

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-318069

(P2004-318069A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int. Cl.⁷

G03H 1/02

F I

G03H 1/02

テーマコード (参考)

2K008

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-395491 (P2003-395491)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成15年11月26日 (2003.11.26)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	特願2003-95771 (P2003-95771)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成15年3月31日 (2003.3.31)	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
		(72) 発明者	前 野 義 人 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 体積型ホログラム記録用感光性組成物および体積型ホログラム記録用感光性媒体

(57) 【要約】

【課題】 所望の回折効率、半値幅に制御された体積型ホログラムを得ることができる、屈折率変調量の大きい体積型ホログラム記録用感光性組成物を提供する。

【解決手段】 バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、前記バインダー樹脂の平均分子量が1万～35万で、かつ、ガラス転移温度が80以上であり、この組成物を用いて得られる体積型ホログラムの回折スペクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、
前記バインダー樹脂の平均分子量が1万～25万で、かつ、ガラス転移温度が80以上であり、
この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折スペクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である、体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 2】

前記バインダー樹脂が、アクリル系樹脂である、請求項1に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 3】

バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、
前記バインダー樹脂の平均分子量が30万～100万で、かつ、ガラス転移温度が60以下であり、
この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折スペクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である、体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 4】

前記バインダー樹脂が、酢酸ビニル系樹脂である、請求項3に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 5】

バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、
前記バインダー樹脂の平均分子量が1万～26万で、かつ、ガラス転移温度が60以下であり、
この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折スペクトルの半値幅が、25nm以上で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である、体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 6】

前記バインダー樹脂が、酢酸ビニル系樹脂である、請求項5に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

【請求項 7】

請求項1～4のいずれか1項に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物からなる感光層が、透明基材上に設けられてなる体積型ホログラム記録用感光性媒体であって、
体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折スペクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である、体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【請求項 8】

請求項5または6に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物からなる感光層が、透明基材上に設けられてなる体積型ホログラム記録用感光性媒体であって、
体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折スペクトルの半値幅が、25nm以上で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である、体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【請求項 9】

請求項7に記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体を用いた体積型ホログラムであって、回折スペクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である、体積型ホログラム。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

請求項 8 に記載の体積型ホログラム記録用感光性媒体を用いた体積型ホログラムであって、回折スペクトルの半値幅が、25nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である、体積型ホログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

体積型ホログラム用材料に関し、特に、屈折率変調 (n) が大きく、所望の回折効率、半値幅に制御された体積型ホログラムを得るための体積型ホログラム記録用感光性組成物および体積型ホログラム記録用感光性媒体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

体積型ホログラムは、物体を三次元で表現でき、高い回折効率、波長選択性を持つこと、高度な製造技術が必要であることなどから、意匠用途、セキュリティ用途、光学素子用途として幅広く利用されている。かかる体積型ホログラムはコヒーレンス性 (可干渉性) が高く、波長が等しい物体光と参照光とを干渉させて、体積型ホログラム記録用材料に入射し、物体に関する三次元情報を材料内部に干渉縞として記録することにより作製されるものである。

【0003】

この干渉縞は干渉光の明暗部分に対応した屈折率変調として記録される。また、体積型ホログラムの一つの特徴として、優れた波長選択性を有することが挙げられ、特定波長の光源 (入力光) に対して、特定の角度ないし波長の光のみを回折し再生できる。

20

【0004】

近年、このような体積型ホログラムの特徴を利用して、体積型ホログラムを光学素子やグラフィックアート等の分野に応用する試みがなされている。すなわち、再生回折光の中心波長や半値幅を制御することにより、再生光を特定のプロファイルを有する光に変換することが行われている。

【0005】

再生光の波長や半値幅を制御する方法として、例えば、特開平06-004015号公報に記載されているように光重合性化合物や可塑剤等を含有した溶媒にホログラム層を浸漬し、ホログラム再生波長を変化させることが開示されている (特許文献1)。また、特許第2602345号公報や特表平09-506441号公報には、光重合性化合物、可塑剤等からなる樹脂層をホログラム層に貼り合わせることにより、ホログラム再生波長を変化させ、広帯域化することが開示されている (特許文献2および特許文献3)。

30

【0006】

しかしながら、光重合性化合物、可塑剤等を含有した溶媒にホログラム層を浸漬する方法においては、溶媒を使用する湿式法であるため、湿式現像処理が煩雑で製造コストがかかるため量産には不向きである。一方、光重合性化合物、可塑剤等からなる樹脂層をホログラム層に貼り合わせる方法においては、乾式法により作製されるものの、ホログラム記録層とは別に波長制御を目的としたカラーチューニング層を設ける必要があるため、製造工程や材料等の観点から問題がある。

40

【特許文献1】特開平06-4015号公報

【特許文献2】特許第2602345号公報

【特許文献3】特表平09-506441号公報

【発明の概要】

【0007】

本発明者らは今般、バインダーとして用いる樹脂のガラス転移温度および分子量を調整することにより、所望の回折効率および半値幅を有する体積型ホログラムが得られるとの知見を得た。本発明はかかる知見によるものである。

【0008】

50

すなわち、本発明の目的は、所望の回折効率、半値幅に制御された体積型ホログラムであって、屈折率変調量の大きい体積型ホログラムを得ることができる、体積型ホログラム記録用感光性組成物および体積型ホログラム記録用感光性媒体を提供することにある。

【0009】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、

前記バインダー樹脂の平均分子量が1万～25万で、かつ、ガラス転移温度が80以上であり、この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折スペクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である。また、上記のバインダー樹脂は、アクリル系樹脂であることが好ましい。

10

【0010】

本発明の別の態様としての体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、前記バインダー樹脂の平均分子量が30万～100万で、かつ、ガラス転移温度が60以下であり、この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折スペクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である。また、上記のバインダー樹脂は、酢酸ビニル系樹脂であることが好ましい。

20

【0011】

本発明の別の態様としての体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および増感剤を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、前記バインダー樹脂の平均分子量が1万～26万で、かつ、ガラス転移温度が60以下であり、この組成物を用いた感光性媒体を露光して体積型ホログラムを記録したときの、得られる体積型ホログラムの回折スペクトルの半値幅が、25nm以上で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である。また、上記のバインダー樹脂は、酢酸ビニル系樹脂であることが好ましい。

【0012】

このような感光性組成物を用いることにより、所望の回折効率、半値幅に制御された体積型ホログラムであって、屈折率変調量の大きい体積型ホログラムを得ることができる。

30

【発明の具体的説明】

【0013】

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物および該感光性組成物を用いた体積型ホログラム記録用感光性媒体についてさらに詳しく説明する。

【0014】

1. 体積型ホログラム記録用感光性組成物

本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物は、バインダー樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、および、前記光重合開始剤の可視レーザー光波長に対する感度を増感せしめる増感剤からなるものであり、該バインダー樹脂として、その分子量およびガラス転移点が所定の範囲を有する樹脂を用いることにより、所望の回折効率および半値幅の回折スペクトルを有する体積ホログラムを得ることができるものである。

40

【0015】

例えば、回折効率が高くスペクトルの半値幅の小さいプロファイルを有する体積型ホログラムは、光学用の記録材として有用である。一方、半値幅が大きいプロファイルを有する体積型ホログラムでは、ホログラム像が明るく、グラフィックアート等に有用である。

【0016】

このように、本発明においては、使用するバインダー樹脂の材料物性を制御することにより、所望の回折スペクトルプロファイルを有する体積型ホログラムを得られることを見出したものである。

50

【0017】

以下、本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物を構成する各成分について説明する。

【0018】

(1) バインダー樹脂

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物を構成するバインダー樹脂は、第一の態様として、平均分子量が1万～25万で、かつ、ガラス転移温度が80以上である。好ましい態様としては、平均分子量が1万～11万で、かつ、ガラス転移温度が80以上である。このような特性を有するバインダー樹脂としては、アクリル系樹脂が好ましく、特に、ポリ(メタ)アクリル酸エステルまたはその部分加水分解物が好適に用いられる。

10

【0019】

また、本発明の第2の態様としてのバインダー樹脂は、平均分子量が30万～100万で、かつ、ガラス転移温度が60以下である。このような特性を有するバインダー樹脂としては、酢酸ビニル系樹脂が好ましく、特に、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物が好適に用いられる。

【0020】

上記のような物性を有するバインダー樹脂を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いた体積型ホログラムにおいては、回折スペクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上であり、回折効率の高いホログラムとして光学用途に適用できる。すなわち、回折効率が高く、かつ半値幅が小さく波長選択性に優れるため、特定波長の光を特定方向に効率良く回折でき、回折光学素子や波長選択フィルター等への応用に好適である。

20

【0021】

また、本発明の第三の態様として、バインダー樹脂の平均分子量が1万～26万で、かつ、ガラス転移温度が60以下である。好ましい態様としては、平均分子量が1万～25万で、かつ、ガラス転移温度が60以上である。このような特性を有するバインダー樹脂としては、酢酸ビニル系樹脂が好ましく、特に、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物が好適に用いられる。

【0022】

上記のような材料物性を有するバインダー樹脂を含んでなる体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いた体積型ホログラムにおいては、回折スペクトルの半値幅が、25nm以上で、かつ、屈折率変調量が0.03以上であり、グラフィックアート等の明るさが要求される分野に好適に用いることができる。すなわち、半値幅が大きく、かつ広範囲の波長の光を有効に利用でき、画像が明るくなるため、POPやプレミアムグッズ等、視認性がより高く要求される分野への応用に好適である。

30

【0023】

なお、本発明に用いる「平均分子量」なる用語は、重量平均分子量を意味し、ゲル濾過法(GPC)により測定し、ポリスチレン換算した値である。また、ガラス転移温度は、一般に、動的粘弾性測定、示差熱分析、ないし公知の手法により測定できるが、本発明においては、動的粘弾性測定における損失正接が最大値をとる温度を当該樹脂のガラス転移温度としたものである。さらに、屈折率変調量(以下、 n ともいう)は、Kogelnikの下記理論式(Bell Syst. Tech. J., 48, 2909 (1969)に記載)より算出されるものである。

40

$$= \tan h^2 \left(\left(n \right) d / \cos \theta_0 \right)$$

(ここで、 n は回折効率、 d は感材膜厚、 λ は記録レーザー波長、 θ_0 は記録レーザー光の感材中への入射角度である。)

本発明においては、上記のバインダー樹脂に限定されるもではなく、所定の物性値を具備する樹脂を用いることができることはいうまでもない。具体的には、ポリビニルアルコールまたはその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、

50

ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、ポリアリレート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、ポリアリレート、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体等、またはそれらの混合物が用いられる。さらに、共重合成分として、熱硬化または光硬化可能な硬化性官能基を含有するモノマーを使用することができる。このように硬化性モノマーを用いることにより、膜強度が向上し、耐熱性や機械強度が向上する。

【0024】

また、バインダー樹脂として、オリゴマータイプの硬化性樹脂を使用することもでき、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ノボラック、o-クレゾールノボラック、および、p-アルキルフェノールノボラック等の各種フェノール化合物と、エピクロロヒドリンとの縮合反応により生成されるエポキシ化合物等が挙げられる。

【0025】

さらに、バインダー樹脂として、ゾルゲル反応を利用した有機-無機ハイブリッド樹脂を使用することもできる。有機-無機ハイブリッドポリマーのとしては、例えば、下記一般式(1)で表わされる、重合性基を有する有機金属化合物とビニルモノマーの共重合体が挙げられる。



(ここで、MはSi、Ti、Zr、Zn、In、Sn、Al、またはSe等の金属であり、Rは炭素数1~10のビニル基、または(メタ)アクリロイル基であり、R'は炭素数1~10のアルキル基であり、m+nは金属Mの価数を表す。)

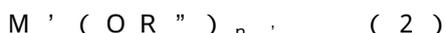
金属としてSiを使用する場合の有機金属化合物としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリアリルオキシシラン、ビニルテトラエトキシシラン、ビニルテトラメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、および、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】

また、ビニルモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、およびメタクリル酸エステル類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

さらに、バインダー樹脂と光重合性化合物との屈折率差を大きくするために、下記一般式(2)で表わされる、有機金属化合物を組成物中に添加することもできる。



(ここで、M'はTi、Zr、Zn、In、Sn、Al、またはSe等の金属であり、R''は炭素数1~10のアルキル基であり、n'は金属M'の価数を表す。)

上記の有機金属化合物を添加すると、水ないし酸触媒の存在下においてゾル-ゲル反応により、上記のバインダー樹脂と網目構造を形成するため、バインダー樹脂の屈折率を上げるだけでなく、ホログラム記録媒体とした時の膜の強靱性や耐熱性を向上させることもできる。光重合性化合物との屈折率差を上げるためには、できるだけ屈折率の高い金属(M')を有する有機金属化合物を用いることが好ましい。

【0028】

(2) 光重合性化合物

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物を構成する光重合性化合物としては、光ラジカル重合性化合物、光カチオン重合性化合物、ないし光二量性化合物等が挙げられる。これら光重合性化合物の含有量としては、バインダー樹脂100重量部に対して10~1000重量部、好ましくは10~200重量部である。

【0029】

10

20

30

40

50

光ラジカル重合性化合物としては、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を持つ化合物が挙げられ、例えば不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物が挙げられる。具体例として脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーを挙げる。アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパン(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-(p-クロロフェノキシ)エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、ビスフェノールAの(2-アクリロキシエチル)エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、o-ピフェニルアクリレート、o-ピフェニルアクリレート、9,9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシトリエトキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシジプロポキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシエトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシエトキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アクリロキシエトキシ-3,5-ジメチル)フルオレンなどが例示される。

10

20

【0030】

また、特開昭61-72748号公報に開示されている、硫黄含有アクリル化合物を使用することもでき、例えば、4,4'-ビス(-アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(-アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルケトン、4,4'-ビス(-アクリロイルオキシエチルチオ)-3,3',5,5'-テトラプロモジフェニルケトン、2,4-ビス(-アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルケトンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0031】

メタクリル酸エステルとしては、上記アクリル酸エステル化合物名のうち、「アクリレート」が「メタクリレート」に、「アクリロキシ」が「メタクリロキシ」に、「アクリロイル」が「メタクリロイル」になる化合物が具体例として例示される。

【0032】

また、光カチオン重合性化合物としては、エポキシ環やオキセタン環に代表される環状エーテル類、チオエーテル類、ビニルエーテル類が挙げられる。具体例として、エポキシ環含有化合物を挙げる。ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

40

【0033】

また、金属微粒子表面を反応性基で修飾した化合物を使用することもでき、たとえば、金属微粒子としては屈折率が高いTi、Zr、Zn、In、Sn等が例示される。光重合

50

の形態としては、上記ラジカル重合、カチオン重合が挙げられる。光ラジカル重合可能な官能基としては、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合が挙げられ、例えば、エチレン性不飽和二重結合含有シランカップリング剤等で金属表面を処理することで導入できる。エチレン性不飽和二重結合含有シランカップリング剤としては、上記のビニルシラン、(メタ)アクリロイルシラン等が使用できるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

光カチオン重合可能な官能基としては、エポキシ環やオキセタン環に代表される環状エーテル類、チオエーテル類、ビニルエーテル類が挙げられ、例えばエポキシ環含有シランカップリング剤で金属表面を処理することで導入できる。エポキシ環含有シランカップリング剤としては、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

10

【0035】

(3) 光重合開始剤

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物を構成する重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤、ないし光カチオン重合開始剤を用いることができる。これら光重合開始剤の含有量は、バインダー樹脂100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは5~15重量部である。

【0036】

光ラジカル重合開始剤としては、イミダゾール誘導体、ビスイミダゾール誘導体、N-アリアルグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン類、アルミナート錯体、有機過酸化物、N-アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体等が挙げられ、更に具体的には、1,3-ジ(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ビス(2,4,5-トリフェニル)イミダゾール、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名イルガキュア651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル-ケトン(商品名イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(商品名イルガキュア369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(商品名イルガキュア784、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

30

【0037】

光カチオン重合開始剤としては、スルホン酸エステル、イミドスルホネート、ジアルキル-4-ヒドロキシスルホニウム塩、アリアルスルホン酸-p-ニトロベンジルエステル、シラノール-アルミニウム錯体、(6-ベンゼン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(II)等が例示され、更に具体的には、ベンゾイントシレート、2,5-ジニトロベンジルトシレート、N-トシフタル酸イミド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0038】

光ラジカル重合開始剤としても、光カチオン重合開始剤としても用いられるものとしては、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、トリアジン化合物、鉄アレール錯体等が例示され、更に具体的には、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウム等のヨードニウムのクロリド、プロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルトリフェニルス

50

ルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム等のスルホニウムのクロリド、プロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のスルホニウム塩、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン等の2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0039】

光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。

10

【0040】

(4) 増感剤

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物を構成する増感剤は、上記の光重合開始剤の記録光に対する感度を増感せしめる役割を担うものである。具体的には、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素、シクロペンタノン系色素、シクロヘキサノン系色素等が例示される。シアニン、メロシアニン系色素の具体例としては、3,3'-ジカルボキシエチル-2,2'-チオシアニンプロミド、1-カルボキシメチル-1'-カルボキシエチル-2,2'-キノシアニンプロミド、1,3'-ジエチル-2,2'-キノチアシアニンヨージド、3-エチル-5-[(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジン等が挙げられ、クマリン、ケトクマリン系色素の具体例としては、3-(2'-ベンゾイミダゾール)-7-ジエチルアミノクマリン、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3,3'-カルボニルビスクマリン、3,3'-カルボニルビス(5,7-ジメトキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス(7-アセトキシクマリン)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0041】

可視光増感剤は、光学素子のような高透明性が要求される場合には、ホログラム記録後の後工程や、加熱や紫外線照射時に、分解等により無色になるものが好ましい。

30

【0042】

また、該増感剤の含有量は、バインダー樹脂100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.01~3重量部である。

【0043】

これらの体積型ホログラム記録用感光性組成物は、溶媒に溶解させて塗布液として用いる。溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1,4-ジオキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0044】

2. 体積型ホログラム記録用感光性媒体

次に、上記の体積型ホログラム記録用組成物を用いた体積型ホログラム記録用感光性媒体について説明する。

【0045】

本発明における体積型ホログラム記録用感光性媒体は、上記の組成物からなる感光層を透明基材上に設けてなるものであり、その組成物を構成するバインダー樹脂の性質によって、露光後の体積ホログラム特性が異なるものである。

【0046】

50

すなわち、バインダー樹脂として、平均分子量が1万～25万で、かつ、ガラス転移温度が80以上のアクリル樹脂を用いた場合や、平均分子量が30万～100万で、かつ、ガラス転移温度が60以下の酢酸ビニル系樹脂を用いた場合は、体積ホログラム記録後のホログラムは、回折スペクトルの半値幅が、20nm以下で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である。一方、バインダー樹脂として、平均分子量が1万～26万で、かつ、ガラス転移温度が60以下の酢酸ビニル系樹脂を用いた場合は、回折スペクトルの半値幅が、25nm以上で、かつ、屈折率変調量が0.03以上である。

【0047】

体積型ホログラム記録用感光性媒体は、基材上に、上記の組成物からなる塗布液を、スピコーター、グラビアコーター、コンマコーター、ないし、バーコーター等を用いて、塗布し、乾燥し、感光層を形成することにより得られる。

10

【0048】

体積型ホログラム記録用感光性媒体に用いる基材としては、透明性を有する樹脂等であれば良く、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化エチレン系フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレン-ビニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の樹脂が挙げられる。

20

【0049】

該基材の膜厚としては2～200 μm 、好ましくは10～50 μm である。上記組成物の塗布量は、塗布乾燥後の該塗布膜の厚みが、1～100 μm 、特に10～40 μm となることが好ましい。また、乾燥後の塗布膜に粘着性がある場合、保護フィルムとして上記基材として例示したフィルムを用い、該フィルムを塗布面上にラミネートすることができる。この場合、ラミネートフィルムと塗布面との接触面は、後から剥がしやすいように離型処理がされていても良い。

【0050】

3. 体積ホログラムの記録方法

ホログラムの記録には、可視レーザー光、例えば、アルゴンイオンレーザー(458nm、488nm、514.5nm)、クリプトンイオンレーザー(647.1nm)、ヘリウム-ネオンイオンレーザー(633nm)、YAGレーザー(532nm)等のレーザー光を用いて、体積型ホログラム記録用感光性媒体に記録することができる。

30

【0051】

体積型ホログラム記録用感光性媒体に体積型ホログラムを記録する方法としては、従来から知られているいずれの方法を用いても良い。

【0052】

例えば、体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層に原版を密着させ、透明基材フィルム側から可視光、あるいは紫外光や電子線のような電離放射線を用いて干渉露光を行うことにより体積型ホログラムが記録される。

40

【0053】

また、屈折率変調の促進、重合反応完結のために、干渉露光後、紫外線による全面露光や加熱等の処理を適宜行うことができる。

【0054】

このようにして得られた体積型ホログラムにおいては、公知の技術を用いて、透過率スペクトルを測定することにより、回折スペクトルを得ることができる。本発明における「半値幅」なる用語は、回折ピークを示す波長における、該回折スペクトルのベースラインの透過率を T_b 、ピーク値の透過率を T_p とした場合の、 $(T_b - T_p) / 2$ の値でのスペクトル幅を意味するものである。

【実施例1】

50

【0055】

実施例 1

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

【0056】

ポリメチルメタクリレート

(ポリスチレン換算重量平均分子量：1万5千) 100重量部

1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル

(ナガセケムテックス製EX-212) 70重量部

ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート

(大阪ガス製BPEFA) 80重量部

ジアリールヨードニウム塩(ローディア製、PI2074) 5重量部

2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン 1重量部

1-ブタノール 30重量部

メチルエチルケトン 30重量部

上記の調整した溶液を、38 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東レ製ルミラ-T-60)上にパーコーターを使用して、乾燥膜厚10 μ mとなるように塗布し、体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製した。

感光層側をミラーにラミネートし、PET側から532nmレーザー光を60mJ/cm²入射して、体積型ホログラムを記録した。

【0057】

次いで、加熱、紫外線全面照射により感光層を固定し、体積型ホログラムを得た。

得られた体積ホログラムについて、分光光度計(島津製作所製UVPC-3100)の透過率測定を行い、屈折率変調量(n)、回折効率、および半値幅の算出を行った。

【0058】

なお、回折効率 は、得られた透過スペクトルのピーク透過率を T_p 、ベースラインの透過率を T_b として、下記式、

$$= (T_b - T_p) / T_b$$

により算出し、半値幅($T_{1/2}$)は、透過率のピーク値(T_b)とベースライン透過率(T_p)の差の1/2の値を下記式、

$$T_{1/2} = (T_b - T_p) / 2$$

により算出し、 $T_{1/2}$ 時の透過スペクトル(透過波長)幅を半値幅とした。得られた、回折効率および半値幅の値を用いて、上記のKogelnik理論式により n を算出した。

【0059】

実施例 2

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリメチルメタクリレート

(ポリスチレン換算重量平均分子量：7万) 100重量部

1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル

(ナガセケムテックス製EX-212) 70重量部

ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート

(大阪ガス製BPEFA) 80重量部

ジアリールヨードニウム塩(ローディア製、PI2074) 5重量部

2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン 1重量部

1-ブタノール 30重量部

メチルエチルケトン 30重量部

実施例1と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

【0060】

実施例 3

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリメチルメタクリレート

10

20

30

40

50

(ポリスチレン換算重量平均分子量：9万3千)	100重量部
1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル	
(ナガセケムテックス製EX-212)	70重量部
ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート	
(大阪ガス製BPEFA)	80重量部
ジアリールヨードニウム塩(ローディア製、PI2074)	5重量部
2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン	1重量部
1-ブタノール	30重量部
メチルエチルケトン	30重量部

実施例1と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

10

【0061】

実施例4

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリメチルメタクリレート

(ポリスチレン換算重量平均分子量：12万)	100重量部
1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル	
(ナガセケムテックス製EX-212)	70重量部
ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート	
(大阪ガス製BPEFA)	80重量部
ジアリールヨードニウム塩(ローディア製、PI2074)	5重量部
2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン	1重量部
1-ブタノール	30重量部
メチルエチルケトン	30重量部

実施例1と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

20

【0062】

実施例5

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリ酢酸ビニル

(ポリスチレン換算重量平均分子量：50万)	100重量部
1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル	
(ナガセケムテックス製EX-212)	70重量部
ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート	
(大阪ガス製BPEFA)	80重量部
ジアリールヨードニウム塩(ローディア製、PI2074)	5重量部
2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン	1重量部
1-ブタノール	30重量部
メチルエチルケトン	30重量部

実施例1と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

30

【0063】

実施例6

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリ酢酸ビニル

(ポリスチレン換算重量平均分子量：8万3千)	100重量部
1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル	
(ナガセケムテックス製EX-212)	70重量部
ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート	
(大阪ガス製BPEFA)	80重量部
ジアリールヨードニウム塩(ローディア製、PI2074)	5重量部
2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン	1重量部
1-ブタノール	30重量部

40

50

メチルエチルケトン 30 重量部

実施例 1 と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

【0064】

実施例 7

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリ酢酸ビニル

(ポリスチレン換算重量平均分子量：10万) 100 重量部

1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル

(ナガセテムテックス製 EX-212) 70 重量部

ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート

(大阪ガス製 BPEFA) 80 重量部

ジアリールヨードニウム塩(ローディア製、PI2074)

5 重量部

2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン

1 重量部

1-ブタノール 30 重量部

メチルエチルケトン 30 重量部

実施例 1 と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

10

【0065】

実施例 8

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリ酢酸ビニル

(ポリスチレン換算重量平均分子量：26万) 100 重量部

1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル

(ナガセテムテックス製 EX-212) 70 重量部

ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート

(大阪ガス製 BPEFA) 80 重量部

ジアリールヨードニウム塩(ローディア製、PI2074)

5 重量部

2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン

1 重量部

1-ブタノール 30 重量部

メチルエチルケトン 30 重量部

実施例 1 と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

20

30

【0066】

実施例 9

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリ酢酸ビニル

(ポリスチレン換算重量平均分子量：17万) 100 重量部

1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル

(ナガセテムテックス製 EX-212) 70 重量部

ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート

(大阪ガス製 BPEFA) 80 重量部

ジアリールヨードニウム塩(ローディア製、PI2074)

5 重量部

2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン

1 重量部

1-ブタノール 30 重量部

メチルエチルケトン 30 重量部

実施例 1 と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

40

【0067】

実施例 10

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリエチルアクリレート

(ポリスチレン換算重量平均分子量：10万) 100 重量部

1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル

50

(ナガセケムテックス製 EX - 212)	70 重量部
ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート	
(大阪ガス製 BPEFA)	80 重量部
ジアリールヨードニウム塩 (ローディア製、PI2074)	5 重量部
2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン	1 重量部
1-ブタノール	30 重量部
メチルエチルケトン	30 重量部

実施例 1 と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

【0068】

比較例 1

下記に示す材料を用いて、体積型ホログラム記録用感光性組成物溶液を調整した。

ポリメチルメタクリレート

(ポリスチレン換算重量平均分子量：12万) 100 重量部

1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル

(ナガセケムテックス製 EX - 212) 70 重量部

ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート

(大阪ガス製 BPEFA) 80 重量部

2-メルカプトベンゾチアゾール (アルドリッチ製)

5 重量部

2,5-ジニトロベンジルトシレート 5 重量部

2,5-ビス-(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン 1 重量部

1-ブタノール 30 重量部

メチルエチルケトン 30 重量部

実施例 1 と同様にして、体積型ホログラム作製し、諸物性についての測定を行った。

表 1 に、用いたバインダー樹脂の材料物性および体積ホログラムの評価結果を示す。

【表 1】

表 1 バインダー樹脂の材料物性および体積ホログラムの評価結果

	バインダー樹脂			評価		
	樹脂	Tg (°C)	分子量*	Δn	回折効率 (%)	半値幅 (nm)
実施例 1	ポリメチルメタクリレート	98	15,000	0.031	60	20
実施例 2	ポリメチルメタクリレート	105	70,000	0.035	90	18
実施例 3	ポリメチルメタクリレート	110	93,000	0.034	93	17
実施例 4	ポリメチルメタクリレート	114	120,000	0.031	95	15
実施例 5	ポリ酢酸ビニル	45	500,000	0.032	80	18
実施例 6	ポリ酢酸ビニル	43	83,000	0.050	70	30
実施例 7	ポリ酢酸ビニル	45	100,000	0.047	80	28
実施例 8	ポリ酢酸ビニル	30	260,000	0.044	76	25
実施例 9	ポリ酢酸ビニル	45	170,000	0.050	84	27
実施例 10	ポリエチルアクリレート	-24	100,000	0.065	74	38
比較例 1	ポリメチルメタクリレート	122	300,000	0.029	98	13.6

* ポリスチレン換算重量平均分子量

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 大 滝 浩 幸

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 2K008 AA04 DD13 FF17