

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3737306号

(P3737306)

(45) 発行日 平成18年1月18日(2006.1.18)

(24) 登録日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int. Cl.

F I

GO2B 1/04 (2006.01)	GO2B 1/04
CO8J 5/00 (2006.01)	CO8J 5/00
CO8L 71/00 (2006.01)	CO8L 71/00
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00
GO2B 6/02 (2006.01)	GO2B 6/10

C

請求項の数 41 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-79043
 (22) 出願日 平成11年3月24日(1999.3.24)
 (65) 公開番号 特開平11-352303
 (43) 公開日 平成11年12月24日(1999.12.24)
 審査請求日 平成12年6月20日(2000.6.20)
 審査番号 不服2003-3908(P2003-3908/J1)
 審査請求日 平成15年3月10日(2003.3.10)
 (31) 優先権主張番号 09/046822
 (32) 優先日 平成10年3月24日(1998.3.24)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 09/208557
 (32) 優先日 平成10年12月9日(1998.12.9)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 596092698
 ルーセント テクノロジーズ インコーポ
 レーテッド
 アメリカ合衆国, 07974-0636
 ニュージャージー, マレイ ヒル, マウン
 テン アヴェニュー 600
 (74) 代理人 100064447
 弁理士 岡部 正夫
 (74) 代理人 100085176
 弁理士 加藤 伸晃
 (74) 代理人 100106703
 弁理士 産形 和央
 (74) 代理人 100096943
 弁理士 臼井 伸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学製品およびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に配置された 3 次元架橋ポリマーマトリックスおよび 1 種または複数の光活性モノマーから成る光学製品であって、

前記基材上に配置された前記 3 次元架橋ポリマーマトリックスおよび 1 種または複数の光活性モノマーが、有用な特性を示すために十分な厚い層を形成し、

前記ポリマーマトリックスが、1 種または複数の前記光活性モノマーの存在下で、後の記録の際に生じる 1 種または複数の光活性モノマーの重合反応から独立した重合反応により形成され、

少なくとも 1 種の光活性モノマーが、モノマー官能基を除き、ポリマーマトリックスに実質的に存在しない部分を含み、

マトリックスポリマーおよび 1 種または複数の光活性モノマーの重合により生じるポリマーが相溶性となる光学製品。

【請求項 2】

前記ポリマーマトリックスがメルカプタン - エポキシ段階重合により形成される、請求項 1 に記載の光学製品。

【請求項 3】

前記ポリマーマトリックスがポリエーテル骨格から成る、請求項 2 に記載の光学製品。

【請求項 4】

1 種または複数の前記光活性モノマーがビニル芳香族化合物である、請求項 3 に記載の

10

20

光学製品。

【請求項 5】

1 種または複数の前記光活性モノマーが、スチレン、プロモスチレン、ジビニルベンゼン、4 - メチルチオ - 1 - ビニルナフタレンおよび 1 - (3 - (ナフト - 1 - イルチオ) プロピルチオ) - 4 - ビニルナフタレンから選択される、請求項 4 に記載の光学製品。

【請求項 6】

さらに光重合開始剤を含む請求項 1 に記載の光学製品。

【請求項 7】

前記マトリックスが、カチオンエポキシ重合、カチオンビニルエーテル重合、カチオンアルケニルエーテル重合、カチオンアレンエーテル重合、カチオンケテンアセタール重合、エポキシ - アミン段階重合、エポキシ - メルカプタン段階重合、不飽和エステル - アミン段階重合、不飽和エステル - メルカプタン段階重合、ビニル - シリコンヒドリド段階重合、イソシアネート - ヒドロキシル段階重合およびイソシアネート - アミン段階重合から選択される重合反応で形成される、請求項 1 に記載の光学製品。

10

【請求項 8】

1 種または複数の前記光活性モノマーが、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、置換スチレン、ビニルナフタレン、置換ビニルナフタレン、マレエートと混合されたビニルエーテル、オレフィンと混合されたチオール、ビニルエーテル、アルケニルエーテル、アレンエーテル、ケテンアセタールおよびエポキシから選択される、請求項 1 に記載の光学製品。

20

【請求項 9】

少なくとも 1 種の前記光活性モノマーが、2 種以上の屈折率コントラスト部分を含む、請求項 8 に記載の光学製品。

【請求項 10】

前記製品がホログラフィ記録媒体である、請求項 1 に記載の光学製品。

【請求項 11】

前記マトリックスと 1 種または複数の光活性モノマーから成る光記録材料が 200 μm を超える厚さを有する、請求項 10 に記載のホログラフィ記録媒体。

【請求項 12】

前記厚さが 500 μm を超える、請求項 11 に記載のホログラフィ記録媒体。

30

【請求項 13】

前記製品が光導波路である、請求項 1 に記載の光学製品。

【請求項 14】

前記媒体が 3×10^{-3} 以上の n を示す、請求項 11 に記載のホログラフィ記録媒体。

【請求項 15】

前記媒体が、1 種または複数の前記光活性モノマーの重合の際に 0.3% 未満の厚さの変化を受ける、請求項 14 に記載のホログラフィ記録媒体。

【請求項 16】

1 種または複数の前記光活性モノマーのうち、1 から 20% が前記ポリマーマトリックスにグラフトされている、請求項 1 に記載の光学製品。

40

【請求項 17】

3 次元架橋ポリマーマトリックスおよび 1 種または複数の光活性モノマーから成る光学製品の製造工程であって、

マトリックス前駆体と光活性モノマーを混合し、

前記マトリックス前駆体を硬化してポリマーマトリックスを形成し、

これを基材に塗布し、有用な特性を示すために十分な厚い層を形成する工程から成り、

前記マトリックス前駆体が、後の記録の際の前記光活性モノマーの重合反応から独立の反応で重合され、

前記マトリックスポリマーおよび前記光活性モノマーの重合から生じるポリマーが相溶

50

性である光学製品の製造工程。

【請求項 18】

前記ポリマーマトリックスが、メルカプタン - エポキシ段階重合で形成される、請求項 17 に記載の工程。

【請求項 19】

前記ポリマーマトリックスがポリエーテル骨格から成る、請求項 18 に記載の工程。

【請求項 20】

前記光活性モノマーがビニル芳香族化合物から選択される、請求項 19 に記載の工程。

【請求項 21】

前記光活性モノマーが、スチレン、プロモスチレン、ジビニルベンゼン、4 - メチルチオ - 1 - ビニルナフタレンおよび 1 - (3 - (ナフト - 1 - イルチオ)プロピルチオ) - 4 - ビニルナフタレンのうちの少なくとも 1 つである、請求項 20 に記載の工程。

【請求項 22】

光重合開始剤が前記マトリックス前駆体と前記光活性モノマーに混合されている、請求項 17 に記載の工程。

【請求項 23】

前記マトリックス前駆体 / 光活性モノマー混合物を硬化の前に 2 枚のプレートの間に附着させ、

前記プレートとマトリックス前駆体 / 光活性モノマー混合物の平行度を硬化の間観察し、

必要に応じて、硬化工程の間、前記プレートの関係を調整して前記製品の光学的性質を改良する工程をさらに含む、請求項 17 に記載の工程。

【請求項 24】

前記光活性モノマーが 2 種以上の屈折率コントラスト部分から成る、請求項 17 に記載の工程。

【請求項 25】

3次元架橋ポリマーマトリックスおよび 1種または複数の光活性モノマーから形成された 1種または複数のポリマーから成る光学製品の製造工程であって、

3次元架橋ポリマーマトリックスおよび 1種または複数の光活性モノマーを基材に配置して、有用な特性を示すために十分な厚い層を形成し、

3次元架橋ポリマーマトリックスと 1種または複数の光活性モノマーから成る製品の選択された領域を照射する工程から成り、

少なくとも 1種の光活性モノマーが、モノマー官能基を除き、前記ポリマーマトリックスに実質的に存在しない部分を含み、

前記照射が、前記マトリックスが重合する反応から独立した反応による、1種または複数の前記光活性モノマーの重合を誘起し、

前記ポリマーマトリックスおよび 1種または複数の前記光活性モノマーの重合から生じたポリマーが相溶性である、光学製品にパターンを提供する工程。

【請求項 26】

前記ポリマーマトリックスが、メルカプタン - エポキシ段階重合で形成する、請求項 25 に記載の工程。

【請求項 27】

前記ポリマーマトリックスがポリエーテル骨格から成る、請求項 26 に記載の工程。

【請求項 28】

1種または複数の前記光活性モノマーがビニル芳香族化合物から選択される、請求項 27 に記載の工程。

【請求項 29】

1種または複数の前記光活性モノマーが、スチレン、プロモスチレン、ジビニルベンゼン、4 - メチルチオ - 1 - ビニルナフタレンおよび 1 - (3 - (ナフト - 1 - イルチオ)プロピルチオ) - 4 - ビニルナフタレンから選択される、請求項 28 に記載の工程。

【請求項 30】

前記光学製品がホログラフィ記録媒体である、請求項 25 に記載の工程。

【請求項 31】

前記マトリックスと前記光活性モノマーから成る光記録材料が $200\ \mu\text{m}$ を超える厚さを有する、請求項 30 に記載の工程。

【請求項 32】

前記厚さが $500\ \mu\text{m}$ を超える、請求項 31 に記載の工程。

【請求項 33】

前記媒体が 3×10^{-3} 以上の n を示す、請求項 30 に記載の工程。

【請求項 34】

前記媒体が、1種または複数の前記光活性モノマーの重合の際に 0.3% 未満の厚さの変化を受ける、請求項 33 に記載の工程。

10

【請求項 35】

前記光活性モノマーが、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、置換スチレン、ビニルナフタレン、置換ビニルナフタレン、マレエートと混合されたビニルエーテル、オレフィンと混合されたチオール、ビニルエーテル、アルケニルエーテル、アレンエーテル、ケテンアセタールおよびエポキシから選択される少なくとも 1 つの基から成る、請求項 25 に記載の工程。

【請求項 36】

前記光活性モノマーが 2 種以上の屈折率コントラスト部分から成る、請求項 35 に記載の工程。

20

【請求項 37】

前記光学製品が光導波路である、請求項 25 に記載の工程。

【請求項 38】

基材上に配置された 3 次元架橋ポリマーマトリックスおよび 1 種または複数の光活性モノマーから形成された 1 種または複数のポリマーから成る光学製品であって、

前記光学製品の前記 3 次元架橋ポリマーマトリックスおよび 1 種または複数の光活性モノマーが、有用な特性を示すために十分な厚い層を形成し、

前記ポリマーマトリックスが、1 種または複数の前記光活性モノマーの存在下で、後の記録の際に生じる 1 種または複数の前記光活性モノマーの重合反応から独立した重合反応により形成され、

30

少なくとも 1 種の前記光活性モノマーが、モノマー官能基を除き、前記ポリマーマトリックスに実質的に存在しない部分から成り、

前記ポリマーマトリックスおよび 1 種または複数の前記光活性モノマーから形成された 1 種または複数の前記ポリマーが相溶性である光学製品。

【請求項 39】

前記ポリマーマトリックスが、1 種または複数の前記光活性モノマーの存在下で、1 種または複数の前記光活性モノマーが重合する反応から独立した重合反応により形成される、請求項 38 に記載の光学製品。

【請求項 40】

前記マトリックスが、カチオンエポキシ重合、カチオンビニルエーテル重合、カチオンアルケニルエーテル重合、カチオンアレンエーテル重合、カチオンケテンアセタール重合、エポキシ - アミン段階重合、エポキシ - メルカプタン段階重合、不飽和エステル - アミン段階重合、不飽和エステル - メルカプタン段階重合、ビニル - シリコンヒドリド段階重合、イソシアネート - ヒドロキシル段階重合およびイソシアネート - アミン段階重合から選択される重合反応で形成される、請求項 38 に記載の光学製品。

40

【請求項 41】

1 種または複数の前記光活性モノマーが、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、置換スチレン、ビニルナフタレン、置換ビニルナフタレン、マレエートと混合されたビニルエーテル、オレフィンと混合されたチオール、ビ

50

ニルエーテル、アルケニルエーテル、アレンエーテル、ケテンアセタールおよびエポキシから選択される、請求項 3 8 に記載の光学製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【関連出願の参照】

本願は 1998 年 3 月 24 日に出願された出願番号第 09 / 046822 号の一部継続出願である。

【0002】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホログラフィ記録媒体を含む光学製品、特にホログラフィ記録システムとともに用いると有用な媒体および光学フィルタやビーム配向体などの素子として有用な媒体に関する。

10

【0003】

【従来の技術】

情報記憶の装置および方法の開発者たちは、記憶容量の増大を求め続けている。この開発の一部として、いわゆるページ式記憶システム、特にホログラフィシステムが、従来の記憶装置の代替物として提案されてきた。ページ式システムはページなどのデータの全 2 次元表示の記憶および読み出しをするものである。典型的には、記録光が、データを表す暗い部分と透明な部分の 2 次元配列を通過し、ホログラフィシステムが、3 次元で、記憶媒体に刷り込まれた変化する屈折率のパターンとして、ページのホログラフィ表示を記憶する。ホログラフィシステムは、一般的に、"Holographic Memories", Scientific American, November 1995 で議論されており、その開示は参考のため本願に取り入れられている。ホログラフィ記憶の 1 つの方法は、1998 年 2 月 17 日に発行された米国特許第 5719691 号に記載されている、位相相関多重ホログラフィであり、その開示は参考のため本願に取り入れられている。位相相関多重ホログラフィのある実施形態では、参照ビームが位相マスクを通過し、記録媒体内で、データを表示する配列と通過してきた信号ビームと交差し、媒体内にホログラムを形成する。位相マスクと参照ビームの空間的關係は、データの連続した各ページに対して調整され、それにより参照ビームの位相が変調され、データを媒体内の重なった部分に記録できる。データは、参照ビームをデータ記録に用いたのと同じ位相変調をかけて元の記録場所を通過させることにより、後で再構成される。媒体に向ける光を変調または修飾する受動光学成分として、例えば、フィルタやビーム配向体などの体積ホログラムを用いることも可能である。屈折率の差を生じさせる書き込み工程も導波管などの物品を形成することができる。

20

30

【0004】

図 1 は、ホログラフィシステム 10 の基本構成を表す。システム 10 には、変調装置 12、光記録媒体 14 およびセンサー 16 がある。変調装置 12 は、データを 2 次元で光学的に表現できれば、いかなる装置でもよい。装置 12 は、典型的には、変調器上でデータをコード化するエンコードユニットに取り付けられた空間光変調器である。コード化に基づき、装置 12 は、装置 12 を通過する信号ビーム 20 の一部を選択的に通過させたり、遮断したりする。このようにして、ビーム 20 はデータ画像でコード化される。画像は、光記憶媒体 14 の上または中のある場所で、コード化された信号ビーム 20 と参照ビーム 22 を干渉させることにより記憶される。この干渉は、干渉パターン（すなわちホログラム）を生じ、媒体 14 内に変化する屈折率のパターンとして保存される。一つの場所に一つ以上のホログラフィ画像を記憶させたり、用いられる参照ビームにより参照ビーム 22 の角度、波長または位相を変化させることにより、複数のホログラムを重ねた状態で記憶させることも可能である。信号ビーム 20 は、典型的には、媒体 14 内で参照ビーム 22 と交差する前にレンズ 30 を通過する。この交差の前に参照ビーム 22 がレンズ 32 を通過することが可能である。データが媒体 14 内に記憶されると、参照ビーム 22 を媒体 14 の同じ場所で、データ記憶の際と同じ角度、波長または位相で交差させることによりデ

40

50

ータを検索することが可能である。再構成されたデータはレンズ34を通り、センサー16で検出される。センサー16は、例えば、電荷結合素子や能動画素センサーである。センサー16は、データを復調するユニットに取り付けられているのが典型的である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

このようなホログラフィ記憶装置の能力は、部分的には記憶媒体により制限されている。鉄をドーブしたニオブ酸リチウムが研究目的の記憶媒体として長年使用されてきた。しかし、ニオブ酸リチウムは高価であり、感度が悪く ($1 \text{ J} / \text{cm}^2$)、屈折率のコントラストが低く (n が約 10^{-4})、破壊的な読みとりを示す (画像が読みとりの際破壊される)。ニオブ酸リチウムに代わるものが、特に感光性ポリマーフィルムの分野で求められてきた。例えば、W. K. Smothers et al., "Photopolymer s for Holography," SPIE OE / Laser Conference, 1212-03, Los Angeles, CA, 1990を参照のこと。この記事に記載されている材料は、液体モノマー物質 (光活性モノマー) と光重合開始剤 (光に暴露されてモノマーの重合を促進する) を含有する光画像化システムを含有し、光画像化システムは光の暴露に対し実質的に不活性である有機ポリマーホストマトリックスである。情報を材料に書き込む間 (データを表示する配列に記録光を通過させることにより)、露光されている領域でモノマーの重合が起こる。重合によるモノマー濃度低下により、材料の露光されていない暗い領域のモノマーは、露光されている領域に拡散する。重合とそれによる濃度勾配が屈折率を変化させ、データを表示するホログラムを形成する。残念なことに、光画像化システムを含む予備形成されたマトリックス材料を基板に付着させるときには溶媒を使用しなければならず、したがって、安定な材料を得てポイドの形成を低減するために、溶媒を十分蒸発させるには、材料の厚さは例えば約 $150 \mu\text{m}$ 未満に制限される。媒体の3次元空間を利用する上記のようなホログラフィプロセスでは、記憶容量は媒体の厚さに比例する。したがって、溶媒除去の必要性が媒体の記憶容量を抑制している (このタイプのホログラフィは、Klein-Cook Qパラメーターが1より大きいため、一般的に体積ホログラフィと呼ばれている。(W. Klein and B. Cook, "Unified approach to ultrasonic light diffraction," IEEE Transaction on Sonics and Ultrasonics, SU-14, 1967, at 123-134参照) 体積ホログラフィでは、一般的に媒体の厚さは縞間隔より大きい)。

【0006】

参考のため本願にその開示を取り入れた、米国特許出願番号第08/698142号 (我々の参照番号 Colvin-Harris-Katz-Schilling 1-2-16-10) も、有機ポリマーマトリックス中の光画像化システムに関連しているが、より厚い媒体を製造できる。特に、前記明細書は有機オリゴマーマトリックス前駆体の液体混合物からそのままマトリックス材料を重合して形成された記録媒体と光画像化システムを開示している。類似のシステムであるが、オリゴマーを含まないシステムは、D. J. Loughnot et al., Pure and Appl. Optics, 2, 383 (1993) で議論されている。これらのマトリックス材料の付着にはほとんどまたは全く溶媒を必要としないので、例えば、 $200 \mu\text{m}$ 以上のより大きい厚みが可能である。これらのプロセスから有用な結果が得られるものの、マトリックスポリマーの前駆体と光活性モノマーの反応の可能性がある。このような反応は、マトリックスと重合された光活性モノマー間の屈折率コントラストを低下させ、それにより保存されたホログラムの強度に影響を与える。

【0007】

したがって、ホログラフィ記憶システムへの使用に適した光記録媒体を製造するのに進歩が見られたが、さらなる進歩が望まれる。特に、マトリックス材料と光活性モノマーの反応を実質的に避け、有用なホログラフィ特性を示すような比較的厚い層、例えば $200 \mu\text{m}$ より厚い層に製造できる媒体が望まれている。

10

20

30

40

50

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、従来の記憶媒体の改善で構成されている。本発明では、マトリックス前駆体（すなわち、マトリックスを形成する1種または複数の化合物）および独立した反応で重合する光活性モノマーを使用するので、硬化の間の光活性モノマーとマトリックス前駆体との相互反応およびそれに続くモノマーの重合の阻害の両方を実質的に防止できる。また、相溶性のあるポリマーを形成するマトリックス前駆体と光活性モノマーを使用するので、相分離を実質的に避けることができる。また、そのままで形成するので、所望の厚さの媒体を製造できる。このような材料性状はさまざまな光学製品を製造するのに有用である（向けられる光を制御したり修飾するのに屈折率パターンや屈折率の変調を利用する光学製品）。このような光学製品には、記録媒体の他に、光導波路、ビーム配向体および光学フィルタがあるが、これらに限定されない。独立した反応とは、（a）異なる種類の反応中間体、例えばイオン性対フリーラジカルで進行する反応、（b）中間体およびマトリックスが重合する条件のどちらも、光活性モノマー官能基、すなわちパターン（例えばホログラム）書き込み工程の間、重合の反応部位である光活性モノマー上の基の実質的な重合を誘起しない反応（実質的な重合とはモノマー官能基の20%を超える重合を意味する）および（c）中間体およびマトリックスが重合する条件のどちらも、モノマー官能基とマトリックスとの相互反応を起こすかまたはその後にはモノマー官能基の重合を阻害するような、モノマー官能基の非重合反応を誘起しない反応を意味する。ポリマーは、ポリマーのブレンドが、ホログラム形成に使用される波長の90°光散乱で、 $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ 未満のレイリー比（ R_{90° ）で特徴づけられれば、相溶性であると考えられる。レイリー比（ R ）は従来知られている特性であり、M. Kerker, The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation, Academic Press, San Diego, 1969, at 38で議論されているように、媒体が単位強度の非偏光に照らされたとき、単位体積により方向に散乱されるステラジアンあたりのエネルギーである。レイリー比は、典型的にはレイリー比が既知の参照物質のエネルギー散乱との比較で得られる。例えば、単一のガラス転移温度を示すなどの従来の試験により、混和性であると考えられるポリマーは、相溶性もよいのが典型的である。しかし、相溶性がよいポリマーは必ずしも混和性ではない。そのままでは、マトリックスが光画像化システムの存在下で硬化することを意味する。有用な光記録材料、すなわちマトリックス材料および光活性モノマー、光重合開始剤、および/または他の添加剤が得られ、前記材料は200 μm を超える厚さに、好都合には500 μm を超える厚さに形成でき、投光露光されるとレイリー比、 R_{90° 、が 7×10^{-3} 未満になるような光散乱特性を示すことができる（投光露光とは、材料全体の光活性モノマーの実質的に完全な重合を誘起するのに適した波長の非干渉性光で、光記録材料全体を露光することをいう）。

【0009】

本発明の光学製品は、マトリックス前駆体と光活性モノマーを混合し、混合物を硬化してマトリックスをそのまま形成することを含む工程で形成される。以上で述べたように硬化中にマトリックス前駆体が重合する反応は、光活性モノマーが後にパターン、例えばデータや波導管形の書き込み中に重合される反応から独立しており、さらに、マトリックスポリマーおよび光活性モノマーの重合で生じるポリマー（以下フォトポリマーと称す）は互いに相溶性である（マトリックスは、光記録材料が少なくとも約 10^5 Pa の弾性係数を示すとき形成されると考えられている。硬化とは、マトリックスがこのような弾性係数を光記録材料内で示すようにマトリックス前駆体を反応させることをいう）。本発明の光学製品は3次元架橋されたポリマーマトリックスおよび1種または複数の光活性モノマーを含有する。少なくとも1種の光活性モノマーは、モノマー官能基以外に、ポリマーマトリックスに実質的に存在しない一つ以上の一部分を含有する（実質的に存在しないとは、マトリックス中に存在、すなわち共有結合されている、光記録材料内のそのような部分が20%以下であるように、光活性モノマー中にその部分を見つけれられることである）。こ

10

20

30

40

50

のことから生ずる、ホストマトリックスとモノマーの独立性が、ホログラフィ媒体の有
用な記録特性と、高濃度の光活性を必要とせずに屈折率の大きな変調の形成が可能になる
などの導波管の望ましい特性を生み出す。さらに、本発明の材料を、以前は必要であった不
都合な溶媒展開なしで形成することが可能である。

【0010】

本発明のホログラフィ記録媒体とは対照的に、独立していない反応により重合するマトリ
ックス前駆体と光活性モノマーを使用する媒体は、マトリックス硬化の間、前駆体と光活
性モノマーとの実質的な相互反応（例えば、20%を超えるモノマーが硬化のあとマトリ
ックスに結合している）、または光活性モノマーの重合を阻害する他の反応を経験するこ
とが多い。相互反応は、マトリックスと光活性モノマーとの屈折率のコントラストを好ま
しくなく低下させる傾向があり、引き続く光活性モノマーの重合に影響を与えかねず、モ
ノマーの重合を阻害することは明らかにホログラムの書き込みのプロセスに影響を与える
。相溶性に関しては、以前の研究はマトリックスポリマー中の光活性モノマーに関してで
あり、マトリックス内で生成するフォトポリマーの相溶性ではなかった。しかし、フォト
ポリマーとマトリックスポリマーとが相溶性でない場合、ホログラム形成中に相分離が起
こるのが典型的である。そのような相分離がおきると、曇りや不透明部分に反射される光
散乱の増加につながり、それにより媒体の質および記憶されたデータが再生される忠実度
が低下する。

10

【0011】

例えばホログラフィ記録媒体のような本発明の光学製品はマトリックス前駆体と光活性モ
ノマーを混合し、前記混合物を硬化してそのままマトリックスを形成することを含む工
程により製造される。マトリックス前駆体と光活性モノマーは、(a)マトリックス前駆
体が硬化中に重合する反応が、例えばパターンなどの書き込みの間に光活性モノマーが重
合する反応とは独立であるように、および(b)マトリックスポリマーおよび光活性モノ
マーの重合で生じるポリマー（フォトポリマー）とが互いに相溶性であるように選択され
る。上述のとおり、光記録材料、すなわちマトリックス材料に加えて光活性モノマー、光
重合開始剤および/または他の添加剤が、少なくとも約 10^5 Pa、一般的には約 10^5 Pa
から約 10^9 Pa、好都合には約 10^6 Paから約 10^8 Paの弾性係数を示すときに、
マトリックスが形成されると考えられる。

20

【0012】

マトリックスポリマーとフォトポリマーの相溶性があると、成分の大規模な(>100 nm)
相分離を防ぐ傾向があるが、そのような大規模な相分離があると、望ましくない曇り
や不透明が起きるのが典型的である。独立した反応により重合する光活性モノマーとマト
リックス前駆体を使用すると、実質的に相互反応をしない硬化されたマトリックスがで
きるが、これはすなわち光活性モノマーがマトリックス硬化の間実質的に不活性であるこ
を意味する。さらに、独立した反応により、その後の光活性モノマーの重合の阻害は起
こらない。少なくとも1種の光活性モノマーが、モノマー官能基以外に、ポリマーマトリ
ックスに実質的に存在しない一つ以上の一部分を含有するが、これはすなわち、マトリ
ックス中に存在、すなわち共有結合されている、記録材料内のそのような部分が20%以下で
あるように、光活性モノマー中にその部分を見つけられることである。これにより得られ
る光学製品はマトリックスと光活性モノマーが独立しているため、望ましい屈折率を示す
ことができる。

30

40

【0013】

上述の通り、ホログラム、導波管、他の光学製品は、媒体の露光された部分と露光されて
いない部分の屈折率のコントラスト(n)を利用しており、このコントラストは少なく
とも部分的にモノマーが露光された領域に拡散することによる。屈折率コントラストが高
いと、ホログラムの読み出しの時信号強度が高くなり、導波管中の光波の拘束が効果的
になるので、高い屈折率コントラストが望ましい。本発明において高い屈折率コントラ
ストを提供する方法の一つは、マトリックス中に実質的に存在せず、マトリックスの大部分が
示す屈折率とは実質的に異なる屈折率を示すような部分（以下屈折率コントラスト部分と

50

称す)を持つ光活性モノマーを使用することである。例えば、主として脂肪族または飽和の脂環式部分を含む重い元素や共役二重結合(屈折率が低い)を低濃度含有するマトリックスと、主として芳香族や類似の屈折率が高い部分で構成されている光活性モノマーを使用すれば、高いコントラストが得られるであろう。

【0014】

マトリックスは、硬化工程によりマトリックス前駆体からそのまま形成された固体状ポリマーである(硬化とは、前駆体の反応を誘起してポリマー状のマトリックスを形成する工程をいう)。前駆体は、1種または複数のモノマー、1種または複数のオリゴマーまたはモノマーとオリゴマーの混合物でもよい。それに加え、2種以上の前駆体官能基が、前駆体1分子上または1群の前駆体分子上にあってもよい(前駆体官能基とは、マトリックス硬化の間重合の反応部位となる、前駆体分子上にある単数または複数の基である)。光活性モノマーとの混合をよくするため、前記前駆体は、約50 から約80 までの間のある温度で液体であると好都合である。また、マトリックス重合を室温で行えれば好都合である。さらに、前記重合は300分未満、好都合には5から200分の間に行えれば好都合である。前記光記録材料のガラス転移温度(T_g)は、ホログラフィ記録工程の間光活性モノマーが十分拡散し化学反応を行えるよう、十分低ければ好都合である。一般的に、前記 T_g はホログラフィ記録が行われる温度より50 以上高くはなく、すなわち典型的なホログラフィ記録の場合、 T_g は約80 から約130 (従来法で測定して)となる。また、マトリックスが直線状の構造でなく3次元の網目構造を示して、前述のような望ましい弾性係数を提供できれば好都合である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明においてマトリックスポリマーを形成するのに熟慮された重合反応の例としては、カチオンエポキシ重合、カチオンビニルエーテル重合、カチオンアルケニルエーテル重合、カチオンアレンエーテル重合、カチオンケテンアセタール重合、エポキシ-アミン段階重合、エポキシ-メルカプタン段階重合、不飽和エステル-アミン段階重合(マイケル付加による)、不飽和エステル-メルカプタン段階重合(マイケル付加による)、ビニル-シリコンヒドリド段階重合(ヒドロシリル化)、イソシアネート-ヒドロキシル段階重合(ウレタン形成)およびイソシアネート-アミン段階重合(ウレア形成)がある。

【0016】

上記の反応は、適当な触媒により可能になり、または促進される。例えば、カチオンエポキシ重合は、 BF_3 を主成分にした触媒を用いて室温で速く起こり、他のカチオン重合はプロトン存在下で進行し、エポキシ-メルカプタン反応とマイケル付加はアミンなどの塩基により促進され、ヒドロシリル化は白金などの遷移金属触媒の存在下で速く進行し、ウレタンとウレア形成はスズ触媒が用いられるとき速く進行する。光発生の間光活性モノマーの重合を防止する手段がとられれば、光発生触媒をマトリックス形成に用いることも可能である。

【0017】

光活性モノマーは、光により開始する重合を行うことができ、マトリックス材料とともに本発明の重合条件および相溶性の要件を満たせば、いかなるモノマーでも、1種類でも複数でもよい。適した光活性モノマーとしては、フリーラジカル反応で重合するモノマー、例えばアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、置換スチレン、ビニルナフタレン、置換ビニルナフタレンおよび他のビニル誘導体のようにエチレン不飽和性を含有する分子がある。マレートと混合したビニルエーテルやオレフィンと混合したチオールなどのフリーラジカル共重合対システムも適している。ビニルエーテル、アルケニルエーテル、アレンエーテル、ケテンアセタールおよびエポキシなどのカチオン重合系を使用することも可能である。2種以上のモノマー官能基を含有する1種の光活性モノマー分子を用いることも可能である。上述のように、記録媒体中での読み出しを改善するためであれ導波管内の光を効率的に拘束するためであれ、本発明の製品には比較的高い屈折率コントラストが望まれる。それに加え、モノマーが重合すると一般的

に材料が収縮するので、少ないモノマー官能基でこのような比較的大きな屈折率の変化を誘起するのが好都合である（例えば、以下の実施例 2 および 3 において、ホログラム記録による書き込みが引き起こす収縮はおよそ 0.7% である。実施例 4 で光活性モノマーの濃度を減らしたが、書き込みが引き起こす収縮はそれに対応して減少した（0.30 から 0.35%））。このような収縮は記憶されたホログラムからデータを検索するのに悪影響をもたらし、伝送損失の増加および他の性能の偏向などにより、導波管素子の性能を低下させる。したがって、必要な屈折率コントラストを得るために重合されるモノマー官能基の数を少なくすることが望ましい。モノマー中のモノマー官能基の数に対するモノマーの分子体積の比を増加させれば、モノマー官能基の数を低減できる。比を増加するには、モノマー中に、大きい屈折率コントラスト部分を取り入れるかおよび/または屈折率コントラスト部分を多量に取り入れればよい。例えば、マトリックスが主に脂肪族または他の屈折率が低い部分から構成され、モノマーが、ベンゼン環により付与されたより高い屈折率を持つ化学種であるならば、ベンゼン環の代わりにナフタレン環を取り入れたり（ナフタレン環は体積が大きい）、1つ以上のベンゼン環を余分に取り入れたりすることにより、モノマー官能基の数を増やさずに、分子体積をモノマー官能基の数に対して増加させることができる。このようにすると、より大きな分子体積/モノマー官能基比を持ち、ある体積分率を持つモノマーの重合に必要なモノマー官能基はより少なくなり、それにより収縮が減少する。しかし、必要とされるモノマーの体積分率は未露光の領域から露光された領域へと拡散し、望ましい屈折率を提供する。

【0018】

しかしながら、モノマーの分子体積は、許容できる速度以下に拡散を遅くするほど大きくてはいけない。拡散速度は、拡散する化学種の大きさ、媒体の粘度および分子間相互作用などの因子で制御される。大きい化学種は拡散するのが遅い傾向があるが、拡散を許容できるレベルにまで上げるために、粘度を下げたり他の分子に調整したりすることが可能な場合もあるであろう。また、本願での議論と一致して、そのような大きい分子がマトリックスとの相溶性を保つようにするのは重要である。

【0019】

複数の屈折率コントラスト部分を含有するモノマーに対して数多くの構造が可能である。例えば、前記部分が直鎖状オリゴマーの主鎖の中に存在したり、オリゴマー鎖に沿った置換基であることが可能である。または、屈折率コントラスト部分を分岐状または樹状の低分子量オリゴマーのサブユニットとすることが可能である。

【0020】

光活性モノマーに加え、光学製品は光重合開始剤を含有するのが典型的である（光重合開始剤と光活性モノマーは光画像化システム全体の一部である）。前記光重合開始剤は、比較的低レベルの記録光にさらされると、モノマーの重合を化学的に開始するので、モノマーの直接光誘起重合の必要を避けられる。光重合開始剤は、一般的に特定の光活性モノマーの重合を開始する化学種の源である。典型的には、光画像化システムの重量に対し、0.1 から 20 重量%の光重合開始剤が望ましい結果をもたらす。

【0021】

当業者に知られており、市販されているさまざまな光重合開始剤が、本発明での使用に適している。可視光領域の光に敏感な光重合開始剤、特に、従来のレーザー源、例えば Ar⁺ (458, 488, 514 nm) および He-Cd レーザー (442 nm) の青線および緑線、周波数 2 倍 YAG レーザー (532 nm)、He-Ne (633 nm) および Kr⁺ レーザー (647 および 676 nm) の赤線などの波長の光に敏感な光重合開始剤を使うのが好都合である。好都合なフリーラジカル開始剤としては、Ciba から CGI-784 として市販されているビス(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]チタニウムである。他の可視光フリーラジカル開始剤（共開始剤が必要）としては、Spectra Group Limited から H-Nu 470 として市販されている 5, 7-ジヨード-3-プトキシ-6-フルオロンがある。染料-水素ドナー系のフリーラジカル光重合開始

10

20

30

40

50

剤も使用可能である。適した染料の例としては、エオシン、ローズベンガル、エリスロシンおよびメチレンブルーがあり、適した水素ドナーとしては、*n*-メチルジエタノールアミンなどの4級アミンがある。カチオン重合モノマーの場合は、スルホニウム塩やヨードニウム塩などのカチオン光重合開始剤が用いられる。これらのカチオン光重合開始剤塩は主に紫外領域の光を吸収するので、染料により感光性を高められて可視領域の光を使用するのが典型的である。他の可視領域のカチオン光重合開始剤としては、CibaからIgracure 261として市販されている(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)(6-イソプロピルベンゼン)-鉄(II)ヘキサフルオロオスフェートがある。光画像化システムに、例えば比較的高いまたは低い屈折率を示す不活性な拡散剤などの、他の添加物を用いることも考えられる。

10

【0022】

ホログラフィ記録には、マトリックスがメルカプタン-エポキシ段階重合で形成されたポリマーであるのが好都合であり、メルカプタン-エポキシ段階重合で形成されポリエーテルの骨格を持ったポリマーであればより好都合である。前記ポリエーテル骨格は、数種の有用な光活性モノマー、特にビニル芳香族化合物との望ましい相溶性を与える。具体的に言うと、スチレン、プロモスチレン、ジビニルベンゼンおよび4-メチルチオ-1-ビニルナフタレン(MTVN)から選択された光活性モノマーが、メルカプタン-エポキシ段階重合で形成されポリエーテル骨格を持ったマトリックスポリマーとともに用いるのに有用であることが分かっている。屈折率インデックス部分を2種以上有し、これらのポリエーテルマトリックスポリマーと用いるのが有用なモノマーは、1-(3-ナフト-1-イルチオ)プロピルチオ)-4-ビニルナフタレンである。

20

【0023】

独立であるために、マトリックス前駆体と光活性モノマーのそれぞれの重合反応は、(a)反応が異なる種類の反応中間体で進行し、(b)中間体およびマトリックスが重合される条件のどちらも、光活性モノマー官能基の実質的な重合を誘起せず、(c)中間体およびマトリックスが重合される条件のどちらも、相互反応(モノマー官能基とマトリックスポリマーの間の反応)を起こしたり、その後にはモノマー官能基の重合を阻害したりするような、モノマー官能基の非重合反応を誘起しないよう選択される。(a)項によれば、マトリックスがイオン性の中間体の使用により重合すれば、フリーラジカル反応を利用して光活性モノマーを重合するのが適当であろう。しかし、(b)項によれば、イオン性の中間体は、光活性モノマー官能基の実質的な重合を誘起してはならない。やはり(b)項によれば、例えば、光により重合が開始されたフリーラジカルマトリックス重合は、光により重合が開始する光活性モノマー官能基のカチオン重合を誘起するのが一般的であることに気づかなければならない。他の場合では独立な二つの反応は、両者が単一の反応条件により進められるなら、本発明の目的にとっては独立していない。(c)項によれば、例えば塩基で触媒されるマトリックス重合は、光活性モノマー官能基が塩基に反応して非重合反応を起こすならば、モノマー官能基の重合が独立した反応により起こるとしても、実施すべきでない。具体例としては、塩基で触媒されるエポキシ-メルカプタン重合はアクリル酸エステルモノマーを用いたときは行えないが、これは、アクリル酸エステルはフリーラジカル反応で重合するものの、アクリル酸エステルが塩基触媒の存在下でメルカプタンと反応し、相互反応となるからである。

30

40

【0024】

以下の表1は、マトリックス重合反応と光活性モノマー重合が独立に行える場合と、両重合反応が互いに干渉する場合のマトリックス/光活性モノマーの組合せを表す(光活性モノマーは横方向に、マトリックスポリマーは縦方向に示す。「X」は、相互反応または、マトリックス重合中のモノマー重合を示す。「O」は、独立な反応を示す。「I」は、光活性モノマー官能基が重合しない基へ変換する場合や、マトリックス硬化の後でモノマー官能基の重合の速度や収率を低下させる化学種が存在する場合など、光活性モノマーの重合が、ポリマー状マトリックスを形成する試薬または反応により阻害されることを示す)。

50

【 0 0 2 5 】

【表 1】

光活性モノマー→ マトリックス ↓	メタ (アクリル酸 エステル)	スチレン誘導体	ビニルエーテル	エポキシ類
カチオンエポキシ	○	○	X	X
カチオンビニル エーテル	○	○	X	X
エポキシ (アミン)	X	○	I	X
エポキシ (メルカプタン)	X	○	I	X
不飽和エステル (アミン)	X	○	I	X
不飽和エステル (メルカプタン)	X	○	I	X
ヒドロシクル化	X	X	X	○
ウレタン形成	○	○	○	X

10

20

【 0 0 2 6 】

本発明の目的には、ポリマーのブレンドが、 90° 光散乱で、 $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ 未満のレイリー比 (R_{90°) で特徴づけられれば、前記ポリマーは相溶性であると考えられる。レイリー比、 R 、は従来知られている特性であり、M. Kerker, The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation, Academic Press, San Diego, 1969 で議論されているように、媒体が単位強度の非偏光に照らされたとき、単位体積により方向 にステラジアンあたり散乱されるエネルギーである。測定に用いられる光源は一般的に可視領域の波長を有するレーザーである。通常は、ホログラム書き込みに用いられる波長を使用する。散乱測定は、投光露光された光記録材料上で行われる。散乱された光は、入射光より 90° の角度で、典型的には光検出器により集められる。レーザー波長を中心とした狭帯域フィルタを光検出器の前に置き蛍光を遮断することも可能であるが、そのような手段が必要というわけではない。レイリー比は、典型的にはレイリー比が既知の参照物質のエネルギー散乱との比較で得られる。

30

【 0 0 2 7 】

例えば単一のガラス転移温度を示すなどの従来試験法により混和性であると考えられるポリマーブレンドは、相溶性でもあるのが典型的であり、すなわち混和性は相溶性の一部である。したがって、標準的な混和性ガイドラインおよび表が、相溶性のあるブレンドを選択するのに有用である。しかし、混和性でないポリマーブレンドが上述の光散乱試験により相溶性であることもある。

40

【 0 0 2 8 】

ポリマーブレンドは、従来法により測定して単一のガラス転移温度、 T_g 、を示すと、一般的に混和性であると考えられる。非混和性のブレンドは、それぞれのポリマーの T_g 値に対応する 2 つのガラス転移温度を示すのが典型的である。 T_g 試験は、熱流量の段階的变化 (通常縦軸) として T_g を示す示差走査熱量測定法 (DSC) により実施されるのが普通である。報告される T_g は、縦軸が転移の前後の外挿されたベースラインの midpoint に達する温度である。 T_g を測定するのに動的機械分析 (DMA) を用いるのも可能である

50

。DMAでは、ガラス転移領域で数桁低下する、材料の貯蔵弾性率を測定できる。ブレンド中の各ポリマーが、それぞれ互いに近い T_g を持つ場合もある。そのような場合には、Brinke et al., "The thermal characterization of multi-component systems by enthalpy relaxation," Thermochemica Acta., 238 (1994), at 75で議論されているような、従来の方法を用いて重なった T_g を分離するべきである。

【0029】

混和性を示すマトリックスポリマーと光活性モノマーは、いくつかの方法で選択できる。例えば、O. Olabisi et al., Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, New York, 1979; L. M. Robeson, MMI. Press Symp. Ser., 2, 177, 1982; L. A. Utracki, Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology, Hanser Publishers, Munich, 1989; S. Krause in Polymer Handbook, J. Brandrup and E. H. Immergut, Eds., 3rd Ed., Wiley Interscience, New York, 1989, pp. VI347-370などのような、混和性のポリマーに関する出版された編集物が何冊か利用できるが、上記の資料の開示は本願で参考のため取り入れられている。所望のポリマーがこのような参考資料に見つからなくても、特定の手法を用いれば、対照試料を使用して相溶性のある光記録材料を決定できる。

【0030】

混和性または相溶性のあるブレンドの決定は、一般的に混和性を促進する分子間相互作用を考慮すれば、さらに支援される。例えば、ポリスチレンおよびポリ(メチルビニルエーテル)は、メチルエーテル基とフェニル環の間に働く互いに引きつけ合う相互作用により、混和性があることはよく知られている。したがって、あるポリマー中ではメチルエーテル基を他のポリマー中ではフェニル基を用いることにより、二つのポリマーの混和性を、または少なくとも相溶性を高めることが可能である。イオン性相互作用を提供する適当な官能基を取り入れることにより、混和性でないポリマーを混和性にできることが示されている(Z. L. Zhou and A. Eisenberg, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 21(4), 595, 1983; R. Muralia and A. Eisenberg, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 26(7), 1385, 1988; and A. Natansohn et al., Makromol. Chem., Macromol. Symp., 16, 175, 1988参照のこと)。例えば、ポリイソプレンとポリスチレンは非混和性である。しかし、ポリイソプレンが部分的に(5%)スルホン化され、4-ビニルピリジンがポリスチレンと共重合されると、これらの官能性ポリマーのブレンドは混和性となる。スルホン化された基とピリジン基(プロトン移動)の間のイオン性相互作用が、このブレンドを混和性にする推進力であると考えられている。同様に、通常は非混和性であるポリスチレンとポリ(アクリル酸エチル)は、ポリスチレンを少しスルホン化すれば、混和性になる(R. E. Taylor-Smith and R. A. Register, Macromolecules, 26, 2802, 1993参照)。電荷移動も、非混和性のポリマーを混和性にするため利用されてきた。例えば、ポリ(アクリル酸メチル)とポリ(メタクリル酸メチル)は非混和性であるが、ポリ(アクリル酸メチル)を(N-エチルカルバゾール-3-イル)メチルアクリレート(電子供与体)と共重合し、ポリ(メタクリル酸メチル)を2-[(3,5-ジニトロベンゾイル)オキシ]エチルメタクリレート(電子受容体)と共重合すると、供与体と受容体を適量用いれば、それらのポリマーのブレンドは混和性になる(M. C. Piton and A. Natansohn, Macromolecules, 28, 15, 1995参照)。ポリ(メタクリル酸メチル)とポリスチレンも、対応する供与体-受容体モノマーを用いれば混和性にできる(M. C. Pi

10

20

30

40

50

ton and A. Natansohn, Macromolecules, 28, 1605, 1995 参照)。

【0031】

A. Hale and H. Bair, Ch. 4 - "Polymer Blends and Block Copolymers," Thermal Characterization of Polymeric Materials, 2nd Ed., Academic Press, 1997の中で発表された最近の概略で考慮されているように、ポリマーの混和性または相溶性の試験方法にはさまざまな種類がある。例えば、光学的方法の領域では、不透明は2層から成る物質を示すのが典型的であり、透明は混和性の系を表すのが一般的である。混和性を評価する他の方法としては、中性子散乱、赤外分光法 (IR)、核磁気共鳴法 (NMR)、x線散乱および回折、蛍光、ブリュアン散乱、溶融滴定、熱量法および化学発光がある。例えば、L. Robeson, supra; S. Krause, Chemtracts - Macromol. Chem., 2, 367, 1991a; D. Vesely in Polymer Blends and Alloys, M. J. Folkes and P. S. Hope, Eds., Blackie Academic and Professional, Glasgow, pp. 103 - 125; M. M. Coleman et al., Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends, Technomic Publishing, Lancaster, PA, 1991; A. Garton, Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces, Hanser, New York, 1992; L. W. Kelts et al., Macromolecules, 26, 2941, 1993; J. L. White and P. A. Mirau, Macromolecules, 26, 3049, 1993; J. L. White and P. A. Mirau, Macromolecules, 27, 1648, 1994; C. A. Cruz et al., Macromolecules, 12, 726, 1979; C. J. Landry et al., Macromolecules, 26, 35, 1993を参照のこと。

【0032】

ポリマーマトリックスの中へ反応性の基を取り入れることにより、そのような基がホログラフィ記録工程の間光活性モノマーと反応できる場合は、非相溶性であるポリマーの相溶性が高められてきた。光活性モノマーの一部はそのようにして記録の間マトリックスにグラフトされる。これらのグラフトが十分あれば、記録の間相分離を防止または低減することが可能である。しかし、グラフトされた部分とモノマーの屈折率が比較的似ている時は、あまり多くのグラフトがあると、例えば30%を超えるモノマーがマトリックスにグラフトされていると、望ましくなく屈折率コントラストを低下させるであろう。

【0033】

本発明のホログラフィ記録媒体は、ホログラフィ書き込みと読み出しが可能なように、光記録材料を適当に支持することにより形成される。典型的には、媒体の製造は、マトリックス前駆体/光画像化システム混合物を、例えば混合物を封じ込めるためのガasketを用いて、2枚のプレートの間に付着させるものである。プレートは、ガラスが一般的であるが、データ書き込みに用いる放射に対して透明な物質、例えばポリカーボネートまたはポリ(メタクリル酸メチル)などのプラスチックを使用することも可能である。プレートの間にスペーサーを入れて記録媒体の所望の厚さを保つことも可能である。マトリックス硬化の間、材料が収縮してプレートに応力がかかる可能性があるが、このような応力はプレートの平行度および/または間隔を変え、媒体の光学的特性を損ねる。そのような影響を減らすため、平行度および/または間隔の変化に対応して調節できるマウント、例えば真空チャックを備えた装置にプレートを据えることが有用である。このような装置では、従来の干渉計測法により平行度をリアルタイムで観察し、硬化の間必要な調整をすることができる。このような装置は、例えば米国特許出願第08/867563号(我々の参

10

20

30

40

50

照番号 Campbell - Harris - Levinos 3 - 5 - 3) で議論されており、その開示は参考のため本願に取り入れられている。本発明の光記録材料はそのほかの方法でも支持することができる。例えば、マトリックス硬化の前にマトリックス前駆体 / 光画像化システム混合物を、例えば Vycor などの微細孔ガラス材料のような基材の細孔に付着させることが考えられる。密閉型成形や板押出などの従来のポリマー加工も考えられる。層になった媒体、すなわち光記録材料が間に付着されている、例えばガラスなどの複数の基板を有する媒体も考えられる。

【0034】

本発明の媒体は上述のようなホログラフィシステムで使用できる。ホログラフィ媒体に記憶できる情報の量は、光記録材料の屈折率コントラスト n および光記録材料の厚さ、 d の積に比例する (屈折率コントラスト、 n は従来知られており、平面波の体積ホログラムが書き込まれる材料の屈折率の正弦変動の大きさとして定義される。屈折率は、 $n(x) = n_0 + n_c \cos(K_x)$ のように変わり、ここで $n(x)$ は空間的に変動する屈折率、 x は位置ベクトル、 K_x は格子波数ベクトルおよび n_0 は媒体のベースライン屈折率である。例えば、P. Hariharan, Optical Holography: Principles, Techniques, and Applications, Cambridge University Press, Cambridge, 1991, at 44 を参照)。材料の n は、媒体に記録される単一の体積ホログラムまたは多重組の体積ホログラムの回折効率から計算されるのが典型的である。前記 n は書き込み前の媒体に関連があるが、記録の後行われる測定によって観察される。本発明の光記録材料は 3×10^{-3} 以上の n を示すのが好都合である。

【0035】

他の光学製品の例としては、ビームフィルタ、ビーム配向体、偏向板および光カプラーがある (例えば、L. Solyman and D. Cooke, Volume Holography and Volume Gratings, Academic Press, 315 - 327 (1981) を参照のこと。同資料の開示を参考のため本願に取り入れている)。ビームフィルタは、ある特定の角度で飛行してくる入射レーザー光の一部を、その他の光から分離する。具体的には、厚い透過ホログラムのブラッグ選択性は、特定の角度で入射してくる光を選択的に回折させ、他の角度からくる光は偏向されずにホログラムを通過する (J. E. Ludman et al., "Very thick holographic nonspatial filtering of laser beams," Optical Engineering, Vol. 36, No. 6, 1700 (1997) を参照のこと。同資料の開示を参考のため本願に取り入れている)。ビーム配向体は、ブラッグ角で入射してくる光を偏向するホログラムである。光カプラーは、典型的には光を光源からターゲットへ向けさせるビーム偏光板の組合わさったものである。一般的にホログラフィ光学素子と言われるこれらの製品は、データ記憶に関して以上で述べたように、記録媒体内に、特定の光学干渉パターンを作ることにより製造される。これらのホログラフィ光学素子用の媒体は、記録媒体や導波管に関して本願で述べた技術により製造できる。

【0036】

上述のとおり、本願で述べた材料の原則はホログラム形成のみならず、導波管のような光学的伝送素子の形成にも適用される。ポリマー状の光導波路は、例えば B. L. Booth, "Optical Interconnection Polymers," in Polymers for Lightwave and Integrated Optics, Technology and Applications, L. A. Hornak, ed., Marcel Dekker, Inc. (1992) ; 米国特許第 5292620 号および米国特許第 5219710 号で議論されており、その開示を参考のため本願に取り入れている。基本的には、本発明の記録材料は所望の導波管パターンで照射され、導波管パターンと周囲 (被覆) の物質との間に屈折率コントラストを提供する。例えば集束レーザー光やマスクを非集束光源とともに用いることにより、露光を行うことが

10

20

30

40

50

可能である。一般的に、一つの層がこのように露光され導波管パターンを提供し、被覆を完全にするためさらに層が追加され、導波管が完成する。このプロセスは、例えば *Both, supra*, 235 - 36 ページや米国特許第 5 292 620 号の 5 および 6 段で議論されている。本発明の利点は、従来の成形技術を利用して、マトリックス硬化の前にマトリックス/光画像化システム混合物をさまざまな形状に成形できることである。例えば、マトリックス/光画像化システム混合物は、リッジ導波管に成形でき、それから屈折率パターンが成形構造に書き込まれる。したがって、ブラッグ格子などの構造を簡単に形成することができる。本発明の特徴は、このようなポリマー状導波管が有用である用途の幅を広げる。

【0037】

以下の典型的な実施例により、本発明はさらに明確になるであろう。

【実施例】

比較例 1

89.25 重量%のフェノキシエチルアクリレート（光活性モノマー）、10.11 重量%のエトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート（光活性モノマー）、0.5 重量%の *Ciba CGI-784*（上記で説明済み）（光重合開始剤）および 0.14 重量%のジブチルスズジラウリレート（マトリックス形成用の触媒）を含む溶液を調製した。0.0904 g の溶液を、0.2784 g のジイソシアネート末端ポリプロピレングリコール（分子量 = 2471）（マトリックス前駆体）と 0.05 g の、 γ -ジヒドロキシポリプロピレングリコール（分子量 = 425）（マトリックス前駆体）を含む瓶に加えた。混合物を完全に混合し、光を遮蔽しながら室温で一晩重合させた。重合はイソシアネート基とヒドロキシル基の段階重合であり、ポリウレタンおよび溶解したアクリル酸エステルモノマーが生成した。前記混合物は何もつけていない目には透明に見えた。アクリル酸エステルモノマーの重合を開始する強いタングステンライトにあてると、前記物質は乳白色になり、ポリウレタンマトリックスとアクリル酸エステルポリマーが相溶性でないことを示した。

Krause から出版されている上述のポリマー混和性の表で調べてみると、ポリウレタンは、塩素化されたポリマーである *Saran* と混和性、したがって相溶性であることが分かる。実施例 1 では、この情報を利用して作られた系を考慮する。

【0038】

実施例 1

98.86 重量%の 4-クロロフェニルアクリレートおよび 1.14 重量%のジブチルスズジラウリレートを含む溶液を調製した。この溶液 0.017 g を、0.2519 g のジイソシアネート末端ポリプロピレングリコール（分子量 = 2471）、0.047 g の、 γ -ジヒドロキシポリプロピレングリコール（分子量 = 425）、0.051 g の 4-クロロフェニルアクリレートおよび 0.00063 g の *Ciba CGI-784*（光重合開始剤）を含む瓶に加えた。この混合物を完全に混合し、光を遮蔽しながら室温で一晩重合させた。重合はイソシアネート基とヒドロキシル基の段階重合であり、ポリウレタンおよび溶解したクロロフェニルアクリレートモノマーが生成した。前記混合物は何もつけていない目には透明に見えた。アクリレートモノマーの重合を開始する強いタングステンライトにあてても、試料は透明のままであり、モノマーとマトリックスポリマーの相溶性を示した。

【0039】

実施例 2

0.00265 g の *Ciba CGI-784* を、0.26248 g のスチレン（光活性モノマー）に溶解させた。その溶液を、1.9187 g のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（分子量 = 380）（*PPGDGE*）（マトリックス前駆体）、1.2428 g のペンタエリスリトールテトラキス（メルカプトプロピオネート）（*PETMP*）（マトリックス前駆体）および 0.1445 g のトリス（2, 4, 6-ジメチルアミノメチル）フェノール（*TDMAMP*）（マトリックス形成の触媒）と混合した。前記溶液

10

20

30

40

50

を、ガラススライド上で、厚さが約200 μmで直径25 mmのテフロンスペーサーの中へ分配し、別のガラススライドをその上にのせた。室温で約1時間放置の後、前記混合物は、メルカプタンとエポキシがアミンを触媒とした共重合を行ったため、ゲル化した。示差走査熱量測定法(DSC)とフーリエ変換赤外分光法(FTIR)測定により、マトリックスの重合は2時間後たつと完全であることが分かった(すなわち、前駆体官能基が測定できるほどなかった)。スチレンモノマーと光重合開始剤を溶解しているエポキシ-メルカプタンマトリックスから成る、丈夫で弾性のある物質が得られた。その媒体の厚さは約270から290 μmであった。24時間後、上述の米国特許第5719691号に記載の手順に準じて、一連の多重ホログラムが前記媒体に書き込まれた。 1.7×10^{-3} の n が達成できた。ホログラフィ記録の後、異常な光散乱は検出されず、重合したスチレンモノマーとエポキシ-メルカプタンマトリックスの間に相溶性があることを示した。

10

【0040】

実施例 3

実施例2で作成した媒体の n を増加させるため、プロモスチレンモノマーを光活性モノマーとして使用した。0.01262 gのCiba CGI-784を、0.2194 gの4-プロモスチレン(光活性モノマー)に溶解させた。その溶液を、0.9597 gのPPGDGE, 0.6042 gのPETMPおよび0.084 gのTDMAMPと混合した。実施例2と同様に試料を調製しホログラムを記録した。平均で 4.2×10^{-3} の n が得られた。この場合でも、ホログラフィ記録の後に異常な光散乱は検出されず、さらにDSCからは一つのガラス転移温度が示され、相溶性の系であることが示唆された。

20

【0041】

実施例 4

0.054 gのCiba CGI-784を、0.46 gの4-プロモスチレンに溶解させた。その溶液を、3.8 gのPPGDGE、2.44 gのPETMPおよび0.3 gのTDMAMPと混合した。これは、実施例3で用いたプロモスチレンの半分の濃度に相当する。試料調製とホログラム記録は実施例2と同様に行った。 n は 2.5×10^{-3} であった。プロモスチレンの重合により生じた厚さの減少(収縮)は約0.3%であった。光記録材料の弾性係数は約 5.7×10^6 Paであった。

【0042】

実施例 5

4-メチルチオ-1-ビニルナフタレン(MTVN)(光活性モノマー)を以下の手順で合成した。

30

1-メチルチオナフタレンの調製: 63 g(0.25モル)の1-ヨードナフタレンを窒素雰囲気下で1 Lの無水エーテルに溶解させた。溶液を-70 °Cまで冷却し、ヘキサン(0.27モル)に溶解している2.5 Mブチルリチウム(BuLi) 109 mLを攪拌しながら30分かけて添加した。25 g(0.27モル)のジメチルジスルフィドを添加し、4時間かけて室温に戻した。200 mLの濃縮 Na_2CO_3 水溶液を添加し、有機層を MgSO_4 で乾燥し、濾過した後、濃縮して42 g(97%)の生成物と約10 gのヨウ化ブチル副生成物を含有する濃い橙色のオイルを得た。ガラス器具や他の装置は全て、残留スルフィドを分解するため漂白剤で洗浄した。

40

4-メチルチオ-1-ナフトアルデヒドの調製: 14.5 gの1-メチルチオナフタレン(0.083モル)を、12.4 g(0.17モル)の無水 $\text{N,N}'$ -ジメチルホルムアミドと混合し、その溶液を氷浴で冷却した。23.9 g(0.095モル)のジホスホリルテトラクロライドを攪拌しながら滴下し、温度を15 °C未満に保った。この混合物をゆっくりと100 °Cまで加熱し、その温度で2時間攪拌を続けた。前記混合物を放冷し、氷浴で冷却した。23 gの水酸化ナトリウムを200 mLの水に溶解した溶液(100 gの水を加えて冷却)を前記反応混合物に注ぎ入れ、この混合物を攪拌しながら穏やかに40 °Cまで加熱した。この時点で発熱反応が始まったので、加熱を中止し、温度を50 °C未満に保つためさらに氷を加えた。温度が35 °C未満で落ち着いたとき、200 mLのエーテルを攪拌しながら添加した。有機層を分離し、水層をさらに100 mLのエーテルで抽出

50

した。合わせたエーテル抽出物を $MgSO_4$ で乾燥し、濾過し、濃縮し、120 g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフにかけ、それぞれ 0, 25, 50, 75 体積% のジクロロメタンを含むヘキサン各 500 mL で溶出させ、100 mL の分画を集めた。生成物は、これらのうち 6 - 8 分画から集められ、黄色の固体 9.8 g (58%) が得られた。

【0043】

4 - メチルチオ - 1 - ビニルナフタレンの調製：19.9 g (0.058 モル) のメチルトリフェニルホスホニウムプロマイド粉末を 150 mL の無水テトラヒドロフランに懸濁させた懸濁液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら 0 °C に冷却した。ヘキサン (0.48 モル) 中に溶解している 19 mL の 2.5 M の BuLi を、色をできるだけ薄く保ち、濃い橙色に着色するのを避けながら、30 分かけて添加した。この混合物を 25 °C まで加熱し、この温度で 1 時間攪拌し、0 °C に冷却した。20 mL のテトラヒドロフランに溶解している 9.8 g の 4 - メチルチオ - 1 - ナフトアルデヒドを、0 °C で攪拌しながら 30 分かけて添加した。前記混合物を終夜攪拌し、室温まで温度を上げた。10 mL のメタノールを加え、減圧下で溶媒を蒸発させた。残留分を、100 mL のリグロイン (主にヘプタン) で、90 - 110 °C の沸点において 5 回抽出し、さらにメタノールを加えて残留分を柔らかく保った。抽出物を濾過し、濃縮し、40 g のシリカゲルを通してヘキサンで溶出させた。生成物は 500 mL の分画から得られ、6.8 g の薄い黄色の液体 (70%) が得られ、-20 °C でオフホワイトの固体の形態で保存した。

媒体の調製：0.0562 g の Ciba CGI - 784 を、穏やかに加熱しながら 0.1 g の 4 - プロモスチレンと 0.4 g の MTVN に加えた。その溶液を 2.4 g の PPGDGE、1.508 g の PETMP および 0.2 g の TDMAMP と混合した。試料調製とホログラム記録は実施例 2 および 3 と同様に行った。6.2 × 10⁻³ という高い n が、200 μm の厚さで得られた。

【0044】

実施例 6

0.26 g の CGI - 784 光重合開始剤を、2.225 g の 4 - プロモスチレンに溶解させた。この溶液を、19 g の PPGDGE、12.2 g の PETMP および 0.34 g の 1,8 - ジアゾピシクロ [5.4.0.] ウンデカ - 7 - エン (DBU) と混合した。この混合物は 7 分でゲル化し、マトリックス重合は 15 分後に終了した。この媒体への多重ホログラム記録は成功した。

【0045】

実施例 7

材料の厚さが 940 μm (ガラススライドを含まず) である試料を以下のようにして調製した。0.75 g の Ciba CGI - 784 を、穏やかに加熱しながら 1.50 g の MTVN に加えた。その溶液を、9.04 g の PPGDGE、5.64 g の PETMP および 0.56 g の TDMAMP と混合した。1 mm までの厚さの媒体を、上述のように真空ホルダーを用いて調製し、実施例 2 と同様にホログラムを記録した。n を測定すると 7.3 × 10⁻³ であり、実質的に n を保ったまま試料の厚さを大きくすることが可能であることが示された。

【0046】

実施例 8

異なる光活性モノマーの効果を比較するため 5 種の媒体を調製した。媒体は、材料の厚みが 250 μm であり、以下のとおり調製した。

- 1) スチレン光活性モノマー：実施例 2 と同様に調製
- 2) プロモスチレン光活性モノマー：実施例 3 と同様に調製
- 3) プロモスチレンと MTVN 光活性モノマー：実施例 5 と同様に調製
- 4) MTVN 光活性モノマー：実施例 7 と同様に調製
- 5) 1 - (3 - ナフト - 1 - イルチオ) プロピルチオ - 4 - ビニルナフタレン (NTPVN) 光活性モノマー：0.02 g の Ciba CGI - 784 を、1.2007 g の

P P G D G E に溶解させた。この溶液を 0 . 4 0 8 0 g の N T P V N、0 . 7 5 2 4 g の P E T M P および 0 . 1 3 5 8 g の T D M A M P と混合した。試料を実施例 2 と同様に調製した。

3 5 の平面波ホログラムが、上述のホログラフィ装置を用いて、試料中で角度多重化された。書き込みの後、試料を投光露光し、残っている光活性種をすべて反応させた。屈折率コントラストが計算され、図 2 に (ベストフィットラインとともに) すぐ上に記した参照番号を用いて示してある。図 2 から、媒体 1 から 5 までで、比較的一定のレベルの寸法安定性を保ちながら (媒体の厚さの減少約 0 . 3 %)、約 $1 . 6 \times 10^{-3}$ から約 9×10^{-3} までの屈折率コントラストの増加が実現できたことが分かる。1 - (3 - ナフト - 1 - イルチオ) プロピルチオ) - 4 - ビニルナフタレンが屈折率コントラスト部分を 2 つ有する
10

【 0 0 4 7 】

(N T P V N の調製は以下のとおりである。

1 - (3 - ナフト - 1 - イルチオ) プロピルチオ) ナフタレンの調製。2 0 . 7 g (0 . 1 モル) の 1 - ブロモナフタレンを 2 0 0 m L のエーテルに溶解させた溶液を攪拌しながら、 $- 7 8$ に冷却し、4 0 m L の B u L i を加えた。温度を $- 2 0$ まで上げ、再び $- 7 8$ まで下げて、3 . 2 g (0 . 1 モル) の硫黄を加えた。温度を $1 0$ まで上げ、再び $- 7 8$ まで下げて、1 4 . 8 g (0 . 0 5 モル) の 1 , 3 - ジョードプロパンを加えた。室温まで暖めるにしたがって、ゆっくりした反応が薄層クロマトグラフィーにより示された。混合物を 5 0 m L の T H F 存在下で還流しながら 4 時間加熱し、(冷却した後)
20

水酸化ナトリウム水溶液と混合した。有機層を $M g S O_4$ で乾燥し、濾過し、濃縮し、1 0 0 g のシリカゲルを用い、0 - 3 0 % のジクロロメタンを含む 2 L のヘキサンで溶出させながらクロマトグラフにかけた。9 0 0 m L の生成物帯から 5 . 5 g の白色固体が得られ、N M R で純粋であると確認できた。

4 - (3 - ナフト - 1 - イルチオ) プロピルチオ) - 1 - ナフトアルデヒドの調製。上記生成物 3 . 9 g と 1 . 4 2 g のジメチルホルムアミドを氷冷しながら混合し、その後 2 . 8 g の $P_2O_3Cl_4$ を加えた。混合物を $1 0 0$ で 2 時間加熱し、室温に戻し、5 0 m L の氷水に溶かした水酸化ナトリウム 2 . 5 g を加えて、 $4 0$ に加熱し、室温で攪拌することにより加水分解した。有機物質が分散したときに、エーテルで抽出し、乾燥し、濾過し、濃縮し、7 5 0 m L のヘキサン - ジクロロメタン勾配の後ジクロロメタン中 1 0 % の
30

酢酸エチル (E t O A c) を用いてクロマトグラフにかけた。2 . 0 g の出発物質、1 . 3 g の黄色油状生成物および 0 . 2 g のジアルデヒドが得られた。生成物の収率は 3 1 % であり、または消費された出発物質を元に考えれば 6 3 % である。

1 - (3 - ナフト - 1 - イルチオ) プロピルチオ) - 4 - ビニルナフタレンの調製。上記生成物 1 . 3 g をウィッティッヒ試薬 (1 . 4 g のメチルトリフェニルホスホニウムプロマイドおよび 3 0 m L の T H F に溶かした 3 . 3 ミリモル (1 当量) の B u L i を 0 から室温まで 1 時間かけて調製し、再び 0 に戻す) に加えた。室温で一晩攪拌した後、1 . 6 m L のメタノールを加え、溶液を濃縮して、M T V N と同様にリグロインで抽出した。抽出物を一部濃縮し約 1 0 m L にして、ジクロロメタンで均一になるまで希釈し、2 0 g のシリカゲルのクロマトグラフにかけ、ヘキサン : ジクロロメタンの 1 : 1 溶液で溶出
40

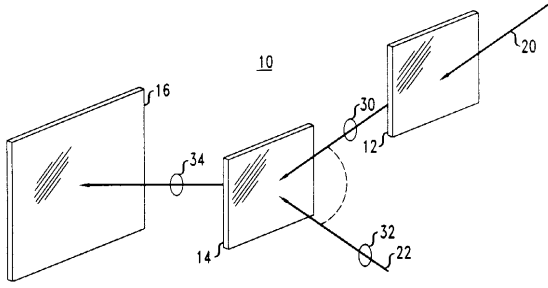
した。1 . 1 g (8 4 %) の粘度のある黄色の油が得られ、N M R により純粋であると確認できた。真空中で 3 0 分乾燥した直後に、その物質を媒体調製用の混合物に混合した。本発明の実施態様は、本明細書の考察と本願で開示した本発明の実施より当業者には明らかであろう。

【 図面の簡単な説明 】

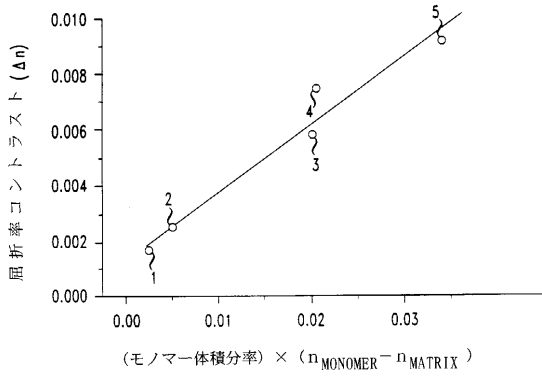
【 図 1 】 基本的なホログラフィ記憶システムを示す図である。

【 図 2 】 記録媒体の屈折率コントラストに及ぼす、数種の異なる光活性モノマーの効果を示す図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 0 3 H 1/04 (2006.01) G 0 3 H 1/04
G 0 2 B 6/122 (2006.01) G 0 2 B 6/12 A

- (74)代理人 100091889
 弁理士 藤野 育男
- (74)代理人 100101498
 弁理士 越智 隆夫
- (74)代理人 100096688
 弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100102808
 弁理士 高梨 憲通
- (74)代理人 100104352
 弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100107401
 弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100106183
 弁理士 吉澤 弘司
- (72)発明者 リサ ダー
 アメリカ合衆国 0 7 9 7 4 ニュージャーシィ, ニュープロヴィデンス, アパートメント 1シ
 ー, スプリングフィールド アヴェニュー 1 2 0 0
- (72)発明者 アーチュロ ヘイル
 アメリカ合衆国 1 0 0 2 4 ニューヨーク, ニューヨーク, アパートメント 8 1, ウエスト
 エンド アヴェニュー 5 3 0
- (72)発明者 ハワード エダン カッツ
 アメリカ合衆国 0 7 9 0 1 ニュージャーシィ, サミット, バトラー パークウェイ 1 3 5
- (72)発明者 マルシア レア シリング
 アメリカ合衆国 0 7 9 2 0 ニュージャーシィ, バスキング リッジ, キンナン ウエイ 5 4
- (72)発明者 メリンダ ラモント シュノーズ
 アメリカ合衆国 0 8 8 7 9 ニュージャーシィ, サウス アンボイ, ヘンリー ストリート 3
 1 2

合議体

審判長 鹿股 俊雄
 審判官 井口 猶二
 審判官 上野 信

- (56)参考文献 特開平5 - 1 0 7 9 9 9 (J P , A)
 特開平8 - 1 0 1 5 0 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

G02B 1/04
 C08J 5/00
 C08L 71/00
 C08L101/00
 G02B 6/10C
 G03H 1/04
 G02B 6/12A