

行政院國科會 98 年度研究計畫期中報告

計畫名稱：低能隙光電用聚方酸類高分子的合成與特性研究(2/3)

計畫編號：NSC97-2221-E009-012-MY3

計畫主持人：黃華宗

執行機構：國立交通大學材料科學與工程學系

Abstract

In this article, two kinds of polysquaraines, which the octyl functional group were located at different place, were synthesized through polycondensation of 1-octylpyrrole and 3-octylpyrrole with squaric acid. The structures and properties of different polysquaraines have been characterized by measuring UV-Vis spectra and FT-IR spectra. We further prepared the codoped polysquaraine into phenanthrenequinone doped poly(methyl methacrylate) (PMMA/PQ) photopolymer. Try to utilize polysquaraines to improve the holography data storage characteristics.

The results were shown that the diffraction efficiency of PMMA/PQ has been improved to be 6 times larger through codoping polysquaraine. The dynamic range and sensitivity also have been increased at the

same time.

摘要

以 1-octylpyrrole 以及 3-octylpyrrole 與 squaric acid 來共聚合，形成取代基位置不同的兩種 polysquaraine，並以紅外線吸收光譜以及紫外光可見光光譜圖鑑定其結構與特性探討。我們將 polysquaraine 加入於 PQ 混摻 PMMA 的全像材料中，發現整個系統的繞射效率及動態範圍還有全像片的敏感度皆有所提升；繞射效率原本的 9% 上升到 55%，提升 6.11 倍左右；材料的動態範圍(M#) 則從 0.47 增加 1.05，提升了 2.23 倍；而材料敏感性方面則從 $0.056 \text{ cm}^2/\text{J}$ 增加到 $1.47 \text{ cm}^2/\text{J}$ ，是原本的 2.61 倍之多。

一、緒論

Squaraine，又可稱為 squarylium dye 或是方酸菁，是一種有機染料。其基本結構相當的簡單—分子結構中心是由方酸 (squaric acid) 反應後所留下的四圓環，加上兩個末端是芳香環或是具芳香性的共軛

雜環所組成。

Squaraine 最吸引人的特點在於這類染料於可見光至紅外光這段區域中有非常強烈且集中的吸收。很多的小分子甚至高分子都不一定具有這樣的特性，而 squaraine 卻可以以相當簡單的結構就達到。這是因為 Squaraine 本身的結構是由多電子的電子給體與缺電子的電子受體組合而成，因而產生強烈的推拉電子效應，導致結構間的鍵結更具有雙鍵的特性。此外，由於芳香環或具芳香性的雜環分子與殘留的四圓環會形成 1,3-雙取代的結構，這樣的結構可形成一個共軛的平面，不利扭轉而有助於維持芳香性，而在主架構中所有的鍵結有良好的共軛性，因此也有利於載子傳遞。

若將 squaraine 的主鏈延伸，也就是不斷重複電子給體電子受體交錯來形成主鏈，就可得到高分子型態的 Squaraine，我們稱之為 polysquaraine。多電子的芳香族化合物若有著兩個具反應性的位置可與缺電子的 squaric acid 反應，則就可沿用對稱型的合成方法來得到 polysquaraine。透過由四環與芳香環或雜環重複交替組成的高分子骨架可將能隙降到更低。延伸的共軛結構也使得他的能隙更小，對於提升本質導電度也有所幫助。

由於藉由調整所使用的多電子芳香環或雜環即可控制結構的多變性，因此合成出可調控光學性值的 squaraine/polysquaraine 就變得很容易了。設計不同結構的 squaraine/polysquaraine，賦予其不同的光化學與光物理性質，使得 squaraine/polysquaraine 近幾年來在多個領域 squaraine/polysquaraine 都有令人注目的貢獻。

Squaraine 的於 1965 年由 Triebs 與 Jacob 將 3,4-dihydroxycyclobut-3-ene-1,2-dione (squaric acid) 與兩當量的 pyrrole 在酸性環境下反應，得到了最初始的 squaraine。但該物的溶解度極差，可說是完全不溶於任何溶劑^{1,2}。

而後來 Sprenger 與 Ziegenbein 使用相似的反應合成出數種 squaraine — azuleno-squarylium 及 anilinosquarylium^{3,4}。他們使用親核性的 aniline 或 azulene 衍生物與 squaric acid 反應，在含有正丁醇與苯的混和溶劑中共沸而得到產物，成為後來大多數人普遍使用的合成方式。Havinga 等人的研究對於 squaraine 結構方面提供了相當大的貢獻。使用了 benzobisthiazoles 與 squaric acid 以及 croconic acid (squaric acid 的同系物) 合成出 polysquaraines 與 polycroconaines^{5,6}。由於更好的 donor-acceptor 特性，所以

polycroconaines 顯示了比 polysquaraine 更低的能隙。

Eléna Ishow 於 2007 年提出，使用具有 azobenzene group 做為部分結構的 squaraine 可利用其非線性光學性質來製備全像光柵⁷，結合本實驗室在 PMMA/PQ 全像材料上的開發，我們認為 polysquaraine 與 MMA 既然能夠產生光化學反應，那麼是有可能將這兩種材料應用於全像方面。因此我們使用 polysquaraine 摻雜於 PMMA 做為全像材料，也因此我們在此對全像術與全像材料加以說明。

全像術(Holography)，是一門立體光學儲存的技術，只要利用同調的物體光與參考光所構成的干涉光源加上適當的感光介質，就可記錄物體在三度空間中的資訊，故可以快速的存取資訊且儲存大量資料。全像術使用兩道同調性很高的雷射光束，而這兩道雷射光束可藉由將一束雷射光束利用分光鏡分成兩束得到。將其中一束雷射光照射在物體上，我們稱這道光束為物體光，物體光被物體反射後挾帶著物體資訊來到全像片上。而另一束雷射光，我們稱為參考光，則直接引到全像片上。兩道光於感光材料(全像片)上互相干涉，形成亮暗不一的干涉條紋，再藉由這些干涉條紋將物體光的振幅與相位的資訊儲存於全像片中。這些干涉條紋使得

全像片本身成為一個複雜的光柵。當我們要讀取資訊時，便以原參考光照射拍好的全像光柵，利用每個區域繞射光的繞射角度不同，在繞射光的方向還原出物體的訊號光。這就是全像術的記錄與重建。

全像術不同於以往的技術是因為一般的 CD 或 DVD 是以 2D 系統來儲存資料，而體積全像技術(Volume Holography)則可將儲存空間延伸至 3D，因為整個空間都可建立干涉條紋。藉由旋轉儲存媒體，多重干涉條紋可以儲存在同一個體積中，因此允許了小體積但擁有高密度的資料儲存^{8,9}。

找出適合的材料來運用在全像片的製作上是相當重要的需求。一般而言，製作全像媒體可分成三大種材料：光折變材料(Photorefractive materials)、光寫入材料(Photoaddressable materials)以及感光高分子材料(Photopolymer)，而在這當中感光高分子材料受到了大家的矚目，它具備了以下優點：對光的敏感度比光折變晶體與光寫入材料高；雖然光折變材料具備有非破壞性讀取的優點，但是該種材料可能在數小時後自動將記錄的資訊抹除；此外光折變材料需要培養單晶，製作成本高。而在光寫入材料方面，通常引入具有 azobenzene 的基團。這類材料具備可重複讀寫的特性，且加入這樣的官能基可以讓被記錄的資料維持長時間的穩定性，但是所製成的全像片繞射效率低。感光高分子不僅光敏感性高、材料動態

範圍大，且這類材料可以維持長時間的穩定性，讓儲存的資訊可被長時間的保存。另外，感光高分子的樣品製備簡單，成本低廉，因此近年來成為熱門的研究目標¹⁰。

由於 polysquaraine 其結構中心的四圓環容易受到親核性攻擊，而染料 PQ 則在光照後可以形成帶負電的自由基¹¹，我們認為這兩者很可能在一光照環境下產生光化學反應，因此我們也使用了 polysquaraine 與 PQ 混摻、將 PMMA 當作基材來製作全像片。我們將量測這兩個全像系統的繞射效率、動態範圍以及材料敏感性。藉此希望能製作出新的高品質感光高分子材料。

二、實驗

2.1 poly(1-octylpyrrole-co-squaric acid)合成

將三頸反應瓶與回流裝置組裝好，三頸反應瓶需要加裝分水器以達到共沸蒸餾之目的，之後抽真空再填充氮氣，抽充三次，確保反應環境無其他雜質干擾。將 squaric acid(0.57 g, 5 mmol)與 pyrrole 的衍生物 — 1-octylpyrrole(0.895 g, 5 mmol)以 1:1 的比例加到三頸反應瓶中，反應瓶中加入 1-丁醇(20 mL)與苯(10 mL)的共溶劑。加熱反應的混合液體，期間需要不斷地攪拌。

回流 24 個小時後即可得到較為稠狀的暗

藍色溶液。將此暗藍色溶液抽氣過濾後再迴旋濃縮，收集固體。接著再使用乙醚來浸洗這些固體。抽氣過濾收集沒有溶於乙醚的部分，再溶於氯仿中，重複純化步驟，即可得到產物。



2.2 poly(3-octylpyrrole-co-squaric acid)合成

與 2.1 上述步驟相同，使用同樣的裝置。squaric acid(0.057 g, 0.5 mmol)與 pyrrole 的衍生物 — 3-octylpyrrole(0.0895 g, 0.5 mmol)加到有 1-丁醇(20 mL)與苯(10 mL)之共溶劑的三頸反應瓶中。



2.3 全像材料製備

將計量的 Polysquaraine 溶於 dichloromethane 中，在室溫下攪拌 30 分鐘。取 1 g 的 PMMA 及計量的 Polysquaraine 溶液，加入 dichloromethane 中 (PMMA 溶液固含量為 20%(W/W)) 於室溫下攪拌待 PMMA 完全

溶解後，再添加0.05 g的PQ於溶液中，持續攪拌約2hr，則可得到高黏度的PMMA/PQ/PSQ的溶液。使用乾淨的玻璃板，650 μm 間隙的刮刀置於此玻璃板上，將上述反應所得到的溶液倒於玻璃板上，以適當的推力刮成平坦均勻的薄膜，再放到溫控加熱板上以35°C烘烤30分鐘去除dichloromethane，所得薄膜以供紫外光譜分析、折射率分析與全像記錄分析測量用。在此研究中PSQ1加入的重量百分比比例為：0.03、0.04 W/W%，而PSQ3加入比例分別為：0.05、0.07和0.1 W/W%。本文為方便起見使用代號來表示各系列樣品，代號為PMMA/PQ/xPSQy，此處x代表PSQ的重量百分比，y表示烷鏈取代基於pyrrole上的位置。

三、結果與討論

傅氏紅外線光譜分析(FTIR)

本研究僅就PSQ1與PSQ3的紅外線光譜與文獻來相對照¹²，證明是否合成出我們所需的高分子結構。圖1和圖2分別為PSQ1與PSQ3的FT-IR光譜圖，從圖中，我們發現PSQ1與PSQ3於1620 cm^{-1} 附近都有強烈的吸收，這是Polysquaraine結構中由squaric acid提供的四環部分上的CC + CO鍵結的stretching所引起的¹³。這個部分的結構應為

沿著整個高分子骨架電子未定域化的共振結構，故四環上面的碳氧鍵結性質應介於雙鍵與單鍵之間，也因為這樣的共軛效應，使得雙鍵的 π 電子分散在整個共軛系統上，顯示出這樣的高分子有一個共振穩定的zwitterion結構¹⁴。此外，在1730 cm^{-1} 與1790 cm^{-1} 附近，PSQ1與PSQ3兩者皆有強度較弱的吸收峰出現，這可能是因為四環上所擁有的C=O鍵結所致，與squaric acid於該處的吸收峰相比，PSQ1與PSQ3的吸收波數較小；而與squarate相比，共軛程度顯示相近，因此該處的吸收峰可引申為有確實的共振結構¹⁵。而也有其他篇文獻指出¹⁴，1700 cm^{-1} 附近的吸收峰也有可能是因為高分子鏈尾端結束部分的官能基或者是形成微量比例的1,2-oriented diketonic isomer unit接在分子骨架上做為一個副產物所導致的現象。

紫外光可見光光譜儀(UV-Vis)

將PSQ1以及PSQ3溶入chloroform中，量測得其紫外光可見光光譜圖，結果如圖3。

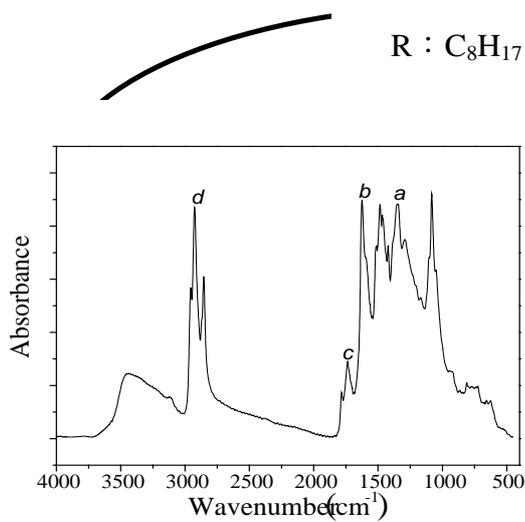


圖 1 PSQ1 之傅式紅外線光譜分析圖

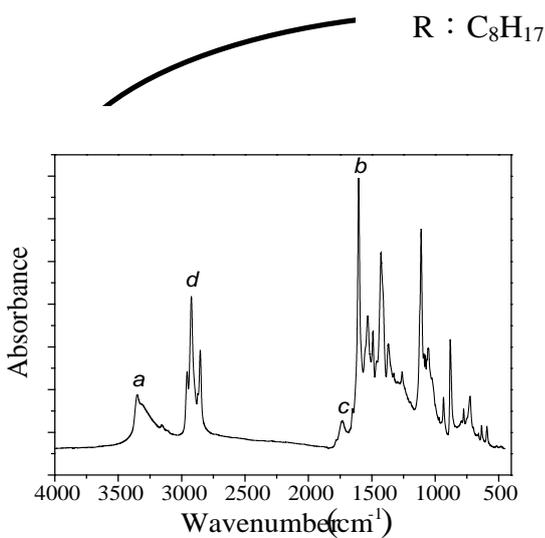


圖 2 PSQ3 之傅式紅外線光譜分析圖

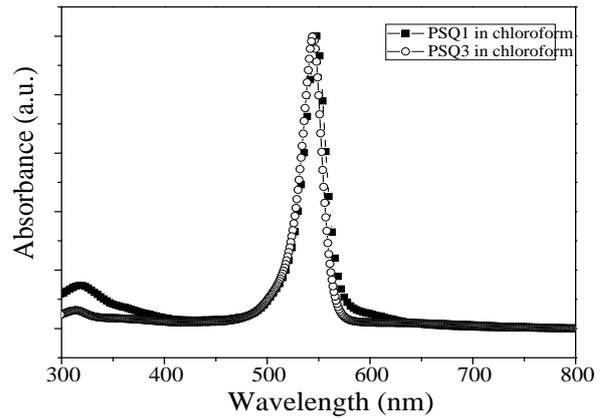


圖 3 PSQ1 與 PSQ3 溶於 chloroform 之溶液紫外光可見光光譜圖

圖 3 為 PSQ1 與 PSQ3 的 chloroform 溶液所測得之紫外光可見光光譜疊圖，兩者的最大吸收波長約在 550nm 附近；由於在調配溶液的過程中，沒有將摻入的 polysquaraine 定量，因此我們將圖譜 normalized，單純表示 PSQ1 以及 PSQ3 的最大吸收波長位置。

光化學分析

圖 4 為摻入不同 PSQ3 含量於 PMMA/PQ 全像材料在曝光前後的紫外光—可見光光譜圖。曲線的命名表達了 PMMA 混摻 PQ 全像材料中所摻入不同重量百分比的 PSQ3，而這樣的系統又再細分為曝光前與曝光後的情況。

在此圖中我們可以發現，位於 514 nm 的位置吸收峰強度小，伴隨著 PSQ3 的增加而有提升的現象，而在 532 nm 的位置的吸收

峰，由於加入了 PSQ3，導致此波長下的吸收強度太大，因而不利於全像的記錄，故我們選擇了 514 nm 為我們所使用的雷射波長。圖中 PSQ3 在 550nm 處的吸收強度隨著加入的比例不同而有所變化，而未摻入 PSQ3 的單純 PQ 混摻 PMMA 吸收曲線則是在 550 nm 處沒有吸收峰。所有樣品在完全曝光後，可以很清楚的發現不同含量下的 PSQ3 其吸收峰都消失不見了，此外，在 420 nm 處代表 PQ 的吸收峰，不論有無加入 PSQ3，也在曝光後消失了。

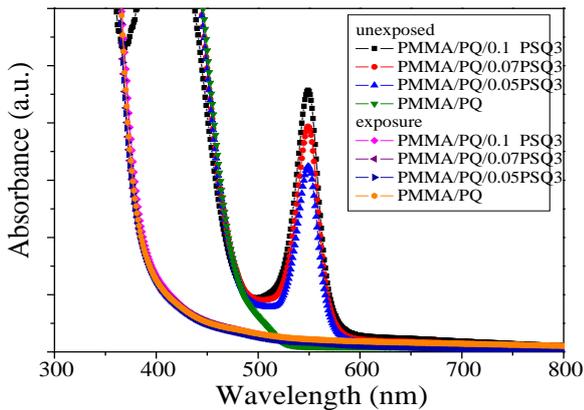


圖 4 不同 PSQ3 含量於 PMMA/PQ 全像片的紫外光可見光光譜圖

圖 5 則為摻入不同 PSQ1 含量於 PMMA/PQ 全像材料的紫外光可見光光譜圖。在圖中我們所觀察到的現象與 PSQ3 系列相比差異不大，但由於 PSQ1 的溶解度太差，因此在紫外光可見光光譜圖中，PSQ1 的吸收強度就相對的低了許多。不過因為在

532nm 附近的吸收還是會因為加入 PSQ1 而有較大的吸收值，因此適合使用 514nm 的雷射光來做為記錄與讀取。

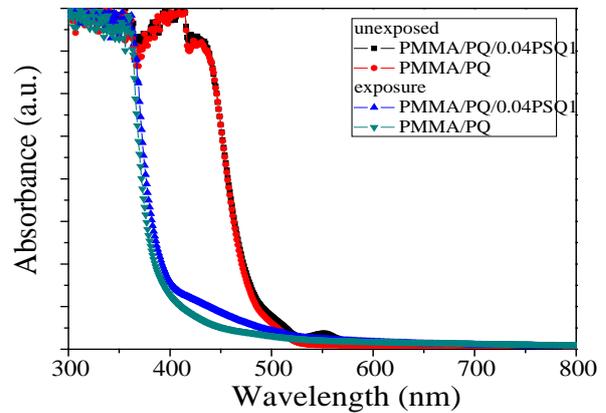


圖 5 不同 PSQ3 含量於 PMMA/PQ 全像片的紫外光可見光光譜圖

繞射效率量測

使用經過同調化、波長為 514 nm 的氬離子雷射，並以兩道雷射夾角 30° 的角度入射至樣品表面，來做光柵寫入的動作。再使用 514 nm 的光源做為讀取光源來量測繞射效率的強度。我們定義繞射效率 (η) 為繞射光強度 (I_D) 除以繞射光強度加上穿透光強度 (I_T) 的總和：

$$\eta = \frac{I_D}{I_D + I_T}$$

而繞射效率又可定義為：

$$\eta = \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta}$$

其中 θ 即為布拉格角，而 λ 為使用雷射之波長， d 則為全像片的厚度， Δn 是調製

折射率。

圖 6 是將不同含量的 PSQ1 摻入 PQ 混摻 PMMA 系統的繞射效率圖，曲線的命名方式同圖 6，也就是 PMMA 混摻 PQ 全像材料中所摻入不同重量百分比的 PSQ1。

以圖 6 中黑色曲線為例，我們可以看到單純摻雜 PQ 的高分子系統中，當曝光能量到達 3.0 J/cm^2 時，繞射效率達到最大值，但曝光能量超過 3.0 J/cm^2 後，繞射效率開始下降，這是雜訊光柵產生所致。雜訊光柵是材料的散射中心或是組成的均勻性不足所造成，導致大部分入射光的能量被散射掉，這也是體積全像或是光折變材料的特性¹⁶。因此當給予的曝光能量產生繞射效率最大值時，表示記錄單一全像的曝光能量已達上限，也就是說在全像多工記錄時每一張全像的曝光能量不能超過此一上限值，否則記錄的全像品質會降低。

此外我們發現，隨著添加的 PSQ1 的含量越多，繞射效率就越低 (0.1%)。由於純 PQ-PMMA 系統的繞射效率是由 PQ 與 MMA 單體反應產生的折射率差異貢獻而來，可能是因為 PSQ1 會與 MMA 單體以及 PQ 產生化學反應，使系統中的 PQ 和殘存的 MMA 單體數目減少，以及 PSQ1 與 PQ 以及 MMA 所形成光化學產物對折射率差異並無

明顯貢獻，造成反應之後對折射率差異有貢獻的產物的總量下降，因此折射率的落差就縮小了，而繞射效率也跟著下降。

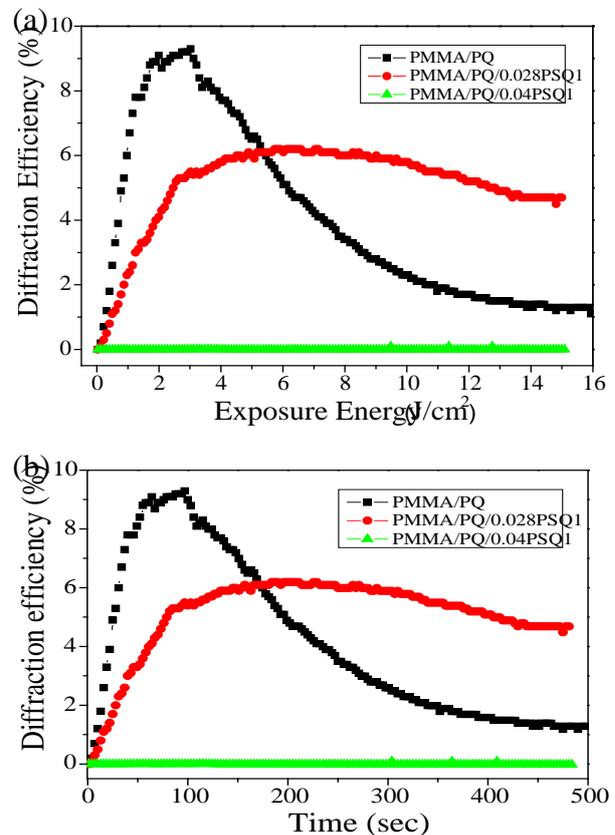


圖 6 不同 PSQ1 含量於 PMMA 混摻 PQ 系統之繞射效率與(a)曝光能量關係圖(b)曝光時間關係圖

而在 PSQ3 摻入 PQ 混摻 PMMA 的系統中，整體趨勢卻完全相反，如圖 7 所示。隨著加入的 PSQ3 的含量越來越多，整個系統的繞射效率也越來越大。一開始純 PQ 混摻 PMMA 系統的繞射效率約為 9%，加入重量百分比為 0.05%(W/W)、0.07%(W/W)到 0.1%(W/W)的 PSQ3 後，繞射效率由 20%、

45%提升到 55%，比原本純 PQ 系統的繞射效率成長了接近六倍左右。整個系統反應時間雖然大於單純 PQ 混摻 PMMA 系統，但是隨著 PSQ3 添加量的增加，反應速率也有加快的趨勢，這可能是因為在 514 nm 的波長處，其吸收度隨 PSQ3 增加量變多因而強度提升，使得吸收能量的效率也提高故反應速率加快。

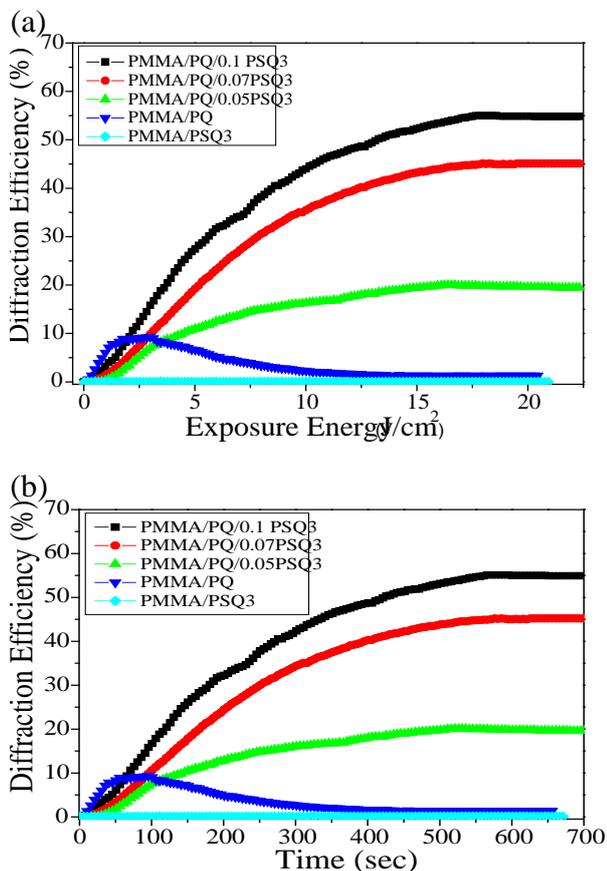


圖 7 不同 PSQ3 含量於 PMMA 混摻 PQ 系統之繞射效率與(a) 曝光能量關係圖(b)曝光時間關係圖

雖然在 PSQ3 摻入 PQ 混摻 PMMA 的系統中，我們大幅提升了繞射效率，但是在

PSQ3 摻入 PMMA 做為試片的樣品卻量測不到繞射效率。這有可能是因為 PSQ3 與 MMA 單體反應後的產物對於折射率的落差是沒有貢獻的。基於上述可能的原因，我們推測在 PSQ3 摻入 PQ 混摻 PMMA 系統其繞射效率可以提升的是來自於 PSQ3 與 PQ 產生了光化學反應或者是 PSQ3 與 PQ 以及 PMMA 反應之後的產物發生反應，這些產物與曝光前的樣品有明顯的折射率差異，使得整體的繞射效率有顯著的提升。由圖 6 與圖 7 的比較，我們發現當 PSQ1 的含量增加時，會使整體的繞射效率有下降的趨勢，反而加入 PSQ3 時，整體的繞射效率的趨勢有明顯的提升，因此我們在後續的研究中，就針對有添加 PSQ3 系統的材料，進一步的探討在動態儲存上的特性。

動態儲存範圍量測

全像資料儲存材料中有兩個重要的參數，分別為折射率或吸收係數產生變化所導致的動態範圍以及全像記錄片的敏感度。全像記錄的動態範圍是用來衡量全像片所能記錄的容量大小，若動態範圍越大，所能記錄的張數則越多，故可以提供更多的資料儲存。而敏感度則是用來衡量資料記錄速率的參數，若使用的全像記錄雷射功率固定，則材

料有著越大的敏感度，代表固定時間內該全像片以較少的曝光能量完成資料儲存；或者是在相同的曝光能量下較快完成資料儲存(有較快的資料儲存速度)。

我們在材料的單一位置利用旋轉多工技術記錄了 200 張全像，每張曝光能量約為 0.104 J/cm^2 。每一張全像的繞射效率在量測完之後加以記錄，由於動態範圍即是單一點所記錄的所有全像其光柵強度的累加飽和值^[69]，其定義為繞射效率的平方根總合就代表了形成累加的光柵強度，其表示方式為：

$$C_{sat} = \sum_{ii=1}^n \sqrt{\eta_i} = M/\#$$

其中 n 是在整體曝光能量 $E \text{ J/cm}^2$ 下所記錄的總共全像張數。圖 8 即為摻雜不同濃度的 PSQ3 高分子於 PQ 混摻 PMMA 系統中的動態曲線。

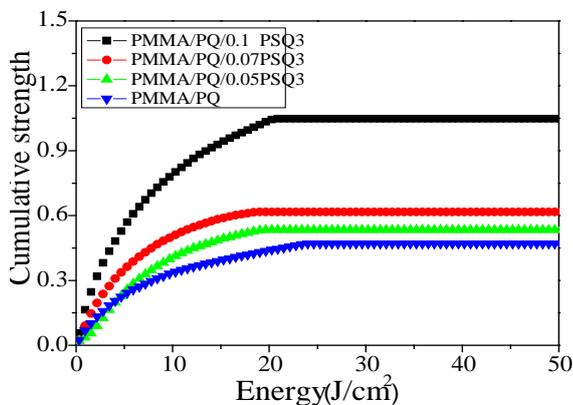


圖 8 摻雜不同濃度的 PSQ3 於 PQ 混摻 PMMA 系統中的動態曲線

圖 8 中每一條曲線在超過一特定的曝光能量之後每一條曲線達到一特定的飽和值，這是因為可形成光柵的材料已經被消耗光了，因此即使提供再多的能量也無法記錄更多全像。也就是說，當記錄張數 $\rightarrow n$ 時， C_{sat} 值會趨近於飽和，該飽和值就是 $M/\#$ ；從這張圖我們也可以發現，當摻入越多的 PSQ3 高分子時， $M/\#$ 值從原本單純 PQ 混摻 PMMA 系統中的 0.45、0.5、0.6 上升到達 1.05，是原本的 2.3 倍，這即代表了適當的摻入 PSQ3 於系統中，記錄的資料量或許可以加倍。

而這樣的動態範圍曲線，我們可以使用指數函數方程式加以分析，方程式如下：

$$C(E) = C_{sat} \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{E_t}\right) \right] \quad (1)$$

其中， C_{sat} 等同於 $M/\#$ ， E 是累積的曝光能量，而 E_t 則定義為特徵曝光能量。

對於摻雜不同濃度的 PSQ3 高分子的樣品，我們以公式所計算得到的 $M/\#$ 與 E_t 的值列於表 1， $M/\#$ 、 E_t 以及 Sensitivity 則代表的是該系統對應的動態範圍、特徵曝光能量以及材料敏感度。

表 1 摻入不同含量 PSQ3 於 PQ/PMMA 系統的 M/#、特徵曝光能量與材料敏感度比較

Sample	M/#	E_{τ} (J/cm ²)	Sensitivity (cm ² /J)
PMMA/PQ	0.47	8.33	0.056
PMMA/PQ/0.05PSQ3	0.53	7.69	0.069
PMMA/PQ/0.07PSQ3	0.62	5.88	0.105
PMMA/PQ/0.1 PSQ3	1.05	7.14	0.147

Sensitivity(縮寫成 S)的定義為材料敏感度，其表示式如下：

$$S = \frac{\sqrt{\eta}}{dtI}$$

其中 t 為記錄所花的時間, I 則為記錄光束能量的累加強度。

由於在多次量測的全像記錄中，第一次記錄的全像片其折射率差異是很小的，因此對於第一次記錄的全像片，上述的指數方程式(1)可以用線性方程式來近似：

$$C(E) \approx M/\# \times \frac{E}{E_{\tau}}$$

經過公式推演，我們可推得：

$$S_{\eta}^{1/2} \approx \frac{M/\#}{E_{\tau}}$$

故我們得到材料敏感性可用 M/#除以特徵曝光能量來定義。材料的敏感性可用來描述在相同曝光強度下的記錄速度快慢；或者是相同的記錄時間內所需的曝光量多寡。當一個材料擁有較佳的敏感度又有較好的 M/#

值時，表示這樣的材料只需要較少的曝光能量或較短的曝光時間即可記錄較多的資料量，也就是說可以快速的儲存大量資料，因此在資料處理方面是相當有利的。從上表我們可以看到，一開始的系統中材料敏感度為 0.056 cm²/J，但是隨著 PSQ3 高分子的添加量的增加時，所需的特徵曝光能量從一開始的 8.33 J/cm² 下降至 7.14 J/cm²，而材料的敏感度上升到 0.147 cm²/J，增加幅度約為三倍，M/#也有明顯的提升。這說明了適當的添加 PSQ3 於 PQ 混摻 PMMA 的感光高分子系統中確實改善了體積全像記錄上的 M/#與敏感度等特性。

四、結論

以紅外線吸收光譜以及紫外光可見光光譜圖的圖譜分析，證明我們成功的合成出 poly(1-octylpyrrole-co-squaric acid) 以及 poly(3-octylpyrrole-co-squaric acid)。而且將不同的 polysquaraine 摻入 PQ 混摻 PMMA 系統再將其製作成全像片，發現摻入 PSQ3 對於全像片性質，諸如繞射效率、動態範圍以及全像片敏感度都有所提升。以繞射效率來說，從沒有摻入 PSQ3 的系統到摻入 PSQ3 1.0mg 的樣品來看，繞射效率從原本的 9% 上升到 55%，繞射效率提升至 6.11 倍左右。以材料

的動態範圍來說，從原本沒摻入PSQ3的0.47增加到摻入0.1wt% PSQ3的1.05，提升了2.23倍。而在材料敏感性方面，一開始沒有摻雜PSQ3的純PQ混摻PMMA系統，其材料敏感性為0.056 cm²/J，加入0.1wt% PSQ3後，材料敏感性增加到1.47 cm²/J，是原本的2.61倍之多，顯示摻入PSQ3的全像片可使用較小的能量或是可以用較快的速度完成資料寫入與讀取。

參考文獻

1. A. Treibs, K. Jacob : *Angew. Chem., Int. Ed.*, 4, (1965) 694.
2. A. Treibs, K. Jacob : *Liebigs. Ann. Chem.*, 699, (1966) 153.
3. W. Ziegenbein, H.E. Sprenger : *Angew. Chem., Int. Ed.*, 5, (1966) 893.
4. H.E. Sprenger, W. Ziegenbein : *Angew. Chem., Int. Ed.*, 5, (1966) 894.
5. E. E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg : *Polym. Bull.*, 29, (1992) 119.
6. E. E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg : *Synth. Met.*, 55, (1993) 299.
7. L. H. Liu, K. Nakatani, R. Pansu, J. J. Vachon, P. Tauc, E. Ishow : *Adv. Mater.*, 19, (2007) 433.
8. R. A. Lessard, G. Manivannan, : *Proceedings of SPIE*, 2405, (1995) 2.
9. P. Judeinstein, P. W. Oliveira, H. Krug, H. Schmidt : *Adv. Mater.*, 7, (1997) 123.
10. S. Lee, Y. C. Jeong, Y. Heo, S. I. Kim, Y. S. Choi, J. K. Park : *J. Mater. Chem.*, 19, (2009) 1105.
11. D. J. Gordon, R. F. Fenske : *Inorg. Chem.*, 1, (1962) 904.
12. C. R. Chenthamarakshan, J. Eldo, A. Ajayaghosh : *Macromolecules*, 32, (1999) 251.
13. C. E. Silva, R. Diniz, B. L. Rodrigues, L. F. C. de Oliveira : *J. mol. struct.*, 831, (2007) 187.
14. C. R. Chenthamarakshan, A. Ajayaghosh : *Chem. Mater.*, 10, (1998) 1657.
15. A. C. Sant'Ana, L. J. A. de Siqueira, P. S. Santos, M. L. A. Temperini : *J. Raman Spectrosc.*, 37, (2006) 1346.
16. M. Goulikov, T. Granzow, U. Dörfler, Th. Woike, M. Imlau, R. Pankrath, W. Kleemann : *Opt. Commun.*, 218, (2003) 173.