; (b)干涉曝光; (c)单体聚合/组分迁移; (d)光栅形成

Figure 3 Schematic diagram for the formation of photopolymeric VHG. (a) before exposure; (b) interference exposure; (c) monomer polymerization/components migration; (d) gratings formation

4 光致聚合物材料的研究进展

为了制备高性能的 VHGs, 首先要研制出性能优异的光致聚合物. 从光致聚合物制备 VHGs 的原理可以看出, 配方中的各组分发挥着不同功能. 其中, 光敏染料决定了光致聚合物的感光光谱范围, 引发剂决定了活性物种的种类(自由基或阴阳离子)和引发效率, 单体的迁移速率和聚合速率共同决定了光栅形成的速度(理论上要求单体的迁移速率要快于聚合速率才能获得 Δn 稳定的光栅), 单体与成膜树脂的折射率差异是产生折射率调制光栅的根本原因. 此外, 成膜树脂还起到成形和支撑的作用, 其他添加剂(包括增塑剂、惰性纳米粒子等)可以调节光致聚合物中各组分之间的相容性以及聚合前后材料的抗收缩性能等. 随着 AR 显示技术的兴起, 近年来与 VHGs 相关的光致聚合物记录介质不断被报道, 按配方中的组分和后处理工艺可以分类如下.

4.1 光引发体系

光引发体系的吸收特性、活性物种(自由基或阴阳离子)的量子产率和活性物种对单体的引发速率决定着光聚合反应的快慢^[22]. 按照光引发机理的不同可以分为单组分光引发体系和染料敏化光引发体系.

TPO 和 Irgacure 784 是光致聚合物中常用的单组分光引发体系, 其结构式如图 4 所示. TPO 易溶于多种体系, 且最大吸收波长可达 405 nm, 因此常用于研制 405 nm 波长敏感的记录介质. 在 405 nm 光的激发下, TPO 可以产生苯甲酰自由基和磷酰基自由基引发单体聚合. Tomita 等^[23]发现随着 TPO 加入量的增加, 记录介质的灵敏度显著提高, 但记录光栅的 Δn 却发生了降低; Bowman 等^[15]在聚氨酯体系中以 TPO 为光引发剂引发硫醇-烯点击反应, 制备得到了 Δn 为 0.04 的光栅. Irgacure 784 是一种高效的有机钛光引发剂, 其在 400~550 nm 的可见光范围内具有良好的光吸收特性, 且在各种成膜树脂中具有良好的溶解度, 目前已广泛用于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[24]、环氧树脂^[25]、醋酸丁酸纤维素^[26]等为成膜树脂的光致聚合物体系中. Sheridan 等^[25]发现 Irgacure 784 吸收光子后会生成异构体, 新的异构体可以通过反向异构化回到最初的形态, 也可以发生光解从而产生不稳定的二茂钛和稳定的芳基化合物, 并在这一过程中引发单体聚合.

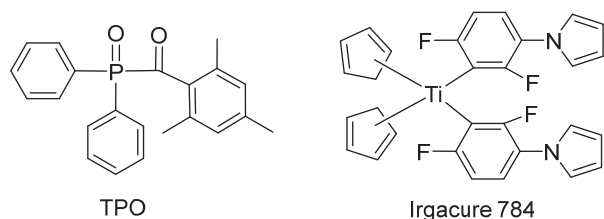


图 4 TPO 和 Irgacure 784 的结构式
Figure 4 Structural formula of TPO and Irgacure 784

染料敏化光引发体系是指染料与叔胺、光引发剂或硼酸盐搭配使用获得可见光引发体系, 可以适配不同波长的激光器. 按体系组成的不同可以分为染料加助引发剂、染料加六芳基双咪唑(HABI)、染料加硼酸盐等^[27]. *N*-苯基甘氨酸(NPG)和三乙醇胺(TEOA)是光致聚合物体系中常用的助引发剂, 其搭配光敏染料可在绿光或红光区域高效引发单体聚合. 2014~2015 年, 解孝林等^[28-29]报道了一种由 3,3'-羰基双(7-二乙氨基香豆素)(KCD)和 NPG 组成的双组分光引发体系, 该体系常用于全息聚合物分散液晶(HPDLC). 如图 5 所示, 在光的照射下, 引发体系可以同时产生具有引发功能和抑制功能的自由基, 光引发自由基可以引发单体聚合以实现全息光栅的构建, 光抑制自由基可以延迟凝胶化, 有利于单体和液晶的迁移, 从而有效提高了聚合物和液晶的相分离程度. 此后上海光机所科研人员^[30-32]报道了玫瑰红(RB)/NPG 体系在光致聚合物体系中的应用, 但并未对光引发机制做更多的探索. 2017 年, 解孝林等^[33]证明 RB/NPG 光敏体系亦具有光引发和光抑制功能. 2019 年, 他们^[34]将 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪(TA)引入 KCD/NPG 体系中. TA 可以将具有抑制功能的自由基转化为新的引发自由基, 从而使 KCD/NPG 体系失去了光抑制功能, 导致全息曝光过程中材料的凝胶点很快到达, 降低了聚合物和液晶的相分离程度. 相应地, 光栅的衍射效率从 93%降低至 11%, 这进一步说明光抑制功能自由基对促进有序相分离至关重要.

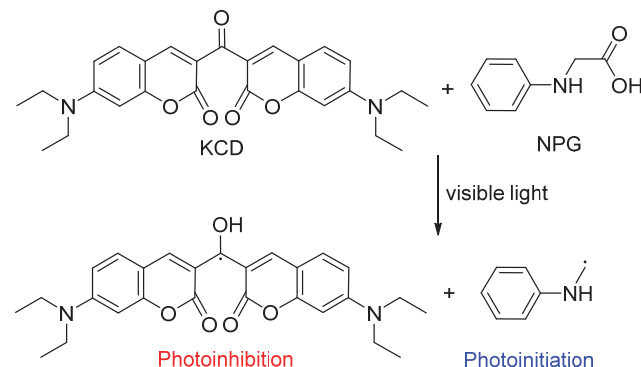


图 5 可见光照射下 KCD/NPG 光引发体系同时产生光引发和光抑制功能自由基^[28-29]

Figure 5 Simultaneous photoinitiated and photoinhibited radical production by the KCD/NPG photoinitiator system under visible light irradiation^[28-29]

光敏染料/HABI 是杜邦公司^[35]率先提出并应用于商业化产品的光引发体系, 其化学通式如图 6 所示. 2005 年, Choi 等^[36]报道了 2,6-双(4'-二乙氨基苯基亚甲基)环戊酮(DEAW, 结构式见图 7)、HABI 和 2-巯基苯并噻唑(MOBZ)组成的光敏体系, 用其制备的记录介质在 514 nm 激光全息曝光下可以获得 80%的衍射效率. 2010 年, 本课题组^[37]设计合成了两种感绿光敏染料 DEAMC 和 BTCP, 结构式如图 7 所示, 两种光敏染料在 400~600 nm 的波长范围内均有较强的光吸收, DEAMC/

HABI 体系可以实现 457 nm 的全息记录, BTCP/HABI 体系可以实现 457 nm 和 532 nm 双波长的全息记录. 在此基础上, 2018~2022 年本课题组^[38-39]又合成了三种感绿光敏染料 PRZA、BTMI 和 STAP(结构式见图 7). 它们在 532 nm 处的吸光度更高, 与 HABI 复配后可以更高效地引发聚合反应的发生, 从而显著提高记录介质的感

光灵敏度. 除亚苄基环戊酮类光敏染料外, 赤藓红^[40]、份簪 540^[41](结构式见图 7)等染料亦可以敏化 HABI.

光敏染料/硼酸盐是由科思创公司(原拜耳材料科技有限公司)^[42]率先提出并应用于商业化产品的光引发体系, 其化学通式如图 8 所示. 在此基础上, 2021 年, Tomita 等^[43]开发了以 3,3'-二丙基硫杂二羧花青碘化物

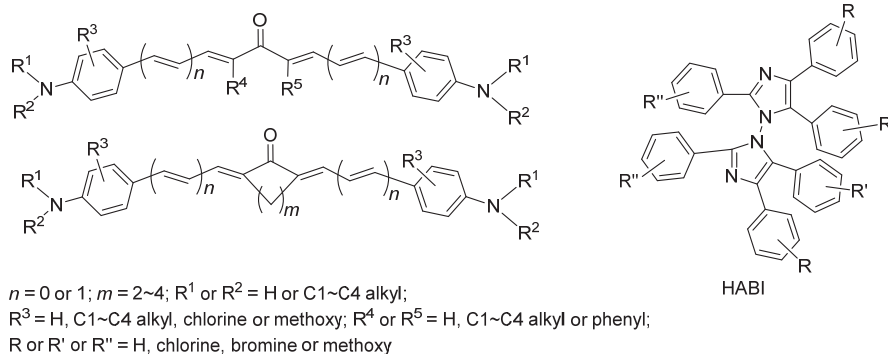


图 6 杜邦公司专利中的双(对二烷基-氨基苯基)- α,β -不饱和酮类/环酮类光敏染料和六芳基双咪唑类引发剂的化学通式^[35]

Figure 6 General chemical formulae for bis(*p*-dialkyl-aminophenyl)- α,β -unsaturated ketone/cyclic ketone photosensitive dyes and hexaaryl bisimidazole initiators in DuPont's patent^[35]

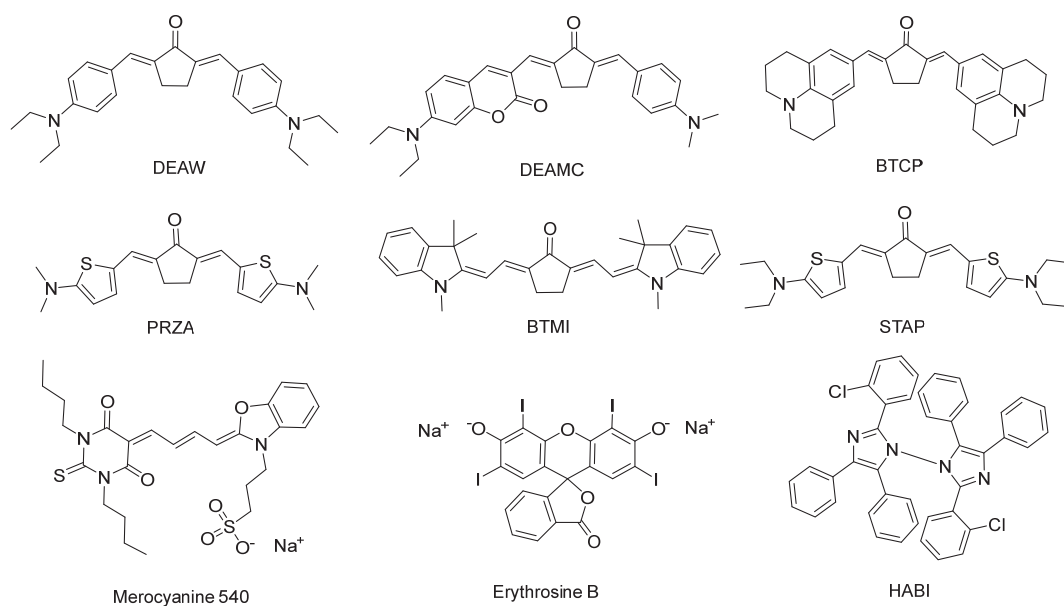


图 7 HABI 和可敏化 HABI 的光敏染料的结构式^[36-41]

Figure 7 Structural formulae of HABI and photosensitizable HABI dyes^[36-41]

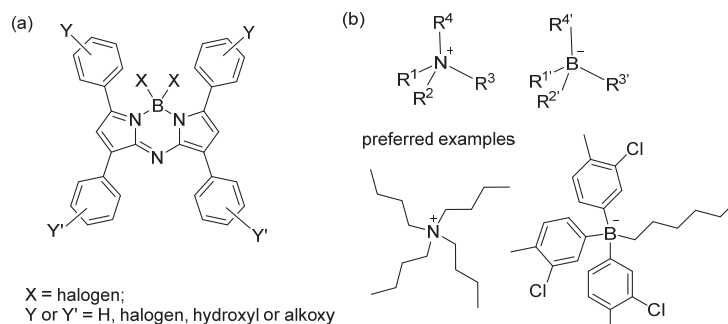


图 8 科思创公司专利中公开的染料和光引发剂. (a)中性染料的化学通式; (b)烷基芳基硼酸胺的化学通式和优选例的结构式^[42]

Figure 8 Dyes and photoinitiators disclosed in the Kostron patent. Chemical formulae for neutral dyes (a), alkylarylboronic acid amines and preferred examples (b)^[42]

(DiSC₃)为光敏染料、2,4,6-三(三氯甲基)-1,3,5-三嗪(TCT)为电子受体、三苯基基硼酸四丁基铵(N₃B)为电子给体的三组分光引发体系,结构式如图9所示.以640 nm的激光为光源,添加该光引发体系的介质所记录光栅的衍射效率可达80%以上,Δ*n*为0.03.同年,Rölle等^[44]开发了图9所示的以碱性红2(Safranine O)为光敏染料,TCT和化合物1~4为电子受体,对氟/对氯取代的三苯基基硼酸四丁基铵(Borate I/II)为电子给体的三组分光引发体系,并探究了其光引发机制.光引发体系吸收一个光子可以转化为两个能够引发聚合反应的自由基,含碱性红2、Borate II和电子受体1的组合具有最佳的全息记录性能.

作为光引发体系的关键组成部分,光敏染料的浓度对记录介质的感光灵敏度具有很大的影响.当染料浓度过低,在全息曝光时吸收光子少,聚合反应慢,导致光栅形成的速度慢,最终难以获得较高的衍射效率;当染料浓度过高时会降低材料的透光性,使介质在纵向产生严重的遮光效应,同样会影响最终光栅的衍射效率.因此只有选择合适的染料浓度,才能获得最优的衍射效率和透光性能^[45].

4.2 成膜树脂

成膜树脂主要为材料内的光敏染料、引发剂、链转移剂、单体、增塑剂等组分提供支撑作用.可用于光致聚合物成膜树脂的聚合物有很多,按制备方法的不同可分为挥发型(包括聚乙烯缩丁醛(PVB)^[46]、聚醋酸乙烯酯(PVAc)^[47-49]、聚乙烯醇(PVA)^[50]和醋酸纤维素^[51]等)和二阶反应型(包括PMMA^[52]、环氧树脂^[53]和聚氨酯^[13]等).不同的成膜树脂因其自身性质的不同可以赋予记录介质不同的全息记录性能.挥发型光致聚合物厚度较薄,制备工艺成熟,基于PVAc^[48,54-55]和PVA^[56-57]的光致聚合物已开发了多种波导显示系统,其在HMD-AR领域具有广阔的应用前景.但挥发型光致聚合物的成膜树脂多为线性聚合物,多数需在有机溶剂中溶解,大量溶剂的挥发可能会导致环境污染并带来安全隐患.此外挥发

型光致聚合物通常存在尺寸稳定性和热稳定性较差的问题^[18,51],在实际应用中有很大的局限性.二阶反应型光致聚合物具有良好的尺寸稳定性,且易于加工.PMMA作为成膜树脂的光致聚合物厚度一般超过20 μm,且灵敏度低,目前文献中报道的最高灵敏度仅为1.47 cm/J^[52],难以应用于HMD-AR.环氧树脂基光致聚合物也鲜有厚度低于20 μm的文献报道,后续仍需进一步研发.以聚氨酯作为成膜树脂,科思创公司已推出商业化产品Bayfol®HX^[58],Bowman等^[13,15]也报道了一系列厚度低于20 μm的光致聚合物材料.利用Bayfol®HX,全息光波导系统已取得一系列技术突破^[7,59-62].

除成膜树脂的种类外,成膜树脂自身的交联密度、分子量和折射率也会显著影响记录介质的全息记录性能.成膜树脂交联密度太低时,在聚合过程中分子量较大的聚合物链容易出现自聚集,进而与成膜树脂相分离,这会导致材料的雾度增加、透光性能降低.Bowman等^[15]发现通过在成膜树脂中引入可聚合基团,可显著降低材料的雾度,提高其透光性能(如图10所示).但是,当成膜树脂交联密度过高时,不利于记录单体的扩散和迁移,从而影响VHG的形成,降低材料的灵敏度^[63-64].采用超支化结构可以使成膜树脂结构松散、分子链缠结少,有利于记录单体的扩散和迁移^[65].

2022年,Bowman等^[66]研究了不同分子量的聚氨酯成膜树脂对介质全息性能的影响.结果表明记录单体和光生物质的扩散受到聚氨酯分子量的显著影响,进而影响全息光栅的形成和Δ*n*.如图11所示,随着聚氨酯分子量的增加,介质的粘度升高,记录单体在介质中扩散困难,所形成光栅的Δ*n*降低;随着聚氨酯分子量的降低,单体聚合后易与成膜树脂相分离,导致记录介质的雾度增加.因此在一定范围内控制好成膜树脂的分子量才能提高介质的全息记录性能.

此外,根据全息光栅形成机理,成膜树脂与记录单体的折射率差异是记录光栅产生Δ*n*的根本原因.由于单体聚合后分子间会成键,通常折射率会提高,因而引

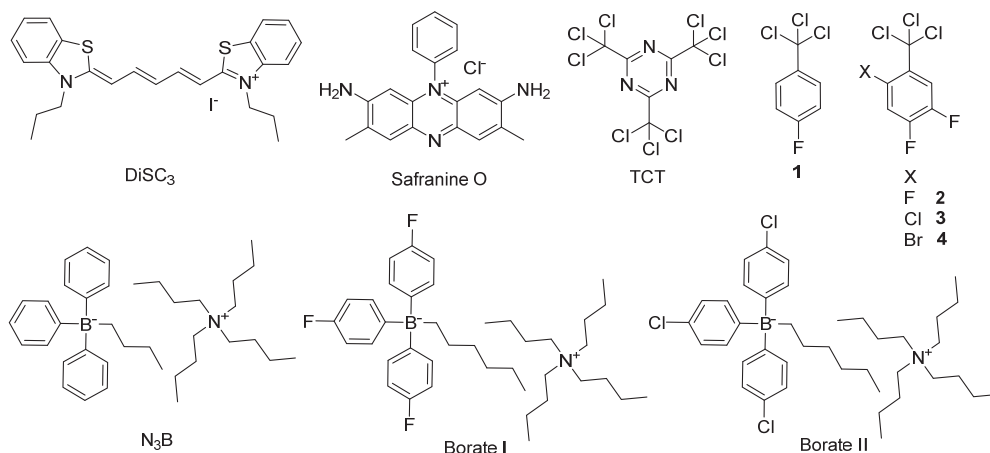


图9 Tomita等^[43]和Rölle等^[44]开发的光敏体系中各组分结构式

Figure 9 Structural formulae of the components in the photosensitive systems developed by Tomita *et al.*^[43] and Rölle *et al.*^[44]

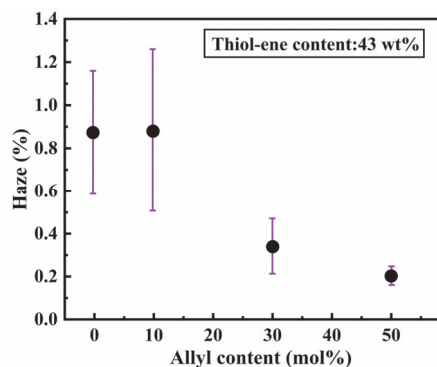


图 10 记录介质雾度与成膜树脂中烯丙基含量的关系^[15]. 转载授权源于参考文献[15], 2020 版权所有, ACS Appl. Mater. Interfaces

Figure 10 Relationship between recording medium haze and allyl content in film-forming resins^[15]. Reprinted with permission from Ref. [15], Copyright 2020, ACS Appl. Mater. Interfaces

入氟元素降低成膜树脂的折射率成为研究的主要方向. 由于氟-碳键的键能比较强, 导致含氟聚合物的分子间相互作用很弱, 将氟元素引入光致聚合物体系中, 不仅可以降低成膜树脂的折射率, 增大成膜树脂与记录单体之间的折射率差值, 而且可以降低单体分子在成膜树脂中迁移时所需要克服的阻力, 有利于全息光栅的快速构建. 此外, 含氟树脂还具有高透光性、耐腐蚀性、耐溶胀性、耐热性和阻燃性等优势, 可以拓宽记录介质的应用场景, 使其在严苛的环境中依然保持其原有性能. 2022 年, 本课题组^[53]设计合成了一系列具有不同长度

氟链段的含氟环氧树脂 (Prop-FTGE、Buta-FTGE、Penta-FTGE 和 Octa-FTGE, 如图 12 所示), 其折射率为 1.440~1.457. 将四种含氟环氧树脂与三乙烯四胺交联, 可以制备得到具有较低折射率的成膜树脂. 研究表明, 与不含氟树脂的记录介质相比, 添加 23% (w) Prop-FTGE 的记录介质具有最佳的综合全息性能, 灵敏度为 0.012 cm²/mJ, 光栅衍射效率达 91.1%.

4.3 记录单体

提高单体的折射率是使记录光栅获得较大 Δn 的另一个主要方向, 科研人员^[67-71]设计合成了图 13 所示的一系列高折射率单体, 将其引入光致聚合物体系中可显著提高介质的全息记录性能.

高折射率单体往往含有高摩尔折射率和低摩尔体积的芳环、卤素等基团, 导致图 13 所示的单体均为固体, 此外单体与低折射率成膜树脂在结构上存在很大的不同, 从而会严重影响单体在成膜树脂中的溶解度^[13]. 通过引入烷基链可以增加单体在成膜树脂中的溶解度, 还可以降低单体的粘度, 有利于全息曝光时单体的扩散和迁移, 但烷基链的存在又会造成记录单体折射率的降低, 二者需要一定的平衡. 2014~2021 年, Bowman 等^[13,15,63,72-73]设计合成了一系列液态高折射率单体(结构式见图 14), 并初步探究了这些单体在光致聚合物型全息记录介质中应用的可能性. 结果表明, 添加这些单体后记录介质的全息性能显著提高.

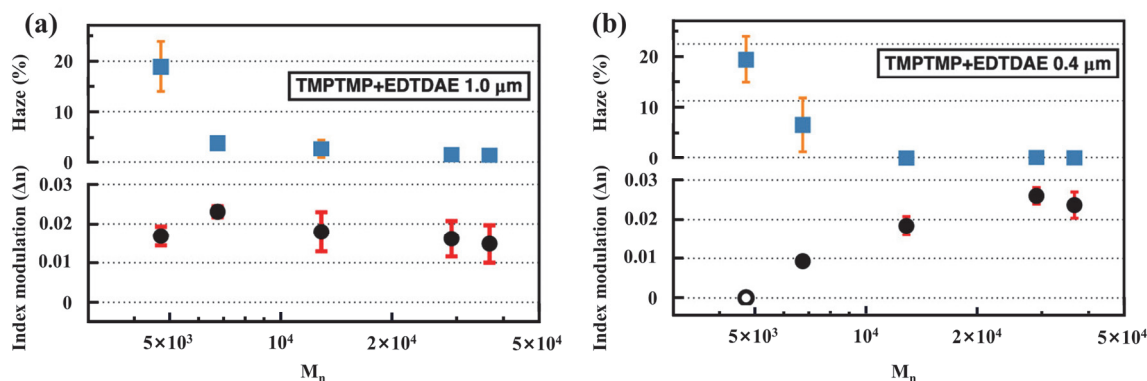


图 11 不同分子量聚氨酯对记录介质全息性能的影响. 在光栅间距为 1 μm (a) 和 0.4 μm (b) 时, 使用不同分子量的聚氨酯成膜树脂记录的全息光栅的 Δn 和雾度^[66]. 转载授权源于参考文献[66], 2022 版权所有, ACS Appl. Mater. Interfaces

Figure 11 The effect of different molecular weight polyurethanes on the holographic performance of the recording medium. Δn and haze of holographic gratings recorded with different molecular weight polyurethane film-forming resins at a grating pitch of 1 μm (a) and 0.4 μm (b)^[66]. Reprinted with permission from Ref. [66], Copyright 2022, ACS Appl. Mater. Interfaces

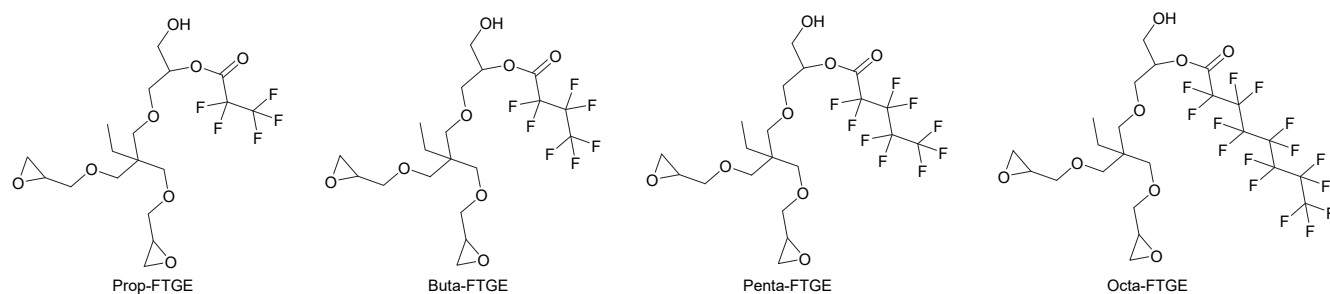


图 12 FTGEs 的结构式^[53]

Figure 12 Structural formulae of FTGEs^[53]

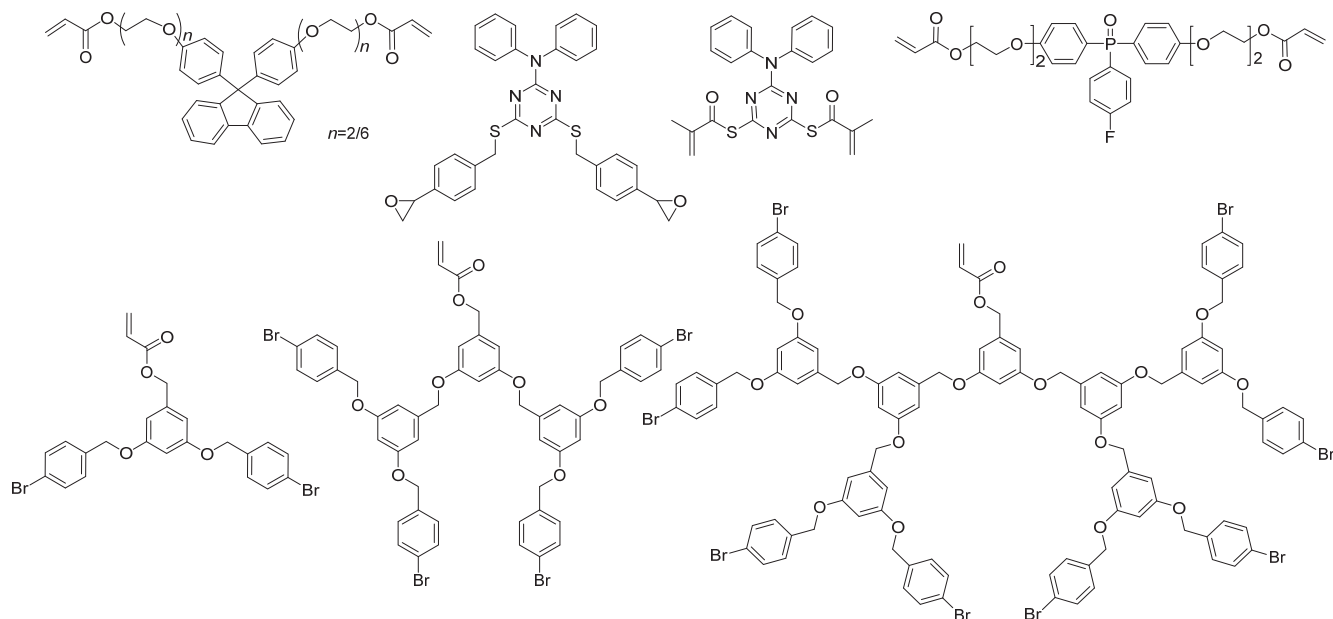


图 13 可用于光致聚合物体系的高折射率单体的结构式^[67-71]

Figure 13 Structural formulae of high refractive index monomers that can be used in photopolymer systems^[67-71]

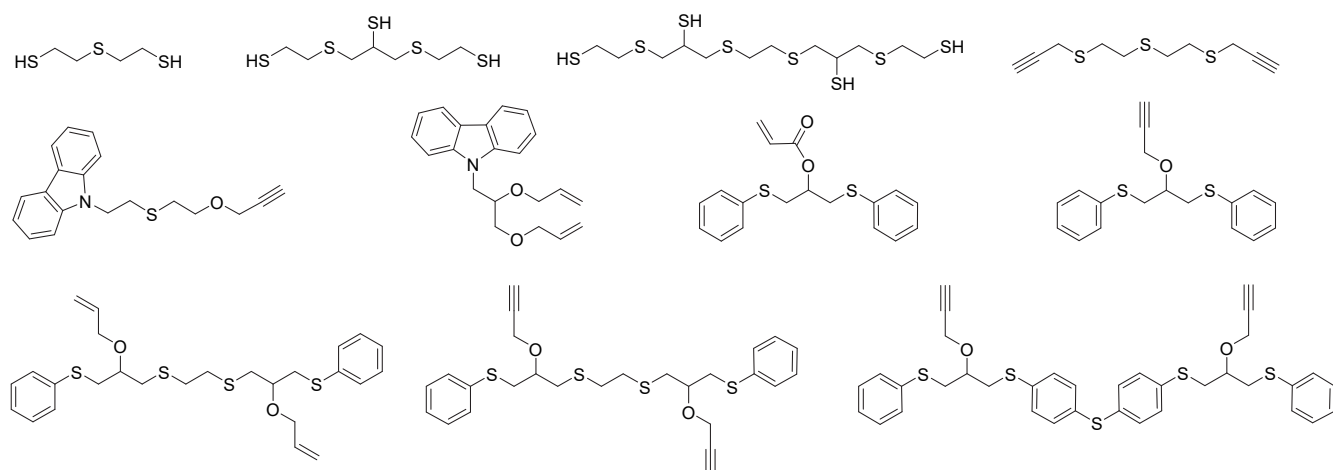


图 14 Bowman 等^[13,15,63,72-73]开发的液态高折射率单体的结构式

Figure 14 Structural formula of the liquid high refractive index monomer developed by Bowman *et al.*^[13,15,63,72-73]

除了记录单体自身的折射率大小,其在光致聚合物配方中所占比例的高低也会影响介质的全息记录性能。当记录单体在成膜树脂中的浓度太低时,由于在曝光过程中没有足够的单体参与反应,光栅的 Δn 会受到严重限制。增加单体浓度,可以有效提高光栅的 Δn ^[51],这是因为在相干亮区单体浓度越高,聚合速率越快,其与相干暗区的浓度差异会变大,在更大浓度梯度的推动作用下,记录单体从相干暗区迁移至亮区的速度会加快^[74]。但光栅的 Δn 并不会随着记录单体含量的增加而无限增大,当单体过多时会出现过调制效应,光栅的衍射效率会明显降低^[63]。此外在聚合过程中分子量较大的聚合物链可能与成膜树脂相分离,也会导致介质的光学透明度和衍射效率降低^[15]。并且单体过多时,成膜树脂无法负载过多的单体,会导致记录介质以粘稠液体而非固

体薄膜的形式存在,同样会影响光栅质量,也不利于后续应用。

记录单体的尺寸大小也会影响其扩散速率,单体分子尺寸越大其扩散速率往往越低^[74-75],低扩散速率的记录单体会在记录过程中限制光栅的生长^[75],在全息记录完成后大部分残留单体会留在相干暗区,使得光栅的衍射效率在记录后几小时内就会出现显著降低^[21]。此外,如果单次曝光足够强,能局部耗尽亮区的记录单体,但记录单体的扩散速率太低,亮区内的单体得不到及时的补充,聚合反应将会优先在相干亮区和相干暗区的交界处发生,从而造成“兔耳”效应^[18]。因此,单体反应和扩散的速度需要相互匹配,这样才能保证光栅具有良好的稳定性。

由于(甲基)丙烯酸酯类单体的自由基加成聚合反应

是将聚合前未反应单体之间的范德华距离在聚合时转变为共价键^[15,74,76],因此在聚合后通常都会出现一定程度的体积收缩.为了解决这一问题,可采用在光致聚合物配方中添加纳米粒子^[77-79]、树枝状单体^[80]、使用环状单体开环聚合^[81]和硫醇-烯/炔逐步聚合^[15,63,72-73]等方案.

4.4 添加剂

光致聚合物中添加剂的种类较多,通常含量都不高,但却发挥着不可或缺的作用.纳米粒子是一种常用的添加剂,其本身具有较高的折射率,引入全息记录介质有助于快速构建光栅,可以极大地提高记录光栅的 Δn ,同时抑制聚合引起的收缩,从而提高介质的灵敏度和尺寸稳定性^[76-79,82].在全息记录介质中引入纳米粒子一方面需要控制好纳米粒子的尺寸分布均匀性,防止纳米粒子发生聚集,这需要纳米粒子与体系中的其他组分具有良好的相容性;另一方面纳米粒子与记录介质中其他组分不会发生化学反应.为了实现高分散性,需要对纳米粒子表面进行处理^[78],使其在成膜树脂中无需任何其他化学反应即可均匀且稳定地分布^[14].黄明举等^[78-79]以柠檬酸钠、磷酸钠聚合物、十二烷基苯磺酸钠和十六烷基三甲基氯化铵对 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 纳米粒子进行改性,使其在记录介质中的分散性和溶解度明显提高,从而显著提升了全息记录性能.2019年,Smalyukh等^[83]将己硫醇和4'-氰基-4'-(8-巯基辛氧基)联苯修饰的ZnS纳米粒子添加到HPDLC体系中,也获得了全息记录性能较好的样片.

除对纳米粒子进行表面修饰外,引入有机-无机杂化纳米粒子也可以在保证纳米粒子高分散性的同时提升样片的全息记录性能.2007年,Kawakami等^[84]设计合成了有机改性的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS).POSS的引入可以增加成膜树脂内部的自由体积并起到增塑剂的作用有利于记录单体的扩散和迁移.此外,掺入POSS可以提高材料的尺寸稳定性,有助于减少材料的体积收缩.2012年,Park等^[85]的研究表明引入POSS还可以解决纳米颗粒聚集引起的光散射问题.2019年,解孝林等^[86]进一步研究了不同类型POSS对材料性能的影响.八双键POSS会显著增加体系黏度不利于样片中液晶分子的扩散和迁移,光栅的衍射效率显著降低,因此在材料设计过程中要考虑POSS对体系粘度的影响,优先选择低粘度POSS.2022年,谭小地等^[52]利用MMA单体对八双键POSS进行改性制备得到了星形POSS-PMMA大分子,降低分子中双键含量的同时提高了POSS在体系中的相容性.引入POSS-PMMA后,样片获得了菲醌(PQ)/PMMA体系最高的灵敏度.

相较于无机纳米粒子在有机体系中的低分散性,有机纳米粒子在成膜树脂中具有相容性好、分散均匀的独特优势.2016年,Tomita等^[87]报道了一种包含三嗪和芳环单元的新型超支化聚合物(HBP,结构式见图15),高度支化的主链使得HBP在电镜下呈现为尺寸均匀的纳

米粒子,这种有机纳米粒子具有1.82的超高折射率^[88],并且在成膜树脂中具有良好的分散性和溶解度.研究发现记录介质的灵敏度随着HBP添加量的增加而增大.由于纳米粒子的高折射率增加了成膜树脂基体与单体聚合形成的聚合物之间的折射率差异,含25%(ϕ)HBP的记录介质在532 nm激光曝光可以获得0.022的 Δn .基于此,2020年,他们^[14]将光引发体系由Irgacure 784替换为RB和NPG,在532 nm激光的照射下,基态分子RB跃迁至激发单重态 RB^* ,之后变为激发三重态 $\text{RB}^{\bullet}$. RB^* 可以与NPG相络合,转变为 $\text{RB}^{\bullet-}$ 和 $\text{NPG}^{\bullet+}$. $\text{RB}^{\bullet-}$ 作为抑制自由基,在光聚合过程中可以延迟凝胶化^[29],从而保持较低的体系黏度,有利于单体和纳米粒子的迁移,因而HBP和单体分子在全息曝光时可以有效地相互扩散,最终在记录强度为5 mW/cm²的532 nm波长激光全息曝光下获得了 Δn 高达0.045的光栅.2021年,他们^[43]又将TCT、 N_3B 和 DiSC_3 作为三组分光敏引发体系引入到反应体系中.当添加25%(ϕ)HBP有机纳米粒子时,记录介质在强度为10 mW/cm²的640 nm波长激光下获得了0.03的 Δn ,实现了红光波段的全息记录.

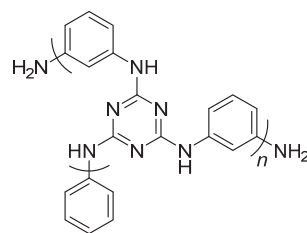


图15 HBP纳米粒子的结构式^[14,43,87]

Figure 15 Structural formula of HBP nanoparticle^[14,43,87]

但是添加纳米粒子后全息记录介质往往会有较高的光散射损失,这是由于纳米粒子或纳米粒子聚集体和单体聚合后形成的聚合物之间存在界面不连续性,从而导致瑞利散射的发生.瑞利散射与纳米粒子的直径呈正相关,减小纳米粒子直径可以有效降低瑞利散射的发生^[89],同时直径小的纳米粒子扩散和迁移速度更快,有利于提高记录介质的灵敏度.与此同时,小尺寸会产生极高的表面能,使得纳米粒子很容易团聚,因而调控好纳米粒子的尺寸及其与各组分间的平衡尤其重要.

添加甲酸钠、1-巯基-2-丙醇、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、柠檬酸钠等链转移剂(CTA)可以终止增长的聚合物链,防止聚合物链过长、聚合度过高而导致聚合物与成膜树脂相分离,影响记录介质的光学性能和衍射效率.Sheridan等^[90]发现CTA还可以使体积大、活性低的自由基(包括链增长自由基)发生自由基转移反应,产生体积小、活性高的自由基并引发新的聚合物链增长,降低了聚合物的平均链长,进而减少了记录介质的非局部响应,有利于记录光栅在高空间频率下获得更高的 Δn .此外,如图16(a)所示,Naydenova等^[91]研究发现平均链长的降低也有利于记录光栅获得更高的衍射效率.这是因

为当记录介质中低分子量聚合物链占比较高时,光栅形成的机理更近似 Kogelnik 方程,光栅衍射效率显著提高,可以获得更高的空间分辨率^[92]。

但是,较短的聚合物链更容易从相干亮区反向扩散到相干暗区^[93],这会导致光栅的衍射效率在记录后衰减^[92,94-95]。添加甘油等自由基清除剂(FRS)可以使从亮区边缘扩散到暗区边缘的短聚合物链失活,限制聚合物链延伸到相干暗区^[91]。Mihaylova 等^[94]发现在体系中加入交联剂(*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺)可以在光栅形成过程中将聚合物链锁定在一起,防止其扩散。交联剂加入后光栅的衍射效率不会发生明显降低,显著提高了 VHG 的稳定性。2021 年, Bianco 等^[51]研究表明在没有交联剂的样片中, VHG 的衍射效率在热处理后明显降低,而添加交联剂后, VHG 的 Δn 增加了一倍。交联剂的加入可显著提高 VHG 的热稳定性并且可以通过后处理提高 VHG 的性能。

除了作为自由基清除剂外,甘油还可以发挥增塑剂的功能,减弱聚合物分子间的次价键,增加聚合物的可塑性和柔韧性。Mihaylova 等^[11]发现甘油作为增塑剂在曝光过程中使得未反应的单体能够更快地扩散到相干亮区参与聚合反应,因而添加了甘油的记录介质能获得更加均一的 Δn 。此外 Naydenova 等^[75]进一步研究了甘油对聚合反应的影响,实验结果表明甘油的加入使记录介质中单体的聚合速率提高了 60%,这是因为作为增塑剂的甘油可以提高未反应的单体分子以及自由基的扩散能力,有利于聚合物链的启动和现有链的生长,从而提高单体的聚合反应速率。2021 年,蒋晓瑜等^[96]通过实验证明了甘油对单体迁移扩散的影响,如图 16(b)所示,随着甘油浓度从 0.035 mol/L 增加到 0.21 mol/L,成膜树脂柔韧性得到提高, *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)的扩散系数从 $8.25 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 增长至 $10.38 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

为满足商业化应用需求,光致聚合物也应具有良好

的存储稳定性。但光致聚合物材料中记录单体多为乙烯基类单体,其在室温下不需要外界环境刺激就可能产生自由基位点^[97-98],使部分记录单体聚合导致记录单体含量降低,记录介质保质期变短。Park 等^[99]通过在配方中加入单体稳定剂对羟基苯甲醚(MEHQ),抑制单体暗反应。在存储三个月后,样片中单体的消耗量由加入前的 13.5%降低至加入后的 5.6%,说明 MEHQ 的加入提高了样片的存储稳定性。

4.5 后处理

VHG 记录结束后由于记录阶段产生的浓度梯度会导致相干亮区的短链聚合物会反向扩散到相干暗区,同时相干暗区未反应的单体、引发剂、光敏染料等小分子会扩散到相干亮区,这会造成 VHG 不稳定,衍射效率降低^[93]。因而光栅记录后需要进行光照和/或加热等后处理来锁定全息光栅。2019 年, Pascual 等^[100]发现通过 LED 光固化处理可以将未反应的活性组分消耗完,使得 VHG 的稳定性提高。2021 年, Bianco 等^[51]发现通过热处理可以提高体系的流动性,亮区聚合物链可以实现重排,促进了聚合物与成膜树脂的相分离,使得记录介质在保持原有 VHG 不变的条件下进一步提高 Δn 。同年,李晓华等^[48]研究证明通过适当的热处理和 UV 固化能够有效提高 VHG 的全息性能,此外曝光结束后 3 min 的暗反应可以实现单体充分聚合和扩散,最终 VHG 的 Δn 可以达到 0.06。

5 光致聚合物在 HMD-AR 中的应用进展

Bayfol®HX 是目前综合性能最优的光致聚合物,它的推出极大地推动了全息波导显示系统的发展。2014 年, Lee 等^[59]利用空间复用和波长复用技术在 Bayfol®HX 薄膜中制备了具有全彩和透镜阵列功能的全息光学元件。基于此,他们实现了在光学透视 AR 系统

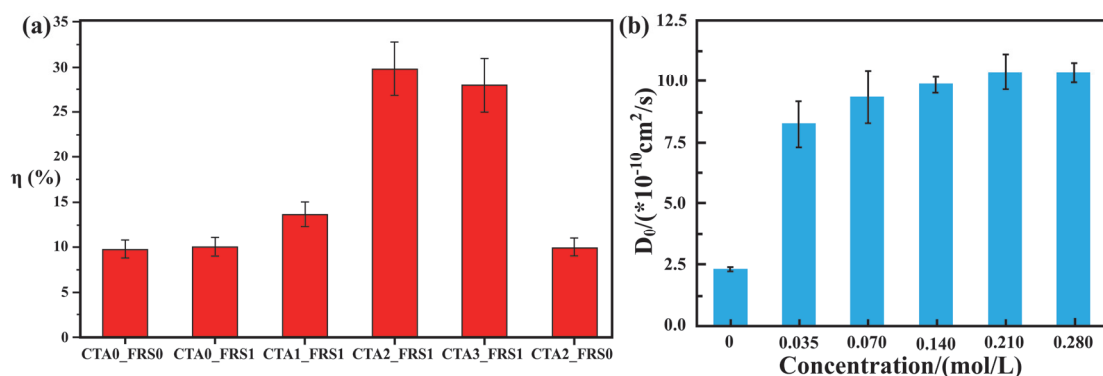


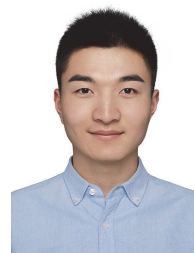
图 16 (a)不同光致聚合物配方记录反射光栅的衍射效率^[91], 转载授权源于参考文献[91], 2016 版权所有, ACS Appl. Mater. Interfaces. (b)含不同浓度甘油的记录介质在曝光初始阶段 NVP 的扩散系数^[96]. 转载授权源于参考文献[96], 2021 版权所有, Polymers
Figure 16 (a) Diffraction efficiency of recorded reflection gratings for each of the photopolymer formulations^[91]. Reprinted with permission from Ref. [91], Copyright 2016, ACS Appl. Mater. Interfaces. (b) Diffusion coefficient of NVP at the initial stage of exposure for recording medium containing different concentrations of glycerol^[96]. Reprinted with permission from Ref. [96], Copyright 2021, Polymers

中全彩三维虚拟图像的显示. 但空间复用和波长复用意味着要共享材料的折射率调制, 可能会造成系统的效率降低. 为解决这一问题, 2017 年, 李海峰等^[60]利用 Bayfol®HX 制备了一种基于空间变化的体全息光栅 (SVVHG). 他们在不使用传统多路复用方案的情况下获得了 52° 的视场角、31.9% 的系统效率和高的亮度均匀性. 2018 年, Yoshida 等^[7]开发了全息波导显示器的独特生产工艺. 首先利用双光束干涉曝光在 Bayfol®HX 薄膜中形成 VH, 而后将 VH 以层压工艺粘贴到塑料波导上, 最后将塑料全息波导切割成符合所需设计的形状即可制得一枚质量仅 3.6 g 的 AR 镜片. 该生产工艺提高了 AR 眼镜的设计自由度和生产效率, 有利于 HMD-AR 的商业化应用. 为提高用户的使用舒适度, HMD-AR 光学系统需要在提供大视场角的同时扩大用户的眼动范围. 2021 年, Wetzstein 等^[61]利用 Bayfol®HX 在现有光学设计的基础上开发了新的光学透视模式, 实现了瞳孔 ± 10 mm 的水平眼动范围和 ± 4 mm 的垂直眼动范围. 除利用 Bayfol®HX 光致聚合物薄膜外, 李晓华等^[40]在 2020 年利用金纳米粒子掺杂的光致聚合物实现了具有 30° 对角线视场角的绿色单色波导显示系统. 2021 年, 李晓华等^[48]以 PVAc 为成膜树脂, 通过适当的热处理和 UV 固化获得了 Δn 高达 0.06 的 VH, 开发了具有 28° 对角线视场角的紧凑型 AR 显示系统.

6 结语

HMD-AR 是新一代显示技术的重要应用出口, VH 是最有实用前景的主流 AR 方案, 而具有优异全息记录性能的光致聚合物是实现其大规模应用的基础. 目前国外对光致聚合物记录介质的研究已非常深入, 杜邦、科思创等公司已推出了商业化产品, 而国内由于起步晚, 记录介质的综合性能与国外商业化产品相比仍有较大差距, 特别需要加强相关的材料研究. 从现有的研究进展可以看出, 优化光致聚合物配方中单个组分均可以提升记录介质的全性能, 但多组分间具有协同效应或相互制约关系. 因此, 后续开发高性能光致聚合物记录介质, 不仅要借鉴已有的研究成果, 例如合理选择光敏体系, 优化成膜树脂分子量、交联密度, 降低成膜树脂折射率, 设计反应活性高、粘度低、易迁移的高折射率单体, 多种记录单体搭配使用, 选择合适的链转移剂、增塑剂、自由基清除剂等添加剂以及优化后处理方式, 而且在设计新组分的基础上要开展大量的配方研究和全性能测试, 通过材料研究团队与光学设计团队的紧密合作, 不断进行配方的迭代与升级, 优化记录介质与全息曝光方案的匹配性, 才能共同推动国产商业化记录介质与 HMD-AR 产品的诞生.

作者简介



郭斌, 中国科学院理化技术研究所有机化学专业在读博士生, 主要从事光聚合材料的研究.



赵榆霞, 中国科学院理化技术研究所研究员, 博士生导师. 2001 年在中科院理化技术研究所获博士学位, 入选北京市科技新星和江苏省双创人才, 获得军队科技进步二等奖. 主要研究方向为光聚合材料与光聚合技术、光疗药物和水溶性功能聚合物.

References

- [1] Cakmakci, O.; Rolland, J. J. *Disp. Technol.* **2006**, 2, 199.
- [2] Rolland, J.; Cakmakci, O. *Opt. Photonics News* **2009**, 20, 20.
- [3] Carmigniani, J.; Furht, B.; Anisetti, M.; Ceravolo, P.; Damiani, E.; Ivkovic, M. *Multimed. Tools. Appl.* **2011**, 51, 341.
- [4] Kress, B.; Starner, T. In *Photonic Applications for Aerospace, Commercial, and Harsh Environments IV*, Eds.: Kazemi, A. A.; Kress, B. C.; Thibault, S., SPIE, Baltimore, **2013**, pp. 62-74.
- [5] Weng, Y. S. *Ph.D. Dissertation*, Southeast University, Nanjing, **2019** (in Chinese). (翁一士, 博士论文, 东南大学, 南京, **2019**.)
- [6] Kemeny, A.; Chardonnet, J.-R.; Colombet, F. V. In *Getting Rid of Cybersickness*, Springer, Cham, **2020**, pp. 63-91.
- [7] Yoshida, T.; Tokuyama, K.; Takai, Y.; Tsukuda, D.; Kaneko, T.; Suzuki, N.; Anzai, T.; Yoshikaie, A.; Akutsu, K.; Machida, A. *J. Soc. Inf. Disp.* **2018**, 26, 280.
- [8] Xie, X. L.; Peng, H. Y.; Ni, M. L. *Holographic Polymer Materials*, Science Press, Beijing, **2020**, pp. 16-20 (in Chinese). (解孝林, 彭海炎, 倪名立, 全息高分子材料, 科学出版社, 北京, **2020**, pp. 16-20.)
- [9] Thomas, J.; Christenson, C. W.; Blanche, P.-A.; Yamamoto, M.; Norwood, R. A.; Peyghambarian, N. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 416.
- [10] Zheng, G.; Mühlenbernd, H.; Kenney, M.; Li, G.; Zentgraf, T.; Zhang, S. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 10, 308.
- [11] Cody, D.; Naydenova, I.; Mihaylova, E. *Appl. Opt.* **2013**, 52, 489.
- [12] Pramitha, V.; Das, B.; Joseph, J.; Joseph, R.; Sreekumar, K.; Kartha, C. S. *Opt. Mater.* **2016**, 52, 212.
- [13] Alim, M. D.; Glugla, D. J.; Mavila, S.; Wang, C.; Nystrom, P. D.; Sullivan, A. C.; McLeod, R. R.; Bowman, C. N. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 1217.
- [14] Tomita, Y.; Aoi, T.; Hasegawa, S.; Xia, F.; Wang, Y.; Oshima, J. *Opt. Express* **2020**, 28, 28366.
- [15] Hu, Y.; Kowalski, B. A.; Mavila, S.; Podgórski, M.; Sinha, J.; Sullivan, A. C.; McLeod, R. R.; Bowman, C. N. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 44103.
- [16] Piao, J.-A.; Li, G.; Piao, M.-L.; Kim, N. *J. Opt. Soc. Korea* **2013**, 17, 242.

- [17] Mukawa, H.; Akutsu, K.; Matsumura, I.; Nakano, S.; Yoshida, T.; Kuwahara, M.; Aiki, K. *J. Soc. Inf. Disp.* **2009**, *17*, 185.
- [18] Kowalski, B. A.; McLeod, R. R. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2016**, *54*, 1021.
- [19] Liu, A. *Ph.D. Dissertation*, Southeast University, Nanjing, **2019** (in Chinese). (刘昇, 博士论文, 东南大学, 南京, **2019**.)
- [20] Bruder, F. K.; Hagen, R.; Rolle, T.; Weiser, M. S.; Facke, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4552.
- [21] Mikulchik, T.; Martin, S.; Naydenova, I. *Appl. Opt.* **2017**, *56*, 6348.
- [22] Lalevée, J.; Allonas, X.; Jradi, S.; Fouassier, J.-P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1872.
- [23] Kawana, M.; Takahashi, J.-i.; Yasui, S.; Tomita, Y. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 053105.
- [24] Lin, S.-H.; Hsiao, Y.; Hsu, K.-Y. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2009**, *11*, 024012.
- [25] Sabol, D.; Gleeson, M. R.; Liu, S.; Sheridan, J. T. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 053113.
- [26] Galli, P.; Evans, R. A.; Bertarelli, C.; Bianco, A. In *Photosensitive Materials and their Applications*, Eds.: McLeod, R. R.; Villalobos, I. P.; Tomita, Y.; Sheridan, J. T., SPIE, Online, **2020**, pp. 123-130.
- [27] *Industrial Photoinitiators: a Technical Guide*, Translated by Wu, S. K.; Hong, X. Y., Science Press, Beijing, **2022**, pp. 88-89 (in Chinese). (吴世康, 洪啸吟译, 光引发剂原理和应用, 科学出版社, 北京, **2022**, pp. 88-89.)
- [28] Peng, H.; Bi, S.; Ni, M.; Xie, X.; Liao, Y.; Zhou, X.; Xue, Z.; Zhu, J.; Wei, Y.; Bowman, C. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8855.
- [29] Ni, M.; Peng, H.; Liao, Y.; Yang, Z.; Xue, Z.; Xie, X. *Macromolecules* **2015**, *48*, 2958.
- [30] Huang, W.; Chen, L.; Xuan, L. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 38606.
- [31] Liu, L.; Xuan, L.; Zhang, G.; Liu, M.; Hu, L.; Liu, Y.; Ma, J. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 5566.
- [32] Liu, M.; Liu, Y.; Zhang, G.; Peng, Z.; Li, D.; Ma, J.; Xuan, L. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2016**, *49*, 465102.
- [33] Chen, G.; Ni, M.; Peng, H.; Huang, F.; Liao, Y.; Wang, M.; Zhu, J.; Roy, V.; Xie, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 1810.
- [34] Zhao, X.; Sun, S.; Zhao, Y.; Liao, R.-Z.; Liao, Y.; Peng, H.; Xie, X. *Science China Materials* **2019**, *62*, 1921.
- [35] Smothers, W. K.; Monroe, B. M.; Chan, D. M. *US 4959284*, **1990**.
- [36] Kim, G. W.; Jun, W. G.; Lee, S. K.; Cho, M. J.; Jin, J.-I.; Choi, D. H. *Macromol. Res.* **2005**, *13*, 477.
- [37] Tao, S.; Zhao, Y.; Wan, Y.; Zhai, Q.; Liu, P.; Wang, D.; Wu, F. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 08KD01.
- [38] Wang, Z.; Zhang, D. Q.; Zhao, Y.; Zhang, Y. L.; Zhao, Y. X. *Imaging Science and Photochemistry* **2018**, *36*, 211 (in Chinese). (王震, 张荻琴, 赵宇, 张云龙, 赵榆霞, 影像科学与光化学, **2018**, *36*, 211.)
- [39] Zhang, D. Q.; Zhao, Y.; Zhang, Z.; Zhu, J. H.; Zhao, Y. X. *Acta Optica Sinica* **2022**, *42*, 0209001 (in Chinese). (张荻琴, 赵宇, 张震, 朱建华, 赵榆霞, 光学学报, **2022**, *42*, 0209001.)
- [40] Shen, Z.; Zhang, Y.; Liu, A.; Weng, Y.; Li, X. *Opt. Mater. Express* **2020**, *10*, 312.
- [41] Lu, W.-g.; Xiao, R.; Liu, J.; Wang, L.; Zhong, H.; Wang, Y. *Opt. Lett.* **2018**, *43*, 675.
- [42] Berneth, H.; Rölle, T.; Bruder, F.-K.; Fäcke, T.; Weiser, M.-S.; Hönel, D. *EP 2450893*, **2012** [Chem. Abstr. **2012**, *156*, 651750.]
- [43] Narita, A.; Oshima, J.; Iso, Y.; Hasegawa, S.; Tomita, Y. *Opt. Mater. Express* **2021**, *11*, 614.
- [44] Berneth, H.; Bruder, F. K.; Fäcke, T.; Hansen, S.; Kawamura, K.; Pitzer, L.; Kern, S.; Wewer, B.; Rölle, T. *Polymers* **2021**, *13*, 3517.
- [45] Nimmi, K. P.; Pramitha, V.; Sreekumar, K.; Kartha, C. S.; Joseph, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 1238.
- [46] Nakazawa, N.; Ono, M.; Takeuchi, S.; Sakurai, H.; Hirano, M. In *Holographic Materials IV*, Ed.: Trout, T. J., SPIE, San Jose, **1998**, pp. 182-193.
- [47] Shelkovnikov, V.; Vasiliev, E.; Derevyanko, D.; Bukhtoyarova, A.; Berezhnaya, V.; Shundrina, I. *J. Mater. Sci.* **2023**, *58*, 983.
- [48] Shen, Z.; Weng, Y.; Zhang, Y.; Wang, C.; Liu, A.; Li, X. *Polymers* **2021**, *13*, 936.
- [49] Shi, Z.; Li, W.; Pi, H.; Liu, H.; Chen, H.; Li, P.; Jiang, X. *Mater. Today Chem.* **2022**, *26*, 100999.
- [50] Mihaylova, E. M. *Coatings* **2022**, *12*, 1765.
- [51] Galli, P.; Evans, R. A.; Bertarelli, C.; Bianco, A. *J. Polym. Sci.* **2021**, *59*, 1399.
- [52] Hu, P.; Li, J.; Jin, J.; Lin, X.; Tan, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 21544.
- [53] Zhang, D.; Zhao, Y.; Zhang, Z.; Guo, B.; Zhu, J.; Ye, Y.; Zhao, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139*, 52161.
- [54] Legentil, P.; Berezyiat, C.; Colard, M.; Lee, Y.; Gentet, M.-C.; Martinez, C. In *Practical Holography XXXVII: Displays*, Eds.: Bjelkhagen, H. I.; Lee, S. H., SPIE, San Francisco, **2022**, pp. 17-25.
- [55] Shen, Z.; Su, X.; Tian, C.; Jiang, Y.; Yang, Y. In *Holography, Diffractive Optics, and Applications XII*, Eds.: Zhou, C.; Poon, T. C.; Cao, L.; Yoshikawa, H., SPIE, Online, **2022**, pp. 149-154.
- [56] Neipp, C.; Francés, J.; Martínez, F. J.; Fernández, R.; Alvarez, M. L.; Bleda, S.; Ortuño, M.; Gallego, S. *Polymers* **2017**, *9*, 395.
- [57] Fernandez, R.; Bleda, S.; Gallego, S.; Neipp, C.; Márquez, A.; Tomita, Y.; Pascual, I.; Beléndez, A. *Opt. Express* **2019**, *27*, 827.
- [58] Bruder, F.-K.; Frank, J.; Hansen, S.; Lorenz, A.; Manecke, C.; Meisenheimer, R.; Mills, J.; Pitzer, L.; Pochorovski, I.; Rölle, T. In *Digital Optical Technologies 2021*, Eds.: Kress, B. C.; Peroz, C., SPIE, Online, **2021**, pp. 26-49.
- [59] Hong, K.; Yeom, J.; Jang, C.; Hong, J.; Lee, B. *Opt. Lett.* **2014**, *39*, 127.
- [60] Yu, C.; Peng, Y.; Zhao, Q.; Li, H.; Liu, X. *Appl. Opt.* **2017**, *56*, 9390.
- [61] Cakmakci, O.; Qin, Y.; Bosel, P.; Wetzstein, G. *Opt. Express* **2021**, *29*, 35206.
- [62] Bruder, F.-K.; Frank, J.; Hansen, S.; Lorenz, A.; Manecke, C.; Meisenheimer, R.; Mills, J.; Pitzer, L.; Pochorovski, I.; Rölle, T. In *Optical Architectures for Displays and Sensing in Augmented, Virtual, and Mixed Reality (AR, VR, MR) II*, Eds.: Kress, B. C.; Peroz, C., SPIE, Online, **2021**, pp. 118-140.
- [63] Peng, H.; Nair, D. P.; Kowalski, B. A.; Xi, W.; Gong, T.; Wang, C.; Cole, M.; Cramer, N. B.; Xie, X.; McLeod, R. R.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2306.
- [64] Trentler, T. J.; Boyd, J. E.; Colvin, V. L. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1431.
- [65] Li, F.; Zhu, Z. W.; Wang, Y. C. *Imaging Science and Photochemistry* **2009**, *27*, 103 (in Chinese). (李芳, 朱宗文, 王跃川, 影像科学与光化学, **2009**, *27*, 103.)
- [66] Hu, Y.; Mavila, S.; Podgórski, M.; Kowalski, J. E.; McLeod, R. R.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2022**, *55*, 1822.
- [67] Chang, Y. M.; Yoon, S. C.; Han, M. *Opt. Mater.* **2007**, *30*, 662.
- [68] Lee, H.-j.; Sarwade, B. D.; Park, J.; Kim, E. *Opt. Mater.* **2007**, *30*, 637.
- [69] Kim, J.; Sarwade, B. D.; Oh, H.; Kim, E.; Lee, S.-G. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 4702.
- [70] Jeon, M.; Yoon, S. C.; Lee, J.; Han, M.; Lee, C. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 6912.
- [71] Khan, A.; Dagaard, A. E.; Bayles, A.; Koga, S.; Miki, Y.; Sato, K.; Enda, J.; Hvilsted, S.; Stucky, G. D.; Hawker, C. J. *ChemComm* **2009**, 425.
- [72] Peng, H.; Wang, C.; Xi, W.; Kowalski, B. A.; Gong, T.; Xie, X.; Wang, W.; Nair, D. P.; McLeod, R. R.; Bowman, C. N. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6819.
- [73] Mavila, S.; Sinha, J.; Hu, Y.; Podgórski, M.; Shah, P. K.; Bowman, C. N. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 15647.
- [74] Yoon, H.; Yoon, H.; Paek, S.-H.; Kim, J. H.; Choi, D. H. *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1190.
- [75] Cody, D.; Mihaylova, E.; O'Neill, L.; Naydenova, I. *Opt. Mater.* **2015**, *48*, 12.
- [76] Hata, E.; Tomita, Y. *Opt. Lett.* **2010**, *35*, 396.
- [77] Xue, X.; Hai, F.; Gao, L.; He, F.; Li, C.; Li, Y.; Huang, M. *Optik* **2013**, *124*, 6987.
- [78] Li, C.; Li, X.; Xue, X.; Huang, M. *Optik* **2014**, *125*, 6509.
- [79] Li, Y.; Wang, C.; Li, H.; Wang, X.; Han, J.; Huang, M. *Appl. Opt.* **2015**, *54*, 9799.
- [80] Jeong, Y.-C.; Jung, B.; Park, J.-K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4921.
- [81] Waldman, D. A.; Ingwall, R. T.; Dhal, P. K.; Horner, M. G.; Kolb, E. S.; Li, H.-Y. S.; Minns, R. A.; Schild, H. G. In *Diffractive and Holographic Optics Technology III*, Eds.: Cindrich, I.; Lee, S. H., SPIE, San Jose, **1996**, pp. 127-141.
- [82] Mitsube, K.; Nishimura, Y.; Nagaya, K.; Takayama, S.; Tomita, Y. *Opt. Mater. Express* **2014**, *4*, 982.
- [83] Peng, H.; Yu, L.; Chen, G.; Xue, Z.; Liao, Y.; Zhu, J.; Xie, X.; Smalyukh, I. I.; Wei, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 8612.
- [84] Hoque, M. A.; Cho, Y. H.; Kawakami, Y. *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*, 1192.
- [85] Jeong, Y.-C.; Jung, B.; Park, J.-K. *Macromol. Res.* **2012**, *20*, 623.
- [86] Ni, M.; Chen, G.; Wang, Y.; Peng, H.; Liao, Y.; Xie, X. *Compos. Part B: Eng.* **2019**, *174*, 107045.

- [87] Tomita, Y.; Urano, H.; Fukamizu, T.-a.; Kametani, Y.; Nishimura, N.; Odoi, K. *Opt. Lett.* **2016**, *41*, 1281.
- [88] Ishizu, K.; Tsubaki, K.; Mori, A.; Uchida, S. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 27.
- [89] Heller, W. *Rec. Chem. Prog.* **1959**, *20*, 209.
- [90] Guo, J.; Gleeson, M. R.; Liu, S.; Sheridan, J. T. *J. Opt.* **2011**, *13*, 095602.
- [91] Cody, D.; Gribbin, S.; Mihaylova, E.; Naydenova, I. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 18481.
- [92] Ortuño, M.; Fernandez, E.; Fuentes, R.; Gallego, S.; Pascual, I.; Beléndez, A. *Opt. Mater.* **2013**, *35*, 668.
- [93] Martin, S.; Naydenova, I. G.; Raghavendra, J. M.; Howard, R. G.; Toal, V. In *Holography 2005: International Conference on Holography, Optical Recording, and Processing of Information*, Eds.: Denisyuk, Y.; Sainov, V.; Stoykova, E., SPIE, Varna, **2006**, pp. 37-44.
- [94] Cody, D.; Naydenova, I.; Mihaylova, E. *J. Opt.* **2011**, *14*, 015601.
- [95] Ortuño, M.; Gallego, S.; Márquez, A.; Neipp, C.; Pascual, I.; Beléndez, A. *Materials* **2012**, *5*, 772.
- [96] Pi, H.; Li, W.; Shi, Z.; Chen, H.; Jiang, X. *Polymers* **2021**, *13*, 1754.
- [97] Matheson, M. S.; Auer, E.; Bevilacqua, E. B.; Hart, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 497.
- [98] Gleeson, M. R.; Sheridan, J. T. *JOSA B* **2009**, *26*, 1736.
- [99] Jeong, Y.-C.; Heo, Y.; Lee, J.; Lee, S.; Ahn, D.; Park, J.-K. *Opt. Mater.* **2013**, *35*, 547.
- [100] Ramirez, M. G.; Sirvent, D.; Morales-Vidal, M.; Ortuno, M.; Martinez-Guardiola, F. J.; Frances, J.; Pascual, I. *Polymers* **2019**, *11*, 632.

(Cheng, B.)