

(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2007-17601

(P2007-17601A)

(43) 公開日 平成19年1月25日(2007.1.25)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
G03H	1/02	(2006.01)	G03H	1/02	2H025
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	521
G03F	7/038	(2006.01)	G03F	7/038	503

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-197537 (P2005-197537)	(71) 出願人	000002897
(22) 出願日	平成17年7月6日(2005.7.6)		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
		(74) 代理人	100075812
			弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝
		(74) 代理人	100120617
			弁理士 浅野 真理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 体積型ホログラム感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 ホログラムの輝度に優れ、かつ耐熱性や機械的強度にも優れるホログラムを実現できる、体積ホログラム感光性組成物およびその組成物を用いた体積型ホログラム記録感光性媒体を提供する。

【解決手段】 光重合性モノマーと、光重合開始剤と、前記開始剤を増感せしめる増感色素と、バインダー樹脂とを少なくとも含んでなる体積型ホログラム感光性組成物であって、前記バインダー樹脂が、熱硬化性樹脂と、所望により熱可塑性樹脂とからなり、前記熱可塑性樹脂が、感光性組成物の固形分全量に対して0～25重量%含まれてなる、ことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光重合性モノマーと、光重合開始剤と、前記開始剤を増感せしめる増感色素と、バインダー樹脂とを少なくとも含んでなる体積型ホログラム感光性組成物であって、

前記バインダー樹脂が、熱硬化性樹脂と、所望により熱可塑性樹脂とからなり、

前記熱可塑性樹脂が、感光性組成物の固形分全量に対して 0 ~ 25 重量%含まれてなる、ことを特徴とする、体積型ホログラム感光性組成物。

【請求項 2】

感光性組成物を硬化させた硬化物の 120 におけるヤング率が、600MPa 以上である、請求項 1 記載の体積型ホログラム感光性組成物。

10

【請求項 3】

前記熱硬化性樹脂が、三次元架橋し得る反応性モノマーをモノマー単位とするものである、請求項 1 または 2 に記載の体積型ホログラム感光性組成物。

【請求項 4】

前記反応性モノマーが、グリシジル基含有モノマーまたは、オキセタニル基含有モノマーである、請求項 3 に記載の体積型ホログラム感光性組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の体積型ホログラム感光性組成物からなる感光層が基材上に設けられてなる、ことを特徴とする、体積型ホログラム記録用感光性媒体。

【請求項 6】

請求項 5 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、屈折率変調値 Δn が 0.04 以上である、ことを特徴とする、体積型ホログラム。

20

【請求項 7】

120 で加熱した前後の回折効率差が、10% 以下である、請求項 6 に記載の体積型ホログラム。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0001】

本発明は、体積型ホログラム感光性組成物、その組成物を用いた体積型ホログラム記録感光性媒体、およびそれを用いた体積型ホログラムに関する。

30

【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。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（入射光）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。

40

【0004】

近年、体積型のホログラム製造において湿式現像処理が不要で、量産可能な乾式タイプの体積型ホログラム記録用感光性組成物が注目されている。このような乾式タイプの感光性組成物としては、光ラジカル重合性モノマー、バインダー樹脂、光ラジカル重合開始剤、および増感色素を主成分とし、光重合性モノマーとバインダー樹脂との屈折率差を利用したものである（例えば特許第 2664234 号：特許文献 1）。すなわち、フィルム状に形成された当該感光性組成物に干渉露光すると、光が強い部分にて光ラジカル重合が開始され、それに伴い光ラジカル重合性モノマーの拡散移動が起こる。結果として干渉光の

50

強弱に応じて、光ラジカル重合性モノマーの疎密ができ、それが屈折率の差として現れることによりホログラムが発現する。このような、乾式タイプの感光性組成物においては、光重合性モノマーとバインダー樹脂との屈折率差が大きいこと、そして、ホログラムを形成した後の保存安定性に優れることが要求される。

【0005】

上記の要求に対し、バインダー樹脂として熱可塑性樹脂を用いることにより、光ラジカル重合性モノマーの拡散移動を高め、輝度に優れるホログラムが実現できる体積ホログラム記録用材料が開示されている（例えば、特開平6-43634号公報：特許文献2）。また、特開2000-310932号公報（特許文献3）には、バインダー樹脂として熱硬化性樹脂を用いることにより、補膜強度や耐熱性に優れるホログラムが実現できるホログラム記録材料が開示されている。

10

【0006】

しかしながら、バインダー樹脂として熱可塑性樹脂を用いた場合には、ホログラムの輝度は向上するものの、ホログラムの耐熱性や機械的強度に劣るといった問題があった。また、バインダー樹脂として熱硬化性樹脂を用いた場合には、屈折率変調量を高く維持しておくことに限界があり、輝度の高いホログラムを得ることができないと言った問題があった。

【特許文献1】特許第2664234号公報

【特許文献2】特開平6-43634号公報

【特許文献3】特開2000-310932号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らは今般、所定割合で熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂とを混合したバインダー樹脂を使用することにより、耐熱性や機械的強度を損なうことなく、ホログラム記録時に優れた記録性能（モノマー移動媒体能）を実現できる、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】

したがって、本発明の目的とするところは、ホログラムの輝度に優れ、かつ耐熱性や機械的強度にも優れるホログラムを実現できる、体積ホログラム感光性組成物およびその組成物を用いた体積型ホログラム記録感光性媒体を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

そして、本発明による体積型ホログラム感光性組成物は、光重合性モノマーと、光重合開始剤と、前記開始剤を増感せしめる増感色素と、バインダー樹脂とを少なくとも含んでなる体積型ホログラム感光性組成物であって、

前記バインダー樹脂が、熱硬化性樹脂と、所望により熱可塑性樹脂とからなり、

前記熱可塑性樹脂が、感光性組成物の固形分全量に対して0～25重量%含まれてなる、ことを特徴とするものである。

【0010】

40

本発明によれば、ホログラムの輝度に優れ、かつ耐熱性や機械的強度にも優れるホログラムを実現できる、体積ホログラム感光性組成物およびその組成物を用いた体積型ホログラム記録感光性媒体を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の体積型ホログラム感光性組成物およびその組成物を用いた体積型ホログラム記録感光性媒体について説明する。

【0012】

体積型ホログラム感光性組成物

本発明による体積型ホログラム感光性組成物は、光重合性モノマーと、光重合開始剤と

50

、前記開始剤を増感せしめる増感色素と、バインダー樹脂とを少なくとも含んでなるものである。以下、各成分について説明する。

【0013】

(1) バインダー樹脂

本発明に用いられるバインダー樹脂は、熱硬化性樹脂と、所望により熱可塑性樹脂とからなり、前記熱可塑性樹脂が、感光性組成物の固形分全量に対して0～25重量%含有されたものである。バインダー樹脂の主成分として熱硬化性樹脂を使用し、上記範囲で熱可塑性樹脂を含有させることにより、高い屈折率変調量と優れた機械特性とを有するホログラムを得ることができる。

【0014】

上記バインダー樹脂の、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合割合は、使用する各樹脂の相溶性にもよるが、前記熱可塑性樹脂が、感光性組成物の固形分全量に対して5～25重量%含有されていることが好ましい。

【0015】

このような割合で熱可塑性樹脂を含有する混合物をバインダー樹脂として用いると、熱硬化性樹脂を用いる利点である、耐熱性や機械強度が優れる性質を損なわずに、熱可塑性樹脂の利点である反応モノマー種の拡散移動能を高めることができる。この理由は明らかではないが、以下のように考えられる。すなわち、ホログラムは、感光層を露光しホログラムを記録した後、加熱や紫外線照射することにより樹脂の固定が行われる。露光時には、光重合性モノマーの拡散能が高いほど、屈折率変調量が増加し、明るいホログラムが得られる。この時、バインダー樹脂に所定の割合で熱可塑性樹脂が含まれていると、モノマー種の拡散移動能が高くなる。また、ホログラム記録後の加熱・紫外線照射によりホログラム固定の際は、熱硬化性樹脂や未反応モノマーが三次元的に架橋して硬化する。熱硬化樹脂は、これら熱硬化性樹脂が硬化する際に形成される高分子鎖の網目に固定されてしまうため、熱可塑性樹脂の見かけガラス転移温度が高くなるものと考えられる。

【0016】

熱可塑性樹脂の含有量が感光性組成物全体に対して、0～25重量%であれば、物性面で熱可塑性樹脂の寄与度はほとんどなく、ホログラムの機械物性等は、熱硬化性樹脂や光重合性モノマー種の重合体に主として支配される。

【0017】

このような熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が200以下、好ましくは、170以下であることが好ましい。ガラス転移温度が200を超えると、反応性モノマー種の拡散移動能が劣るため、ホログラムの屈折率変調量が0.04未満となってしまう可能性が高い。

【0018】

熱可塑性樹脂としては、下記に説明する熱硬化性樹脂に相溶するものであれば、特に限定されるものではなく、具体的には、ポリ(メタ)アクリル酸エステルもしくはその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニルもしくはその部分加水分解物、ポリビニルアルコールもしくはその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、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-ビニルピロリドンもしくはその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体もしくはその半エステル、または、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、もしくは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を用いることができる。また、それらの熱可塑性樹脂を2種以上混合してもよい。

【0019】

バインダー樹脂に用いられる熱硬化性樹脂としては、上記熱可塑性樹脂と相溶するものであれば、特に限定されるものではなく、三次元架橋し得る反応性モノマーをモノマー単位とするものを好適に使用できる。

10

20

30

40

50

【0020】

三次元架橋し得る反応性モノマーとしては、硬化性を有する反応性モノマーやオリゴマーを好適に使用することができる。また、硬化性を有するモノマーと別種のモノマーとの共重合体や官能基を有するモノマーやポリマーに硬化性を導入してもよい。具体的には、ポリアクリル酸エステル（日本油脂（株）製CPシリーズ）等のグリシジル基含有ポリマーやオキセタニル基含有ポリマーが挙げられる。

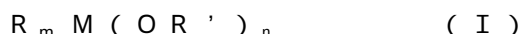
【0021】

また、オリゴマータイプの硬化性樹脂を使用することも可能である。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、または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等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が、これらに限定されるものではない。

10

【0022】

また、本発明に用いられるバインダー樹脂としては、ゾルゲル反応を利用した有機-無機ハイブリッドポリマーを好適に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一例としては、下記式（I）で表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との共重合体が挙げられる。



（上記式中、MはSi、Ti、Zr、Zn、In、Sn、Al、またはSn等の金属を表し、Rは炭素数1～10のビニル基または（メタ）アクリル基を表し、R'は炭素数1～10のアルキル基を表し、m+nは金属Mの価数を表す。）

20

【0023】

金属原子MがSiである場合の化合物例としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、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、または（メタ）ア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。有機-無機ハイブリッドポリマーに用いるビニルモノマーとしては、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステル類が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

上記した熱硬化性樹脂と、0～25重量%の熱可塑性樹脂とからなるバインダー樹脂を使用することにより、感光性組成物を硬化させた硬化物の120におけるヤング率は、600MPa以上を有する。熱硬化性樹脂の種類や、熱可塑性樹脂の含有量を最適化することにより、硬化物の機械的強度を向上させることができる。硬化物の120におけるヤング率は、650MPa以上であることがより好ましい。

30

【0025】

（2）光重合性モノマー

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モノマーとしては、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。

【0026】

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、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シ

40

50

クロヘキサ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

【0027】

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（β-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（β-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（β-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（β-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。

20

【0028】

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。

【0029】

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。

30

【0030】

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。

40

【0031】

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

50

ング剤としては、 β - (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、 γ - 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。

【0032】

(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。

【0033】

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 - アリールグリシン誘導体、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(η 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。

【0034】

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、アリールスルホン酸 - 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、(η 6 - ベンゼン)(η 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。

【0035】

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、鉄アレーン錯体等が例示され、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、ブロミド、ハウフツ化塩、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、ブロミド、ハウフツ化塩、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。

【0036】

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

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

(4) 増感色素

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色素は、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、チオキサントン系色素、キサントン系色素、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 (3 H) - 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、3, 9 - ジエチル - 3' - カルボキシメチル - 2, 2' - チアカルボシアニン・ヨウ素塩等が挙げられ、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。

【 0 0 3 8 】

可視光増感色素は、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。

【 0 0 3 9 】

また、該増感色素の含有量は、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。

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

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。

【 0 0 4 2 】

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、スピンコーター、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。

【 0 0 4 3 】

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、特に限定されるものではなく、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を好適に使用できる。なお、後述するように、基材は、ホログラム記録できる程度の透明性を有する必要があることは無論である。すなわち、基材

が全波長域において光透過性を有する必要はなく、少なくとも記録波長が透過できるものであればよい。この記録波長の透過率は、数%程度であってもよい。

【0044】

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、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。

【0045】

10

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。

【0046】

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。

【0047】

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。

20

【0048】

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。

【0049】

上記のようにしてホログラムが記録された体積ホログラムは、ホログラムの輝度に優れ、かつ耐熱性や機械的強度にも優れるものである。とりわけ、屈折率変調量 Δn が0.04以上の高いホログラム輝度を有する。また、耐熱性にも優れるため、体積ホログラムを120℃で加熱した後であっても回折効率がほとんど低下せず、本発明によれば回折効率の低下が、10%以下に抑えられる。

30

【実施例】

【0050】

実施例1

体積型ホログラム感光性組成物のバインダー樹脂として下記のものを使用した。

【0051】

・熱硬化性樹脂

エポキシ基含有アクリル樹脂；ブレンマーCP-50M(日本油脂(株)製)

(重量平均分子量10,000、エポキシ当量310g/eq.) 35重量%

【0052】

上記のバインダー樹脂と下記に示す材料とを用いて、体積型ホログラム感光性組成物を調整した。

40

・1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル

(デナコールEX-212；ナガセケムテックス(株)製)

25重量%

・ジフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート

(BPFEA；大阪ガスケミカル(株)製)

35重量%

・ジアリールヨードニウム塩(P12074；ローディア製)

4重量%

・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%

・メチルイソブチルケトン

100重量%

・1-ブタノール

100重量%

50

【 0 0 5 3 】

得られた体積型ホログラム感光性組成物を、50 μm のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（ルミラー50T60；東レ（株）製）上にアプリケーションータを使用して、乾燥膜厚10 μm 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得た。

【 0 0 5 4 】

塗布面側をミラーにラミネートし、PET側から532 nmレーザー光を80 mJ / cm^2 入射して、体積型ホログラムを記録した。記録後、ミラーから感光性媒体を剥離して、50 μm PETを感光層面側にラミネートした。次いで、加熱し紫外線全面照射により感光性組成物層を固定することにより、体積型ホログラム1を得た。

【 0 0 5 5 】

10

実施例 2

体積型ホログラム感光性組成物のバインダー樹脂として下記のものを使用した以外は実施例1と同様にして体積型ホログラム2を作製した。

・熱硬化性樹脂

エポキシ基含有アクリル樹脂；ブレンマーCP-50M（日本油脂（株）製）
（重量平均分子量10,000、エポキシ当量310 g / eq.） 31.5 重量%

・熱可塑性樹脂

ポリ酢酸ビニル；デンカサクノールSN-08H（電気化学工業（株）製）
（重合度800） 3.5 重量%

【 0 0 5 6 】

20

実施例 3

体積型ホログラム感光性組成物のバインダー樹脂として下記のものを使用した以外は実施例1と同様にして体積型ホログラム3を作製した。

・熱硬化性樹脂

エポキシ基含有アクリル樹脂；ブレンマーCP-50M（日本油脂（株）製）
（重量平均分子量10,000、エポキシ当量310 g / eq.） 28 重量%

・熱可塑性樹脂

ポリ酢酸ビニル；デンカサクノールSN-08H（電気化学工業（株）製）
（重合度800） 7 重量%

【 0 0 5 7 】

30

実施例 4

体積型ホログラム感光性組成物のバインダー樹脂として下記のものを使用した以外は実施例1と同様にして体積型ホログラム4を作製した。

・熱硬化性樹脂

エポキシ基含有アクリル樹脂；ブレンマーCP-50M（日本油脂（株）製）
（重量平均分子量10,000、エポキシ当量310 g / eq.） 24.5 重量%

・熱可塑性樹脂

ポリ酢酸ビニル；デンカサクノールSN-08H（電気化学工業（株）製）
（重合度800） 10.5 重量%

【 0 0 5 8 】

40

実施例 5

体積型ホログラム感光性組成物のバインダー樹脂として下記のものを使用した以外は実施例1と同様にして体積型ホログラム5を作製した。

・熱硬化性樹脂

エポキシ基含有アクリル樹脂；ブレンマーCP-50M（日本油脂（株）製）
（重量平均分子量10,000、エポキシ当量310 g / eq.） 21 重量%

・熱可塑性樹脂

ポリ酢酸ビニル；デンカサクノールSN-08H（電気化学工業（株）製）
（重合度800） 14 重量%

【 0 0 5 9 】

50

実施例 6

体積型ホログラム感光性組成物のバインダー樹脂として下記のものを使用した以外は実施例 1 と同様にして体積型ホログラム 6 を作製した。

・熱硬化性樹脂

エポキシ基含有アクリル樹脂；ブレンマー C P - 5 0 M（日本油脂（株）製）
（重量平均分子量 1 0 , 0 0 0、エポキシ当量 3 1 0 g / e q . ） 1 7 重量 %

・熱可塑性樹脂

ポリ酢酸ビニル；デンカサクノール S N - 0 8 H（電気化学工業（株）製）
（重合度 8 0 0 ） 1 7 重量 %

【 0 0 6 0 】

10

実施例 7

体積型ホログラム感光性組成物のバインダー樹脂として下記のものを使用した以外は実施例 1 と同様にして体積型ホログラム 7 を作製した。

・熱硬化性樹脂

エポキシ基含有アクリル樹脂；ブレンマー C P - 5 0 M（日本油脂（株）製）
（重量平均分子量 1 0 , 0 0 0、エポキシ当量 3 1 0 g / e q . ） 1 4 重量 %

・熱可塑性樹脂

ポリ酢酸ビニル；デンカサクノール S N - 0 8 H（電気化学工業（株）製）
（重合度 8 0 0 ） 2 1 重量 %

【 0 0 6 1 】

20

実施例 8

体積型ホログラム感光性組成物のバインダー樹脂として下記のものを使用した以外は実施例 1 と同様にして体積型ホログラム 8 を作製した。

・熱硬化性樹脂

エポキシ基含有アクリル樹脂；ブレンマー C P - 5 0 M（日本油脂（株）製）
（重量平均分子量 1 0 , 0 0 0、エポキシ当量 3 1 0 g / e q . ） 1 0 . 5 重量 %

・熱可塑性樹脂

ポリ酢酸ビニル；デンカサクノール S N - 0 8 H（電気化学工業（株）製）
（重合度 8 0 0 ） 2 4 . 5 重量 %

【 0 0 6 2 】

30

比較例 1

体積型ホログラム感光性組成物のバインダー樹脂として下記のものを使用した以外は実施例 1 と同様にして体積型ホログラム 9 を作製した。

・熱硬化性樹脂

エポキシ基含有アクリル樹脂；ブレンマー C P - 5 0 M（日本油脂（株）製）
（重量平均分子量 1 0 , 0 0 0、エポキシ当量 3 1 0 g / e q . ） 7 重量 %

・熱可塑性樹脂

ポリ酢酸ビニル；デンカサクノール S N - 0 8 H（電気化学工業（株）製）
（重合度 8 0 0 ） 2 8 重量 %

【 0 0 6 3 】

40

比較例 2

体積型ホログラム感光性組成物のバインダー樹脂として下記のものを使用した以外は実施例 1 と同様にして体積型ホログラム 1 0 を作製した。

・熱硬化性樹脂

エポキシ基含有アクリル樹脂；ブレンマー C P - 5 0 M（日本油脂（株）製）
（重量平均分子量 1 0 , 0 0 0、エポキシ当量 3 1 0 g / e q . ） 3 . 5 重量 %

・熱可塑性樹脂

ポリ酢酸ビニル；デンカサクノール S N - 0 8 H（電気化学工業（株）製）
（重合度 8 0 0 ） 3 1 . 5 重量 %

【 0 0 6 4 】

50

比較例 3

体積型ホログラム感光性組成物のバインダー樹脂として下記のものを使用した以外は実施例 1 と同様にして体積型ホログラム 1 1 を作製した。

・熱可塑性樹脂

ポリ酢酸ビニル；デンカサクノール S N - 0 8 H（電気化学工業（株）製）

（重合度 8 0 0）

3 5 重量%

【 0 0 6 5 】

実施例 1 ～ 8 および比較例 1 ～ 3 において得られた体積型ホログラム 1 ～ 1 1 について、下記のようにして、ホログラム特性評価、耐熱プレス性評価、およびヤング率を測定した。

10

【 0 0 6 6 】

（ 1 ）ホログラム記録特性評価

各体積型ホログラム 1 ～ 1 1 の透過率を、分光光度計（UV-2450；（株）島津製作所製）を用いて測定し、分光透過率曲線を得た。

【 0 0 6 7 】

得られた分光透過率曲線において、図 1 に示すように、ピーク透過率 A およびベース透過率 B を求め、下記式：

$$\text{回折効率 } \eta = |B - A| / B (\%)$$

により、回折効率を算出した。

【 0 0 6 8 】

20

また、得られた回折効率 η の値を用いて、下記の Kogelnik 理論式：

$$\eta = \tanh^2 (\pi (\Delta n) d / \lambda \cos \theta_0)$$

（式中、 η 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。）

により Δn を算出した。なお、感材膜厚 d は、得られた体積ホログラム 1 ～ 1 1 から両面の PET フィルムを剥離し、マイクロメーターにてホログラム層単体の厚みを測定した値とした。

【 0 0 6 9 】

得られた諸性能値は、下記の表 1 に示される通りであった。

【 0 0 7 0 】

30

（ 2 ）耐熱プレス性評価

各体積型ホログラム 1 ～ 1 1 を、ホットスタンプ機（V - 0 8；ナビタス（株）製）を使用して、設定温度 1 5 0、熱プレス時間 0. 5 s e c、プレス圧 1 2 5 k g f / c m² の条件下で熱プレスした。このとき、体積型ホログラム 1 ～ 1 1 の表面温度は、K 熱電対で測定したところ、1 2 0 であった。

【 0 0 7 1 】

熱プレス後の体積型ホログラムについて、上記と同様にしてホログラム記録性能を算出し、熱プレス前後での性能値の差異を算出した。

【 0 0 7 2 】

結果は表 1 に示される通りであった。

40

【 0 0 7 3 】

（ 3 ）ヤング率測定

各体積型ホログラム 1 ～ 1 1 を、1 5 m m × 2 5 m m 程度切り出して、片側のポリエステル（PET）フィルムを剥離した後、スライドガラスに瞬間接着剤を滴下して体積型ホログラムのもう一方の PET 面を接着剤側に重ねて静置し、ヤング率測定用試料片を作製した。

【 0 0 7 4 】

得られた試験片を用いて、表面皮膜物性試験機（皮膜硬さ計）（H100VP X - Y PROG；H. FISCHER 社製）のピッカースタイプの針を使用して、最大荷重 3 0 0 m N、荷重置き時間 1 0 秒、荷重条件 $d \sqrt{(F) / dt}$ = 一定の条件下で、2 5 および 1 2 0 の体積型ホ

50

ログラムのヤング率を測定した。

【 0 0 7 5 】

得られた結果は、下記の表 1 に示される通りであった。

【 表 1 】

表 1

	熱可塑性樹	ホログラム特性		回折効率 (%)		ヤング率	
	脂配合量	回折効率	Δn	熱プレス後	熱プレス前後 での差	25°C	120°C
	(重量%)	(%)	—			(MPa)	(MPa)
実施例 1	0	56.6	0.044	55.6	1	4585	1952
実施例 2	3.5	69.8	0.045	66.1	3.7	4425	950
実施例 3	7.0	74.3	0.047	72.5	1.8	4112	885
実施例 4	10.5	75.8	0.046	71.4	4.4	3837	769
実施例 5	14.0	78.1	0.047	76.6	1.5	3619	713
実施例 6	17.0	78.6	0.048	75.0	3.6	3650	734
実施例 7	21.0	81.8	0.050	79.4	2.4	3229	737
実施例 8	24.5	82.5	0.050	80.3	2.2	2728	663
比較例 1	28.0	83.9	0.049	70.6	13.3	2618	598
比較例 2	31.5	85.2	0.050	56.9	28.3	2355	557
比較例 3	35.0	89.1	0.050	23.3	65.8	2136	494

10

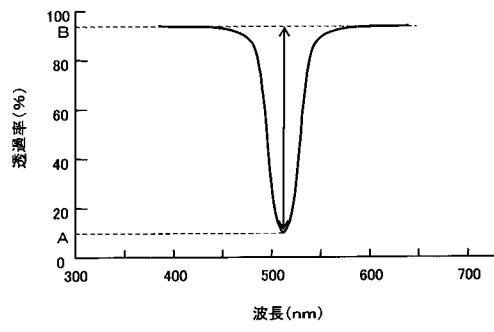
20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 6 】

【 図 1 】 体積ホログラムの分光透過率曲線の一例を示したものである。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 阿座上 実
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
- (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
- (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) 2H025 AA02 AA10 AA13 AB14 AC04 AC08 AD01 BC13 BC42 BD23
BH05 CA00 CA41
2K008 AA04 DD12 EE01 FF17