

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5495238号
(P5495238)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月14日(2014.3.14)

(51) Int. Cl.		F I	
G03H	1/02 (2006.01)	G03H	1/02
G02B	6/12 (2006.01)	G02B	6/12 N
G11B	7/244 (2006.01)	G11B	7/24 516
G11B	7/24035 (2013.01)	G11B	7/24 522A
G11B	7/24073 (2013.01)	G11B	7/24 522Z

請求項の数 14 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-502450 (P2010-502450)	(73) 特許権者	504037346
(86) (22) 出願日	平成20年4月4日(2008.4.4)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2010-524037 (P2010-524037A)		Bayer Material Science AG
(43) 公表日	平成22年7月15日(2010.7.15)		ドイツ連邦共和国デー51368レーフ エルターゼン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/002677	(73) 特許権者	514038270
(87) 国際公開番号	W02008/125229		アコニア・ホログラフィックス・リミテッ ド・ライアビリティ・カンパニー
(87) 国際公開日	平成20年10月23日(2008.10.23)		アメリカ合衆国80501コロラド州ロン グモント、ミラー・ドライブ2021番
審査請求日	平成23年3月31日(2011.3.31)	(74) 代理人	100081422
(31) 優先権主張番号	60/907,629		弁理士 田中 光雄
(32) 優先日	平成19年4月11日(2007.4.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホログラフィ用途用の有利な記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマーマトリックスに組み込まれた、500より大きい分子量を有する光活性モノマーおよび光開始剤を含んで成り、330～490nmの間に初期吸光を有し、該ポリマーマトリックスは、成分1および成分2を含んで成る材料の重合反応によって形成され、該成分1はNCO官能性成分を含んで成り、該成分2はポリオールを含んで成り、過剰量のポリオールが使用される光学物品。

【請求項2】

3×10^{-4} より大きい屈折率コントラストを有する請求項1に記載の光学物品。

【請求項3】

1×10^{-6} n/mJ/cm²より大きい屈折率コントラスト調節感度を有する請求項1に記載の光学物品。

【請求項4】

光開始剤が、アシルホスフィンオキシドまたはオキシムエステル、またはそれらの組み合わせを含んで成る請求項1に記載の光学物品。

【請求項5】

光活性モノマーが、多官能性である請求項1に記載の光学物品。

【請求項6】

光活性多官能性モノマーが、アクリレート基を含んで成る請求項5に記載の光学物品。

【請求項7】

10

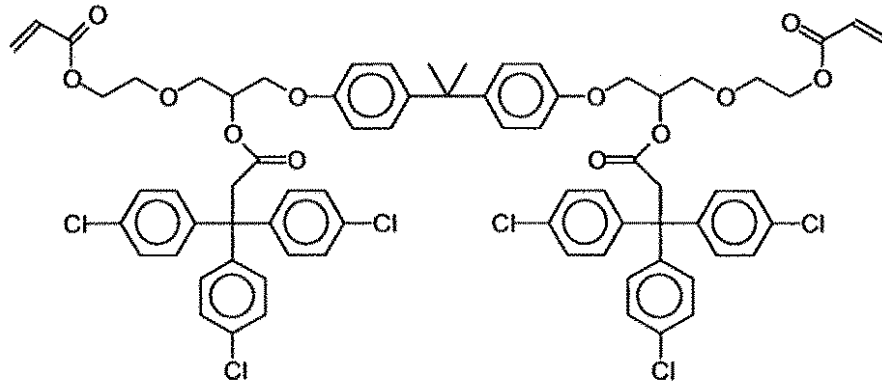
20

光活性多官能性モノマーが、ビスフェノール誘導体から誘導される請求項6に記載の光学物品。

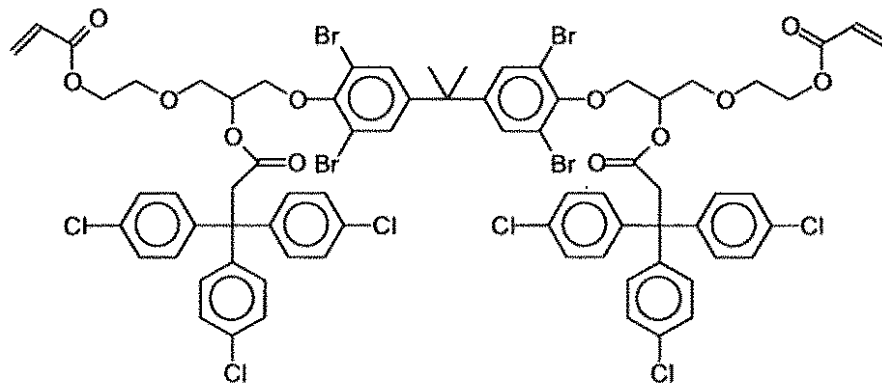
【請求項8】

光活性モノマーが、下記モノマー：

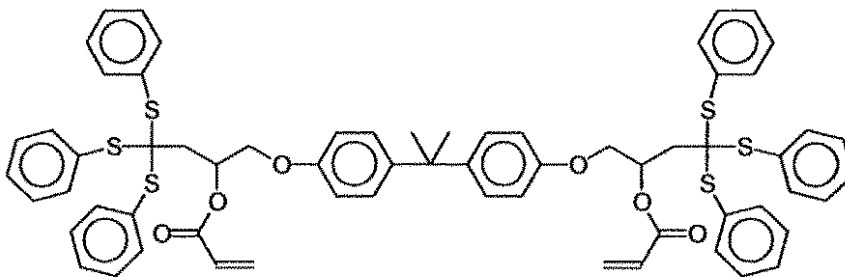
【化1】



10

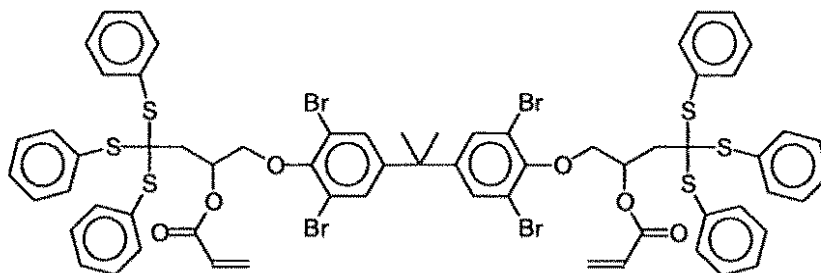


20



30

【化2】



40

の1つまたはそれ以上から成るアクリレートモノマーである請求項7に記載の光学物品。

【請求項9】

0.25%未満の書き込み誘発収縮を有する請求項1に記載の光学物品。

50

【請求項10】

光開始剤が、遷移金属錯体を含む請求項1に記載の光学物品。

【請求項11】

重合反応が、触媒によって促進される請求項1に記載の光学物品。

【請求項12】

触媒が、亜鉛、マンガン、鉄、錫またはジルコニウムを含む金属錯体に基づくルイス酸触媒である請求項11に記載の光学物品。

【請求項13】

請求項1に記載の光学物品にホログラフィ記録する方法であって、

光学物品を青色光に暴露する工程、および光学物品にホログラムを書き込む工程を含んで成り、

該光学物品が、ポリマーマトリックスに組み込まれた多官能性光活性モノマーおよび有機光開始剤を含んで成り、

該光学物品が、400～490nmの波長において0.5未満の吸光度を有し、 3×10^{-6} n/mJ/cm²より大きい屈折率コントラスト調節感度を有し、

該ポリマーマトリックスは、成分1および成分2を含んで成る材料の重合反応によって形成され、該成分1はNCO官能性成分を含んで成り、該成分2はポリオールを含んで成り、過剰量のポリオールが使用される方法。

【請求項14】

請求項1に記載の光学物品を製造する方法であって、

成分1および成分2を含んで成る材料を重合させる工程、および光学物品を形成する工程を含んで成り、

該光学物品が、ポリマーマトリックスに組み込まれた多官能性光活性モノマーおよび有機光開始剤を含んで成り、

該光学物品が、400～490nmの波長において0.5未満の吸光度を有し、 3×10^{-6} n/mJ/cm²より大きい屈折率コントラスト調節感度を有し、

該ポリマーマトリックスは、成分1および成分2を含んで成る材料の重合反応によって形成され、該成分1はNCO官能性成分を含んで成り、該成分2はポリオールを含んで成り、過剰量のポリオールが使用される方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2007年4月11日に出願された "Media for Recording with Blue Laser Diodes" と題する同時係属中の米国仮出願第60/907629号を参照し、その優先権を主張する。該出願の全開示および内容は、参照により本明細書に組み入れられる。

【0002】

背景

発明の分野

本発明は、一般に、ホログラフィおよび他の関連分野における使用のための、高性能光重合性記録材料に関する。本発明は、一般に、そのような光重合性材料を含んで成る物品にも関する。さらに、本発明は、一般に、そのような物品でホログラムを記録することにも関する。

【背景技術】

【0003】

情報記憶装置および方法の開発者は、記憶容量の増加を求め続けている。この開発の一部として、ホログラフィックメモリシステムが、従来の記憶装置の代替手段として提案されている。ホログラフィックメモリシステムは、1ビットの情報としてデータを記録するように設計しうる（即ち、ビット単位のデータ記憶）。McLeodら、"Micro-Holographic Multi-Layer Optical Disk Data Storage"、International Symposium on Optical Memo

10

20

30

40

50

ry and Optical Data Storage (July 2005) 参照。ホログラフィックメモリシステムは、一次元線形配列（即ち、 $1 \times N$ 配列；ここでNは線形データビットの数である）、または「ページ単位」メモリシステムと一般に称される二次元配列であってよいデータ配列を記録するようにも設計しうる。ページ単位メモリシステムは、全二次元表示、例えばデータのページ、の記憶および読み出しを含みうる。一般に、記録光が、データを表示する低および高トランスペアレンシ領域の二次元配列を通り、システムが、データのページを、記憶媒体に刻印される変化する屈折率のパターンとして、ホログラフィック的に三次元で記憶する。Psaltisら、「Holographic Memories」、Scientific American, November 1995参照；同文献には、ページ単位メモリシステムを包含するホログラフィックシステムが一般的に記載されている。

10

【0004】

ホログラフィックデータ記憶システムにおいて、ホログラフィック記憶媒体の物理的（例えば、光学的）および化学的特性を変化させることによって、情報が記録される。ホログラフィック媒体におけるこのような変化は、記録光の局所強度に回答して生じる。その強度は、データ支持ビーム（データビーム）と非データ支持ビーム（参照ビーム）との干渉によって調節される。データビームと参照ビームとの干渉によって生じたパターンが、ホログラムを形成し、次に、それがホログラフィック媒体に記録される。データビームを、例えば空間光変調器（SLM）に通すことによって、データ支持ビームがコード化される場合、ホログラムは、明および暗スクエアまたはピクセルの配列としてホログラフィック媒体に記録される。後に、これらの明および暗ピクセル配列を有するホログラフィック媒体または少なくともその記録部分に、同一または類似の波長、位相などを有する参照ビーム（再生ビームと呼ばれる場合もある）が照射され、それによって記録データが読み取られる。

20

【0005】

そのようなホログラフィックデータ記憶システムに最近使用されているホログラフィック記憶媒体の1つのタイプは、感光性ポリマーフィルムである。感光性ポリマーフィルムは、高密度ホログラフィックデータ記憶のための魅力的な記録媒体候補であると考えられている。感光性フィルムは、比較的low価格であり、容易に加工でき、高感光性と共に大きいインデックスコントラストを有するように設計することができる。これらのフィルムは、高密度用途に必要なとされるダイナミックレンジ、媒体厚み、光学的特性および寸法安定性を有するように加工することもできる。例えば、L. Dharら、「Recording Media That Exhibit High Dynamic Range for Holographic Storage」、Optics Letters, 24, (1999) : p.487以下；Smothersら、「Photopolymers for Holography」、SPIE OE/Laser Conference, (Los Angeles, Calif., 1990), p.1212-03参照。

30

【0006】

前記Smothersらに記載されているホログラフィック記憶媒体は、液体モノマー材料（光活性モノマー）および光開始剤（露光時にモノマーの重合を促進する）を含有する光画像形成性の系（photoimageable system）を含み、該光画像形成性の系は、露光に対して実質的に不活性な有機ポリマーホストマトリックス中に存在する。ホログラフィック媒体へのデータの書き込み（記録）の間に、モノマーが暴露領域で重合する。重合によるモノマー濃度の低下により、材料の暗い非暴露領域からのモノマーが、暴露領域へ拡散する。重合およびその結果としての拡散が、屈折率変化を生じ、それによって、データを表示するホログラムを形成する。これらの系に重要な事項は、屈折率における大きい変化を生じるための、1つの領域から他の領域への物質移動であり、この事項は光互変性系より明らかに有利である。

40

【0007】

ホログラフィック記憶媒体の特性および能力は、多くの要素、特にホログラフィック媒体の性質、特性、組成などに、依存するかまたは影響される。例えば、ホログラフィック媒体の光学的および化学的特性は、媒体が光の種々の波長をどのように吸収するか、光の特定の波長が吸収される速度、光の特定の波長に関して媒体がいかに十分にまたは均一に

50

ホログラムを記録するかなどに、影響を与えうる。さらに、ホログラフィック媒体の記録特性は、媒体に存在する種々の化学成分が消費されるかまたは形成されると共に、媒体が経時的に老化するなどと共に、変化しうる。これらの要素は全て、データを記録し、かつ/または読み取るホログラフィック媒体の特性および能力に影響を及ぼし、最適性をさげうる。

【0008】

インデックスコントラスト用途、例えば、ホログラフィック記憶媒体、ホログラフィック光学素子、導波管およびフォトリソグラフィのための分子設計は、これまで、反応性ビニル基（例えばアクリレート）またはエポキシドに結合した単一の高インデックスコントラストインギング基を有する光活性モノマーの使用に集中していた。そのようなモノマーは、
10
例えば、以下に記載されている：米国特許第5759721号（Dhalら、1998年6月2日発行）；米国特許第5874187号（Colvinら、1999年2月23日発行）；米国特許第6103454号（Dharら、2000年8月15日発行）；米国特許第6482551号（Dharら、2002年11月19日発行）；および米国特許第6784300号（Cetinら、2004年8月31日発行）。そのようなモノマーは、高い回折効率および高ダイナミックレンジを有するフォトポリマーを形成しうる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、高い回折効率、高ダイナミックレンジならびに他の望ましい特性を有するフォトポリマーを形成する光活性モノマーの性能を向上させる他の方法が存在しうる。
20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の第一の広い態様によれば、ポリマーマトリックスに組み込まれた少なくとも1種の光活性インデックスコントラスト重合性材料および光開始剤系を含んで成る物品であって、該光活性重合性材料が適切に高い分子量であり、組成物が330～490nmの光学的吸収を有する物品が提供される。

【0011】

本発明の第二の広い態様によれば、物品のポリマーマトリックスは、イソシアネート官能基を有する成分とポリオール官能基を有する成分との重合反応によって形成される。

【0012】

本発明の第三の広い態様によれば、光学物品は、ラジカル抑制剤を含んで成る。
30

【0013】

本発明の第四の広い態様によれば、光学物品は、可塑剤を含んで成る。

【0014】

本発明の第五の広い態様によれば、光学物品のポリマーマトリックスは、触媒の使用によって促進される。

【0015】

本発明の第六の広い態様によれば、光学物品を青色光に暴露し、光学物品にホログラムを書き込むことによる、光学物品にホログラフィ記録する方法が提供され、該光学物品は、ポリマーマトリックスに組み込まれた多官能性光活性モノマーおよび有機光開始剤を含んで成り、該光学物品は、400～490nmの波長において0.5未満の吸光度を有し、 3×10^{-6} n/mJ/cm²より大きい屈折率コントラスト調節感度を有する。
40

【0016】

本発明の第七の広い態様によれば、2つの成分を含んで成る材料を重合させ、光学物品を形成することによって、光学物品を製造する方法が提供され、該光学物品は、形成されたポリマーマトリックスに組み込まれた多官能性光活性モノマーおよび有機光開始剤を含んで成り、該光学物品は、400～490nmの波長において0.5未満の吸光度を有し、 3×10^{-6} n/mJ/cm²より大きい屈折率コントラスト調節感度を有する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

10

20

30

40

50

【図1】媒体の光学密度に対するM/#の依存性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明を説明する前に、いくつかの用語を定義することが好都合である。下記の定義は、本出願全体に使用されるものと理解すべきである。

【0019】

<定義>

用語の定義が、その用語の一般に使用されている意味とは異なっている場合、特に記載がない限り、下記の定義を使用するものとする。

【0020】

本発明の目的にとって、「光源」という用語は、任意波長の電磁放射線の源を意味する。本発明の光源は、1つまたはそれ以上のレーザ、1つまたはそれ以上の発光ダイオード(LED)などであってよい。いくつかの形態において、光源は、約200nm～約1000nmの波長を有しうる。

【0021】

本発明の目的にとって、「光開始光源」という用語は、光開始剤、光活性重合性材料、またはそれらの組み合わせを活性化する光源を意味する。光開始光源は、記録光などを包含しうる。

【0022】

本発明の目的にとって、「空間光強度」という用語は、所定ボリュームの空間内の、光強度分布、または変化する光強度パターンを意味する。

【0023】

本発明の目的にとって、「ホログラフィック格子」、「ホログラフ」または「ホログラム」(以下、集合的かつ互換的に、「ホログラム」と称する)という用語は、信号ビームおよび参照ビームが互いに干渉する際に形成される干渉パターンを表わす通常の意味で使用される。データがページ単位で記録される場合、信号ビームが、データ変調器、例えば空間光変調器でコード化されて、データビームを生じうる。

【0024】

本発明の目的にとって、「ホログラフィック記録」という用語は、ホログラフィック媒体に記録された後のホログラムを意味する。ホログラフィック記録は、ビット単位記憶(即ち、1ビットのデータの記録)を与えうるか、データの一次元線形配列(即ち、1×N配列;ここで、Nは線形データビットの数である)の記憶を与えうるか、またはデータのページの二次元記憶を与えうる。ホログラフィック記録は、記録光を用いてホログラフィック記憶媒体において行いうる。

【0025】

本発明の目的にとって、「ホログラフィック記憶媒体」という用語は、1つまたはそれ以上のホログラム(例えば、ビット単位、線形配列単位またはページ単位)を、媒体に刻印された変化する屈折率の1つまたはそれ以上のパターンとして、三次元(即ち、X、YおよびZ次元)で記録および記憶することができる成分、材料などを意味する。ホログラフィック記憶媒体(互換的に「ホログラフィック記録媒体」または「光画像形成可能な系」とも称される)は、少なくとも1種の光活性重合性材料がその中に分散されている支持マトリックスを少なくとも含んで成る。

【0026】

本発明の目的にとって、「ダイナミックレンジ」または「M#」という用語は、ホログラフィック媒体の固有特性に関し、共通ボリュームに記録された1つまたはそれ以上のホログラム間で分配され、その媒体のインデックス変化および厚さに関係づけられた場合の、その媒体の全応答を意味する。"Shelby, Media Requirements for Digital Holographic Data Storage", Holographic Data Storage, Section 1.3 (Coufal, Psaltis, Sincerb ox編、2003)参照。

【0027】

10

20

30

40

50

本発明の目的にとって、記録ホログラムの「回折効率」という用語は、そのホログラムを記録するために使用した物体ビームまたは参照ビームと同一または類似の位置、角度、波長などにおいて、光線で照射された際に、記録ホログラムによって、再生物体ビームまたは参照ビームに屈折した光の割合を意味する。

【0028】

本発明の目的にとって、「使用されたダイナミックレンジの割合（パーセンテージ）」という用語は、媒体の全ダイナミックレンジキャパシティに対して、ホログラフィック媒体のどれくらいのダイナミックレンジが使用されたかを意味する。例えば、所定量でオーバーラップする全ての多重化ホログラムが、等しい回折効率を有すると仮定すれば、M#と回折効率（DE）とは下記の式で関係づけうる： $DE = (M\#/n)^2$ （式中、nはそのボリュームで多重化したホログラムの数である）。

10

【0029】

本発明の目的にとって、「ホログラフィックデータ」という用語は、1つまたはそれ以上のホログラムとしてホログラフィック媒体に記憶されたデータを意味する。

【0030】

本発明の目的にとって、「データページ」または「ページ」という用語は、ホログラフィに関して使用されるデータページの一般的な意味を表わす。例えば、データページは、ホログラフィック媒体に記録される、または記録された、1ページのデータ、1つまたはそれ以上のピクチャなどであってよい。データは、画像（例えば、ディスプレイホログラム）も包含しうる。

20

【0031】

本発明の目的にとって、「記録光」という用語は、情報、データなどをホログラフィック媒体に記録するために使用される光源を意味する。

【0032】

本発明の目的にとって、「データを記録する」という用語は、ホログラフィックデータを、ホログラフィック媒体に書き込みするかまたは記憶させることを意味する。

【0033】

本発明の目的にとって、「データを読み取る」という用語は、ホログラフィック媒体に記憶されたホログラフィックデータを、回収、回復または再生することを意味する。

【0034】

本発明の目的にとって、「基材」という用語は、ホログラフィック媒体と結合し、ホログラフィック媒体に支持構造を与えるガラス板またはプラスチック板などの構成要素、材料などを意味する。基材は、任意に、他の有利な特性を物品に与えることもでき、例えば、ホログラフィック媒体を光学的に平坦にし、水蒸気に対するバリヤを与え、反射防止膜用の表面を与えるなどである。

30

【0035】

本発明の目的にとって、「支持マトリックス」という用語は、記録においてインデックスコントラストを与え、かつ、記録された構造物を保持する（記録（アーカイバル）安定性）高分子材料、媒体、基材などを意味する。支持マトリックスは、熱可塑性または熱硬化性材料であってよい。米国特許第6482551号（Dharら、2002年11月19日発行）（その全開示および内容は参照により本明細書に組み入れられる）に記載されているように、支持マトリックスは、ホログラムを記録するために使用される光活性重合性材料（例えば2成分系）とは別に、かつ、それらと異なる化学作用によって形成しうる。支持マトリックスはまた、光活性重合性材料に含有されているインデックスコントラスト基を、実質的にほとんどまたは全く含有しない。光活性重合性材料が、支持マトリックスに拡散し、それと混和性/それに分散性になるように、支持マトリックスを設計して、光散乱が（例えば、光活性重合性材料の光重合の前または後に）ほとんど起こらないようにできる。

40

【0036】

本発明の目的にとって、「オリゴマー」という用語は、本発明のホログラフィック媒体に溶解した際に、室温において約2分間で少なくとも約100nmで拡散することができる、約

50

30またはそれ以下の反復単位または大分子を有するポリマーまたは重合性材料を意味する。2個以上の重合性基がオリゴマーに存在する場合、それらは、同じであっても異なってもよい。さらに、オリゴマーは樹脂状であってもよい。フォトポリマーに関して、そのようなオリゴマーは、約30またはそれ以下の反復単位を有するモノマーの重合の1つまたはそれ以上の生成物であってよく、残留未反応官能基を含有してもよく、架橋していてもよい。支持マトリックスへのまたはそれからの潜在的拡散により、フォトポリマーの保存安定性に影響を及ぼすのを防止するために、フォトポリマーオリゴマーを、機械的または共有結合的に支持マトリックスに結合しうる。

【0037】

本発明の目的にとって、「光重合」という用語は、光開始光源への暴露によって生じる重合反応を意味する。

10

【0038】

本発明の目的にとって、「ラジカル重合」という用語は、1つまたはそれ以上のラジカルを有する分子によって開始される重合反応を意味する。

【0039】

本発明の目的にとって、「カチオン重合」という用語は、1つまたはそれ以上のカチオン成分を有する分子によって開始される重合反応を意味する。

【0040】

本発明の目的にとって、「アニオン重合」という用語は、1つまたはそれ以上のアニオン成分を有する分子によって開始される重合反応を意味する。

20

【0041】

本発明の目的にとって、「光開始剤」という用語は、光開始剤という用語の一般的な意味を表わし、更に、増感剤および染料をも意味する。一般に、光開始剤が、光開始剤を活性化する波長の光、即ち光開始光源に暴露された際に、光開始剤は、材料、例えば光活性重合性材料の光開始重合を生じる。光開始剤は、成分の組み合わせを意味する場合があります、該成分のいくつかは個々には光感受性でないが、組み合わせた場合に、重合性材料（例えば、光活性重合性材料）の重合を開始させることができ、そのような例は、染料/アミン、増感剤/ヨードニウム塩、染料/硼酸塩などである。光開始剤という用語は、単一の光開始剤、または2つもしくはそれ以上の光開始剤の組み合わせも意味しうる。例えば、2つまたはそれ以上の光開始剤を使用して、光の2つまたはそれ以上の異なる波長における記録を可能にしうる。

30

【0042】

本発明の目的にとって、「光活性重合性材料」という用語は、光開始光源によって活性化された光開始剤の存在下または不存在下において、光開始光源、例えば記録光に暴露された際に重合する光活性モノマー、光活性オリゴマーまたはそれらの組み合わせを意味する。重合を受ける反応性官能基に関して、光活性重合性材料は、少なくとも1つのそのような反応性官能基を有する。光活性重合性材料は、少なくとも1つのインデックスコントラスト基も有する。光開始剤、例えば、N-メチルマレイミド、アクリレート誘導アセトフェノンなどの光開始剤も含みうる光活性重合性材料が存在することも理解される。そのような場合、光活性重合性材料は光開始剤でもありうるということが理解される。

40

【0043】

本発明の目的にとって、「フォトポリマー」という用語は、1つまたはそれ以上の光活性重合性材料、ならびにおそらくは1つまたはそれ以上の付加的モノマーおよび/またはオリゴマーの重合から形成されるかまたはその結果として生じるポリマーを意味する。

【0044】

本発明の目的にとって、「室温」という用語は、一般的に認められている室温の意味、即ち20 ~ 25 の周囲温度を表わす。

【0045】

本発明の目的にとって、「熱硬化系」という用語は、熱硬化系の一般的な意味、即ち、架橋されており、従って、融点を有さず、溶媒に溶解できないが、溶媒によって膨潤しう

50

る組成物、化合物、材料、媒体、物質などを表わす。熱硬化性材料の例は、架橋ポリ(ウレタン)、架橋ポリ(アクリレート)、架橋ポリ(スチレン)などである。

【0046】

本発明の目的にとって、「X-Y平面」という用語は、一般に、XおよびY軸方向または寸法を含む基材またはホログラフィック媒体によって規定される面を一般に意味する。XおよびY軸方向または寸法は、本明細書において、それぞれ、長さ(即ち、X-寸法)および幅(即ち、Y-寸法)として知られる寸法を意味する。

【0047】

本発明の目的にとって、「Z-方向」および「Z-寸法」という用語は、X-Y平面に垂直の線寸法または方向を意味し、本明細書において、厚さとして知られる線寸法を一般に意味する。

10

【0048】

本発明の目的にとって、「インデックス」という用語は、互換的に、屈折指数または屈折率を意味する。

【0049】

本発明の目的にとって、「屈折率コントラスト(n)」は、一般に既知の通りであり、平面波ポリュームホログラムが書き込まれている材料の屈折率における正弦波変動(振動)の振幅として定義される。屈折率は、次のように変化しうる： $n(x) = n_0 + n \cos(K_x x)$ (式中、 $n(x)$ は空間変化屈折率であり、 x は位置ベクトルであり、 K は格子波動ベクトルであり、 n_0 は媒体の基線屈折率である)。例えば、P. Hariharan, Optical Holography: Principles, Techniques and Applications, Cambridge University Press, Cambridge, 1991, p.44参照(その全開示および内容は、参照により本明細書に組み入れられる)。材料の n は、媒体に記録された単一ポリュームホログラムまたは多重化セットのポリュームホログラムの1つまたはそれ以上の回折効率から算出しうる。

20

【0050】

本発明の目的にとって、「インデックスコントラスト」という用語は、より高いまたはより低い屈折率の空間的独立ポリュームを形成する材料の能力を意味する。例えば、交差レーザ光によって生じる干渉パターンを使用することによって、より低いインデックスコントラストイング支持マトリックス中で重合したより高いインデックスコントラストイングモノマーにおいて、重合モノマーのパターンは、この干渉パターンによく似ており、従って、より高い屈折率を有する材料のポリューム(ここは、光強度がより高い)、およびより低い屈折率を有する材料のポリューム(ここは、光強度がより低いかまたはゼロである)を形成する。屈折率コントラストは、屈折または回折によって光が進む方向をコントロールすることを可能にしうる。本発明の実施形態において、光活性重合性材料と支持マトリックスとの平均インデックスコントラストは、約0.1より大、例えば約0.2より大、より一般的には約0.3より大である。平均インデックスコントラストは、当業者に周知の、屈折率の直接測定、モル屈折率計算、溶液屈折率法、 n のホログラフィック測定(最も一般的)などによって測定しうる。

30

【0051】

本発明の目的にとって、「インデックスコントラストイング基」という用語は、例えばホログラムを記録するために、光開始光源に暴露した後に、支持マトリックスと光活性重合性材料との間に屈折率コントラストを形成するのに役立つ光活性重合性材料の部分の意味する。この屈折率コントラストは、インデックスコントラストイング基に、光活性重合性材料から得られるフォトポリマーと支持マトリックスとの間に、より高いまたはより低い(多くの場合、より高い)屈折率コントラストを与えさせることによって、形成しうる。より高い屈折率を有するインデックスコントラストイング基は、分極性の原子および原子団から成りうる。例えば、好適なインデックスコントラストイング基は、1個またはそれ以上の臭素、塩素、硫黄、燐、ベンゼン環、ナフタレン環、トリチル基、ピフェニル、共役エンまたはケトンなどを含有しうる。本発明の実施形態に関して、インデックスコントラストイング基は、光活性重合性材料に大部分のインデックスコントラストを与え

40

50

るインデックスコントラスト基の集団を意味する場合が多い。例えば、ベンゾフェノン成分に結合した臭素化ベンゼン環を、リンカー成分に、次にアクリレート成分に結合させると、臭素化ベンゼンおよびベンゾフェノン基の両方を有する1つのインデックスコントラスト基を含有することになる。ある形態において、インデックスコントラスト基の幾何学的配置は、インデックスコントラスト基を有する個々の成分が中心に位置し、結合成分または反応性基はインデックスコントラスト基から離れて伸長している配置である。

【0052】

本発明の目的にとって、「インデックスコントラスト構造物」または「屈折率構造物」または「インデックス構造物」または「インデックス領域」という用語は、集会的に、材料中の他のポリウムと比較して異なる屈折率を有する材料中のポリウムを意味する。

10

【0053】

本発明の目的にとって、「反応性官能基」という用語は、光活性重合性材料の重合に関与する官能基を意味する。例えば、好適な反応性官能基は、以下の基を包含しうる：エチレン系不飽和（即ち、1個またはそれ以上の2重結合）、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、例えばメチルスチレンなど、ビニルナフタレン、置換ビニルナフタレン、他のビニルポリ芳香族化合物、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルカルバゾール、他のビニル誘導体、シクロアルケン、環状エーテル（例えば、エポキシド、グリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなど）、環状カーボネート、環状エステル、ジオキサランなど。

20

【0054】

本発明の目的にとって、「第一級反応性基」という用語は、第二級または第三級基と異なり、この用語が化学において一般的に使用されているような第一級基を意味する。例えば、ブチルアクリレートは第一級アクリレートであり、ブチルメタクリレートは第一級メタクリレートであるが、ブチルメタクリレートは第二級アルケンであり、ブチルアクリレートは第一級アルケンとも呼びうる。

【0055】

本発明の目的にとって、「反応性部位」という用語は、記録光による連鎖移動によるかまたは光開裂によって、ラジカル生成を生じる光活性重合性材料上の官能基を意味する（即ち、基本的に、光活性重合性材料に結合した光開始剤、または光開始官能性を有する光活性重合性材料）。反応性部位は、アニオンまたはカチオン反応のための連鎖移動部位でもありうる。

30

【0056】

本発明の目的にとって、「鎖長」という用語は、速度論的（動力学的）連鎖長または平均重合度を意味する。

【0057】

本発明の目的にとって、「クラマース・クローニヒの関係」という用語は、上半平面において解析的な複素関数の実数および虚数部分と関係づける数学的特性を意味する。本発明の実施形態に関して、クラマース・クローニヒの関係式を使用して、吸収バンドの接近に伴う屈折率の増加を説明しうる。

40

【0058】

本発明の目的にとって、「感度」という用語は、インデックスコントラストの測定量を生じるのに必要とされるエネルギーを意味する。

【0059】

本発明の目的にとって、「共有結合的架橋」という用語は、この用語の一般的意味および使用を表わし、1個またはそれ以上の直鎖ポリマー鎖が他の直鎖ポリマー鎖に共有結合して、三次元網目構造を形成する。

【0060】

50

本発明の目的にとって、「収縮」という用語は、重合性材料からポリマーへの変換に通常伴う体積の減少を意味する。全ての重合性材料が収縮を生じるわけではない。多くの形態において、収縮は、約5容量%未満、例えば約1容量%未満、より一般的には0~約0.1容量%未満である。逆に、いくつかの形態において、膨張が生じる場合もある（例えば、ある種の開環重合において起こりうる）。

【0061】

本発明の目的にとって、「連鎖移動」という用語は、新しい高分子鎖の形成の為に新しい核として反応しうる新しいラジカルの形成によって、速度論的鎖の生長を妨げることを意味する。連鎖移動は、連鎖移動を伴わずに生じる重合反応と比較して、より高い割合でより短いポリマー鎖を形成しうる。連鎖移動は、カチオンおよびアニオン重合の場合にも生じうる。

10

【0062】

本発明の目的にとって、「光学物品」という用語は、ホログラフィック媒体および他のあらゆる構造物、構成要素、成分、材料など、例えば、基材、反射防止性および/または耐引掻性の膜、ラベル、カートリッジ、ハブなどを含んで成る物品を意味する。光学物品の例は、記録媒体、導波管、ビームまたは光学フィルタ、ビームステアリング装置またはデフレクタ、光カプラなどである。

【0063】

A. 記録媒体、物品および記録ホログラム

本発明のホログラフィック記憶媒体の形態は、媒体へのホログラフィ書き込み、および媒体からの読み取りを可能にするように形成しうる。ホログラフィック記憶媒体の製造は、支持マトリックス、光活性重合性材料、光開始剤などの、組み合わせ、ブレンド、混合物などを、支持構造物、例えば基材に付着させるか、または、より一般的には、1対（即ち2つ）の基材の間に配置し、例えば、混合物を入れるためのガセットを使用することを含む。記録媒体にとって所望の厚さを維持するために、スペーサを基材の間に使用してもよい。光学的平坦さを必要とする用途において、液体混合物は、冷却（熱可塑性の場合）または硬化（熱硬化性の場合）の間に収縮し、それによって、物品の光学的平坦さをゆがめうる。そのような作用を減少させるために、基材間のホログラフィック記憶媒体を、平行度および/または間隔の変化に反応して調節しうるマウント、例えば真空チャックを有する装置に配置することが有用でありうる。そのような装置において、従来の干渉計法の使用によってリアルタイムで平行度を監視し、加熱/冷却処理に対して必要な調節を行う。形成中に、1つまたはそれ以上の基材の使用によらない他の方法で、ホログラフィック記憶媒体を支持しうる。より一般的なポリマー加工、例えば、密閉式金型形成、シート押出なども考えられる。層状物品、即ち、個々の基材の間に配置されている複数のホログラフィック記憶媒体層も考えられる。

20

30

【0064】

形成された本発明のホログラフィック記録媒体の形態は、ホログラフィック記憶システム、例えば図1に示され、米国特許第6482551号（Dharら、2002年11月19日発行）（その全開示および内容は、参照により本明細書に組み入れられる）に記載されているシステムに使用しうる。ホログラフィック記憶媒体に記憶しうる情報の量は、下記の積に比例する：光記録材料の屈折率コントラスト n 、光記録材料の厚さ d など。 n は、書き込み前の媒体に関係するが、記録後に行われる測定によっても観測しうる。有利には、本発明のホログラフィック記憶媒体の形態は、約 3×10^{-3} またはそれ以上の n を示す。

40

【0065】

ホログラフィック記憶媒体に加えて、本発明の他の光学物品の形態の例は、ビームまたは光学フィルタ、ビームステアリング装置またはデフレクタ、光カプラなどである（例えば、L. Solymarら、Volume Holography and Volume Gratings, (Academic Press 1981), p.315-27参照；その全内容および開示は参照により本明細書に組み入れられる）。ビームフィルタは、特定の角度に沿って進む入射レーザビームの一部を、残りのビームから分離する。特に、厚い伝送ホログラムのブラッグ選択性は、特定の入射角に沿って光を選択的

50

に回折することができ、他の角度に沿った光は、ホログラムを偏向せずに進む（例えば、J.E. Ludmanら、"Very thick holographic nonspatial filtering of laser beams"、Optical Engineering, 36, (6), (1997), p.1700以下参照；その全内容および開示は参照により本明細書に組み入れられる）。ビームステアリング装置は、ブラッグ角で入射する光を偏向させるホログラムである。光カプラは、光源から標的に光を向けるビームデフレクタの組み合わせであってよい。ホログラフィック光学素子とも称されるこれらの物品は、特定の光学干渉パターンを、本明細書に記載されている記録媒体に画像化することによって製造しうる。これらのホログラフィック光学素子用の媒体は、記録媒体または導波管に関して本明細書に記載されている方法によって形成しうる。

【0066】

本明細書に記載されている重要な原理は、ホログラム形成だけでなく、導波管などの光学的伝送装置の形成にも適用できる。高分子光導波管は、例えば以下に記載されている：B. Booth、"Optical Interconnection Polymers"、in Polymers for Lightwave and Integrated Optics, Technology and Applications, (L.A. Hornak編、Marcel Dekker, Inc. 1992)；米国特許第5292620号（Boothら、1994年3月18日発行）；および米国特許第5219710号（Hornら、1993年6月15日発行）；それらの開示は参照により本明細書に組み入れられる。本質的には、記録材料を所望の導波管パターンで照射して、導波管パターンと周囲（被覆）材との屈折率コントラストを与えうる。暴露は、例えば、集束レーザ光によって、非集束光源と共にマスクを使用することなどによって、行うこともできる。一般に、単層をこの方法で暴露して、導波管パターンを与えることができ、追加の層を付加して被覆を行い、それによって導波管を完成しうる。この方法は、例えば、Boothの前掲書p.235-36、および前記米国特許第5292620号の第5～6欄に記載されており、それらの全内容および開示は参照により本明細書に組み入れられる。

【0067】

ホログラフィック記憶媒体の1つの形態において、従来の成形法を使用して、支持マトリックス、光活性重合性材料、光開始剤などの、組み合わせ、ブレンド、混合物などを、種々の形に成形し、次に、室温への冷却によって物品を形成しうる。例えば、支持マトリックス、光活性重合性材料、光開始剤などの、組み合わせ、ブレンド、混合物などを、リッジ導波管に成形でき、次に、複数の屈折率パターンを成形構造物に書き込みしうる。それによって、ブラッグ格子などの構造物を容易に形成しうる。この特徴は、そのような高分子導波管が有用とされる用途を広げうる。

【0068】

ホログラフィック記憶媒体の他の形態において、支持マトリックスが熱可塑性であり、ホログラフィック記憶媒体の全体が熱可塑性であるように挙動することを可能にしうる。即ち、支持マトリックスは、熱可塑性物質が加工される（即ち、造形品に成形され、フィルムに吹き込み成形され、液状で1つの基材上または1対の基材間に付着され、押出され、圧延され、圧縮され、材料のシートにされるなど）のと同様の方法で、ホログラフィック記憶媒体が加工されることを可能にし、次に、室温で硬化して安定な形または形態をとることを可能にしうる。支持マトリックスは、1つまたはそれ以上の熱可塑性材料を含んで成りうる。好適な熱可塑性材料は、ポリ（ビニルアセテート）、ポリ（スチレン）、ポリ（エチレン）、ポリ（プロピレン）、ポリ（エチレンオキシド）、直鎖ナイロン、直鎖ポリエステル、直鎖ポリカーボネート、直鎖ポリウレタン、ポリ（ビニルクロリド）、ポリ（ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート）などを包含しうる。

【0069】

他の形態において、ホログラフィック記憶媒体に使用される熱可塑性物質の量は、全ホログラフィック記憶媒体が、大部分の加工目的のために熱可塑性物質として有効に作用するのに十分な量でありうる。ホログラフィック記憶媒体の支持マトリックスは、ホログラフィック記憶媒体の約5容量%、好ましくは約50容量%、より好ましくは約90容量%を占めうる。ホログラフィック記憶媒体における所定支持マトリックスの量は、結合成分を構成する1つまたはそれ以上の熱可塑性物質の透明性、屈折率、融点、T_g、色、複屈折、溶解

10

20

30

40

50

性などによって変化しうる。さらに、ホログラフィック記憶媒体における支持マトリックスの量は、物品の最終形態、それが固体であるか、軟質フィルムであるか、または粘着性物質であるかによっても変化しうる。

【0070】

同様に、熱硬化性物質が形成されるホログラフィック記憶媒体の他の形態において、支持マトリックスは、フォトポリマーを形成するのに使用される光活性重合性材料と共重合するかまたは共有結合する官能基を含有しうる。そのような支持マトリックス結合法は、記録ホログラムの記録（アーカイバル）寿命の増加を可能にしうる。この場合に使用するのに好適な熱硬化性の系は、米国特許第6482551号（Dharら、2002年11月19日発行）に開示されており、その全開示および内容は参照により本明細書に組み入れられる。

10

【0071】

ホログラフィック記憶媒体の他の形態において、支持マトリックス中の官能化熱可塑性ポリマーを使用することによって、熱可塑性支持マトリックスを、ホログラム形成時に形成されるポリマーと、非共有結合的に架橋しうる。そのような非共有結合の例は、イオン結合、水素結合、双極子-双極子結合、芳香族パイスタッキングなどである。

【0072】

他の形態において、ホログラフィック記憶媒体は、光開始光源（例えば、ホログラフィック記憶媒体にデータページを記録するレーザ光線）に暴露した際に生じるフォトポリマーに、ホログラムを形成することができる少なくとも1種の光活性重合性材料を含んで成りうる。光活性重合性材料は、以下にさらに記載するパラメータを有し、光開始重合を受けることができ、かつ、支持マトリックスとの組み合わせにおいて本発明の適合性条件を満たす、光活性モノマー、光活性オリゴマー、またはそれらの組み合わせを包含しうる。好適な光活性重合性材料は、ラジカル反応によって重合する材料を包含し、例えば、以下の材料である：エチレン系不飽和（即ち、1つまたはそれ以上の二重結合）を含有する分子、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、例えばメチルスチレンなど、ビニルナフタレン、置換ビニルナフタレン、他のビニルポリ芳香族化合物、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルカルバゾール、他のビニル誘導體、シクロアルケン、環状エーテル（例えば、エポキシド、グリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなど）、環状カーボネート、環状エステル、ジオキサランなど。ラジカル共重合性対の系、例えば、ビニルエーテル/マレイミド、ビニルエーテル/チオール、アクリレート/チオール、ビニルエーテル/ヒドロキシなども好適である。カチオン重合性の系も使用でき、そのいくつかの例は、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、エポキシドなどである。さらに、アニオン重合性の系も本発明に好適である。1個の光活性重合性分子が2個以上の重合性官能基を含有してもよい。他の好適な光活性重合性材料は、環状ジスルフィドおよび環状エステルも包含しうる。光開始光源への暴露時にホログラフィック格子を形成する光活性重合性材料に包含しうる光活性オリゴマーは、以下のオリゴマーを包含する：オリゴマー（エチレンスルフィド）ジチオール、オリゴマー（フェニレンスルフィド）ジチオール、オリゴマー（ビスフェノールA）、オリゴマー（ビスフェノールA）ジアクリレート、側鎖ビニルエーテル基を有するオリゴマーポリエチレンなど。ホログラフィック記憶媒体の光活性重合性材料は、一官能性、二官能性および/または多官能性であってよい。

20

30

40

【0073】

ホログラフィック記憶媒体を含んで成る物品は、少なくとも1種の光活性重合性材料に加えて、光開始剤を含有しうる。光開始剤は、比較的低レベルの記録光への暴露時に、光活性重合性材料の重合を化学的に開始し、従って、直接光誘導重合の必要性がなくなる。光開始剤は、一般に、特定の光活性重合性材料、例えば光活性モノマーの、重合を開始させる化学種源を与えるべきである。一般に、約0.1～約20容量%の光開始剤が、望ましい結果を生じる。

【0074】

50

当業者に既知であり商業的に入手可能な種々の光開始剤が、ホログラフィック記憶媒体に使用するのに好適である。通常のレーザ源から得られる波長の光、例えば、Ar⁺ (458、488、514nm) およびHe-Cdレーザ (442nm) の青および緑色線、周波数逡倍YAGレーザ (532 nm) の緑色線、ならびにHe-Ne (633nm)、Kr⁺レーザ (647および676nm) および種々のダイオードレーザ (290~900nm) の赤色線に感受性の光開始剤を使用するのが有利でありうる。1つの有利なラジカル光開始剤は、CibaからIrgacure 784 (商標) として商業的に入手可能なビス(1,5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロル-1-イル)フェニル]チタンである。他の可視ラジカル光開始剤 (共開始剤を必要とする) は、Spectra Group LimitedからH-Nu 470として商業的に入手可能な5,7-ジヨード-3-ブトキシ-6-フルオロンである。染料-水素供与体系のラジカル光開始剤も使用しうる。好適な染料の例は、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であり、好適な水素供与体は、第三級アミン、例えばn-メチルジエタノールアミンを包含する。青色波長については、その全開示および内容が参照により本明細書に組み入れられる米国特許第6780546号 (Trentlerら、2004年8月24日発行) に記載されている光開始剤を使用しうる。カチオン重合性材料の場合、カチオン光開始剤、例えばスルホニウム塩またはヨードニウム塩を使用しうる。これらのカチオン光開始剤は、スペクトルのUV部分において主に吸収し、従って、一般に、スペクトルの可視部分の使用を可能にするために増感剤または染料で高感度化される。代替可視カチオン光開始剤の例は、CibaからIrgacure 261として商業的に入手可能な(1,5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)(1,6-イソプロピルベンゼン)-鉄(II)ヘキサフルオロホスフェートである。

【0075】

ホログラフィック記憶媒体の多くの形態において、使用される光開始剤は約200nm~約1000nmの紫外線および可視光線に感受性である。

【0076】

ホログラフィック記憶媒体は、モノマーの融点、柔軟性、靱性、拡散性、加工容易性などを包含するその特性を変化させるために、可塑剤などの添加剤も含有しうる。好適な可塑剤は、ジブチルフタレート、ポリ(エチレンオキシド)メチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミドなどである。溶媒は一般に蒸発するが、可塑剤はホログラフィック記憶媒体に留まることを意図している点で、可塑剤は溶媒と異なる。

【0077】

ホログラフィック記憶媒体の液体混合物に使用しうる他の添加剤は、比較的高いまたは低い屈折率を有する不活性拡散剤である。不活性拡散剤は、一般に、形成されているホログラムから離れて拡散し、低いまたは高い屈折率であってよいが、一般に低い屈折率である。即ち、光活性光重合性材料が高屈折率である場合、不活性拡散剤は低い屈折率であり、理想的には、不活性拡散剤が干渉パターンにおける空白 (nulls) に拡散する。全体として、ホログラムのコントラストが増加しうる。ホログラフィック記憶媒体を含んで成る混合物に使用しうる他の添加剤は、以下の添加剤を包含する：顔料、充填剤、非光開始染料、酸化防止剤、漂白剤、離型剤、消泡剤、赤外線/マイクロ波吸収剤、界面活性剤、定着剤など。

【0078】

ホログラフィック記憶媒体の1つの形態において、光活性重合性材料は約20容量%未満を占める。他の形態において、ホログラフィック記憶媒体の光活性重合性材料は、約10容量%未満、または約5容量%未満であってよい。データ記憶用途については、光活性重合性材料は、一般に約5容量%で存在する。必要とされる重合性材料の含有量に影響する要素は、一般に、所望されるインデックスコントラスト、記録の際の光活性重合性材料の収縮 (それが生じる場合) の影響であり、従って、特定の用途に基づいて選択されうる。

【0079】

1つの形態において、ホログラフィック記憶媒体を使用して、揮発性ホログラムを記憶しうる。ホログラフィック記憶媒体におけるフォトリソグラフィ鎖長を制御しうることから、特定の混合物を、記録ホログラムに極めて一般的な寿命を有するようにできる。従って、

10

20

30

40

50

ホログラム記録後、ホログラムは、一定期間、例えば、1週間、数ヶ月、数年などにわたって読み出しできる。ホログラフィック記憶媒体を加熱することも、ホログラム破壊の過程を促進しうる。揮発性ホログラムを使用するホログラフィック用途の例は、レンタルムービー、セキュリティ情報、チケット（または定期券）、熱履歴検出器、タイムスタンプ、一時個人記録などである。

【0080】

1つの形態において、ホログラフィック記憶媒体を使用して、永久ホログラムを記録しうる。記録ホログラムの持続性を増加させるいくつかの方法がある。これらの方法の多くは、支持マトリックスへの官能基の配置を含み、これは、硬化中の、得られるフォトポリマーの支持マトリックスへの結合を可能にする。結合基は、ビニル不飽和、連鎖移動部位、または重合抑制剤、例えばヒンダードフェノール誘導体であってよい。または、記録ホログラムの記録（アーカイバル）安定性向上のために、フォトポリマーの架橋を可能にする多官能性光活性重合性材料を使用し、それによって支持マトリックスにおけるフォトポリマーの絡み合いを増加しうる。ホログラフィック記憶媒体の1つの形態において、多官能性光活性重合性材料および支持マトリックス結合連鎖移動剤の両方を使用する。この方法において、重合抑制剤または連鎖移動剤によって生じるより短い鎖が、保存寿命の減少を生じさせない。

【0081】

本発明の光学物品は、必要とされる任意の厚さであってよい。例えば、物品は、表示ホログラフィ用に薄くてもよく、データ記憶用に厚くてもよい。データ記憶用途において、物品は、例えば、約1～約1.5mmの厚さであってよく、2つの基材間のホログラフィック記憶媒体のフィルムまたはシートの形態であってよく（少なくとも1つの基材は反射防止膜を有する）、水分および空気に対して密閉されていてよい。本発明の物品は、適切な方法、例えば、その全開示および内容が参照により本明細書に組み入れられる米国特許第5932045号（Campbellら、1999年8月3日発行）に記載されている方法によって、光学的平坦にしうる。

【0082】

本発明の光学物品は、装飾目的に使用しうる。例えば、物品を、ギフト用包装材料、または窓処理に使用して、特殊な美術色付けまたは3Dデザインを与えうる。物品を、自動車の成形部品、玩具、家具、家庭器具などに使用して、装飾効果を与えうる。本発明の物品を使用して、種々の大きさおよび形のデータ記憶装置を、材料のブロックとして、または基材に被覆される被膜の一部として、製造することもできる。

【0083】

本発明のホログラフィック記憶媒体および物品の形態は、1つまたはそれ以上のホログラム（即ち、少なくとも1つのホログラム）を記録する種々の方法（他のホログラフィック記憶媒体にホログラムを記録する当業者に既知の方法を包含する）に使用しうる。少なくとも1つのホログラムを記録する方法の形態は、以下の工程を含んで成りうる：(a)ホログラフィック記憶媒体を含んで成る物品を準備する工程（光活性重合性材料用の光開始剤を使用するかまたは使用しない）；および(b)物品を光開始光源（例えば、記録光）に暴露して、光活性重合性材料にフォトポリマーを形成させ（例えば、物品に存在する光開始剤を活性化することによる）、それによって少なくとも1つのホログラムをホログラフィック媒体に記録する工程。ホログラムを記録する本発明の方法の形態は、例えば、ホログラムの多重化（例えば、ポリトピック、アンギュラー、位相シフト、変動波長、変動位相コード、位相相関など）、ならびに当業者に既知のホログラフィック媒体にホログラムを記録する他の方法を包含しうる。多重化法を包含するホログラムを記録するいくつかの好適な方法が、例えば下記特許文献に記載されている：米国特許第5703705号（Curtisら、1997年12月30日発行）；米国特許第5719691号（Curtisら、1998年2月17日発行）；米国特許第5892601号（Curtis、1999年4月6日発行）ら；米国特許第5943145号（Curtisら、1999年8月24日発行）；米国特許第6191875号（Curtisら、2001年2月20日発行）；米国特許第6614566号（Curtisら、2003年9月2日発行）；米国特許第6697180号（Wilsonら、2004年2月

10

20

30

40

50

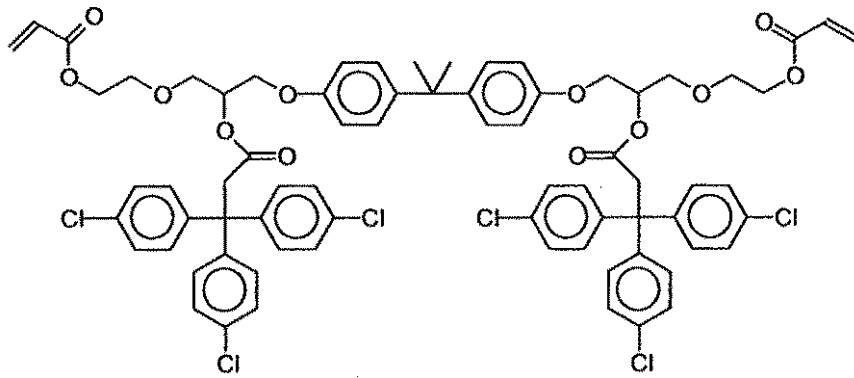
24日発行)；米国特許第6798547号(Wilsonら、2004年9月28日発行)；米国特許第6721076号(Kingら、2004年4月13日発行)；および米国特許出願公開第2004-0179251号(Andersonら、2004年9月16日公開)；それらの全開示および内容は参照により本明細書に組み入れられる。

【0084】

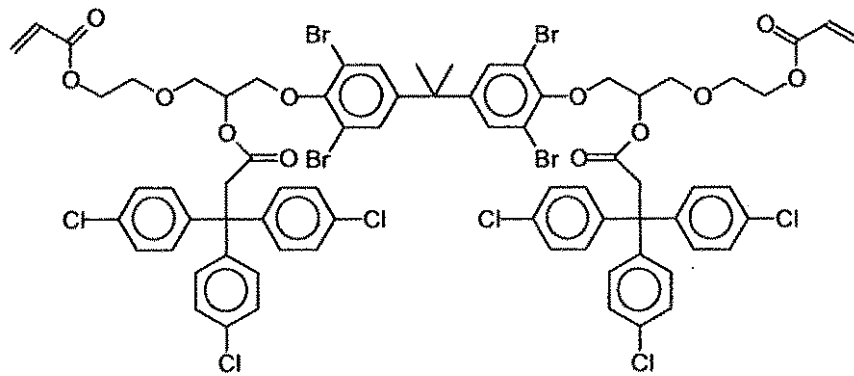
B. 向上した性能を有する光活性重合性材料

本発明の光活性重合性材料の形態は、500より大きい分子量を有する光活性成分が存在する(例えば、支持マトリックスに、分散されている、溶解されている、分散されている、埋め込まれている、封入されているなど)場合に、向上した屈折率コントラストを与える。例えばインデックスコントラスト用途、例えば、ホログラフィックデータ記憶(例えば、ホログラム記録)、ホログラフィック光学素子、導波管、フォトリトグラフィなどにおける、本発明の光活性重合性材料の形態の性能は、1つまたはそれ以上の以下のパラメータを含むことによって向上しうる：(1)光活性モノマーが多官能性である；(2)光活性基がアクリレート基を含有する；(3)光活性多官能性モノマーがビスフェノール誘導体を含有する；および(4)光活性多官能性モノマーが以下から選択される：

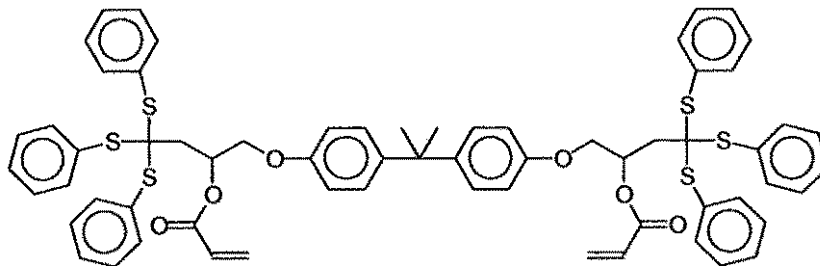
【化1】



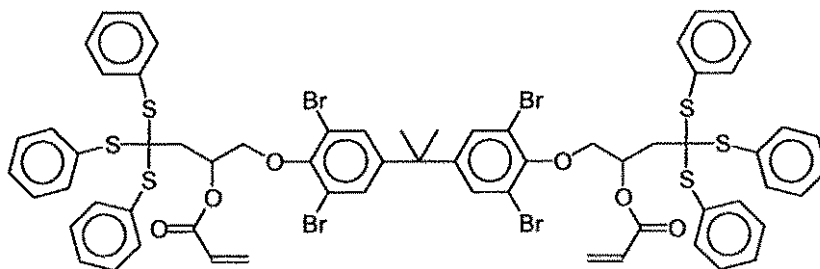
10



20



30



40

【0085】

本発明のポリマーマトリックスの形態は、イソシアネート、NCO基を有する成分、およびポリオール、OH基を有する成分を含有しうる。これらの成分は、光活性モノマーとの適合性、ならびに光学物品の製造におけるスピードおよび容易性を与えることができる。例えばインデックスコントラスト用途、例えば、ホログラフィックデータ記憶（例えば、ホログラム記録）、ホログラフィック光学素子、導波管、フォトリトグラフィなどにおける本発明の光活性重合性材料の形態の性能は、（ポリオール成分のヒドロキシル官能価）/（NCO成分のイソシアネート官能価）の当量比を0.5～1.5に維持することによって向上し

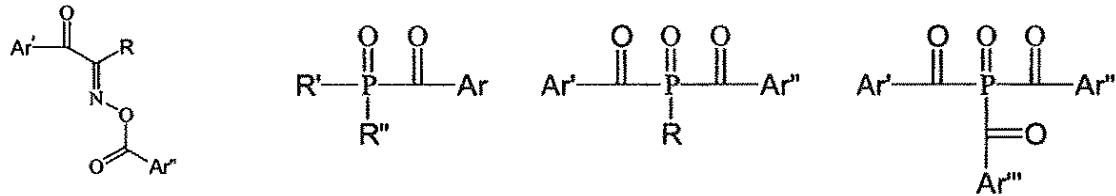
50

うる。

【0086】

本発明の光開始剤の形態は、アシルホスフィンオキシドまたはオキシムエステルまたはそれらの組み合わせを含んで成る光開始剤を包含しうる。例えばインデックスコントラスト用途、例えば、ホログラフィックデータ記憶（例えば、ホログラム記録）、ホログラフィック光学素子、導波管、フォトリトグラフィなどにおける、本発明の光活性重合性材料の形態の性能は、有機光開始剤を以下の化合物およびそれらの組み合わせから成る群から選択した場合に向上しうる：

【化2】



10

【0087】

本発明のポリマーマトリックスの形態は、性能を向上させるためにラジカル抑制剤および/または可塑剤を含有しうる。

【実施例1】

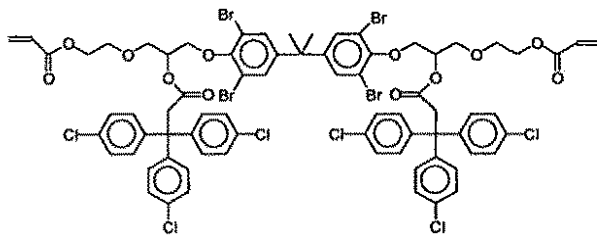
20

【0088】

2種類の配合物（一方は比較的低い分子量のモノマーを使用し、他方は高分子量モノマーを使用する）のホログラフィック性能を比較する。モノマーの比較しうるモル数が使用されるように、光活性モノマーの量（質量%）を調節する。

モノマー-A:

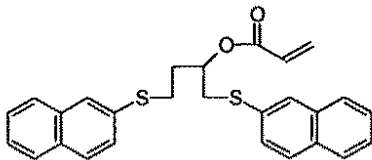
【化3】



30

モノマー-B:

【化4】



40

【0089】

【表 1】

成分/パラメータ	配合物 1 (本発明)	配合物 2 比較例 (本発明外)
グリセロールプロポキシレート、平均分子量 Mn 1500	65.73質量%	61.47質量%
Baytech WE 180	30.31質量%	28.34質量%
モノマーA	2.66質量%	
モノマーB		8.95質量%
Irgacure OXE01	0.30質量%	0.30質量%
ジブチル錫ジラウレート触媒	1.00質量%	0.94質量%
M/# (200 μmにつき)	11.27	5.3
屈折率調節光感度	5.3×10^{-6}	2.1×10^{-6}

10

【0090】

Baytech WE 180は、18.6%のNCO-Gehaltを有するジフェニルメタンジイソシアネートに基づくポリプロピレンオキシドポリエーテルプレポリマーであり、Bayer Material Science LLC, Pittsburgh, PA, USAから入手可能である。

Irgacure OXE01は、Ciba Specialty Chemicalsから入手可能な光開始剤である。

この実施例は、M/#および光感度の両方においてより高い性能を生じるより高い分子量のモノマーを使用することが有利であることを示している。

20

【実施例 2】

【0091】

変化する光学密度を有する配合物のホログラフィック性能を比較する。

配合物は以下の物質を含む：

配合物1：

Darocur TOP 可変量 (質量%)

モノマーA 5.00質量%

ベンズヒドロール 0.11質量%

ヒドロキシプロピルアクリレート 0.03質量%

Desmodur XP2410 29.4質量%

ポリカプロラクトン (Mw: 約750) 25.7質量%

30

【0092】

Darocur TP0は、Ciba Specialty Chemicalsから入手可能な2,4,6-トリメチル-ベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシドである。

Desmodur XP2410は、23.5%のNCO分を有し、高含有量のオキサジアジンジオン構造を含有するヘキサジイソシアネート-1,6に基づくポリイソシアネートであり、Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germanyから入手可能である。

【0093】

図1は、媒体の光学密度に対するM/#の依存性を示す。

【0094】

上記実施例は、媒体の光学的吸収を少なくとも1.0未満の数値に調節することが有利であることを示している。

40

【0095】

ブロックコポリマー1：

1リットル三口フラスコに、0.25gのオクタン酸第一錫、172.29gのカプロラクトンおよび327.46gの二官能性ポリテトラヒドロフランポリエーテルポリオール(当量325g/Mol OH)を装入し、120 に加熱した。その温度を、固形分が99.5質量%より高くなるまで維持した。冷却後、粘性生成物を得た。

【0096】

ブロックコポリマー2：

50

1リットル三口フラスコに、0.18 g のオクタン酸第一錫、374.81gのカプロラク톤および374.81gの二官能性ポリテトラヒドロフランポリエーテルポリオール（当量500g/Mol OH）を装入し、120 に加熱した。温度を、固形分が99.5質量%より高くなるまで維持した。冷却後、ワックス状生成物を得た。

【実施例3】

【0097】

（ポリオール成分のヒドロキシル官能価）/（NCO末端プレポリマー成分のイソシアネート官能価）の異なる比率を有する4種類の配合物のホログラフィック性能

種々の記録媒体の配合物および性能特性を表2に示す。

【表2】

成分/パラメータ	配合物1	配合物2	配合物3	配合物4
ブロックコポリマー2		10% 過剰	20% 過剰	30% 過剰
Desmodur XP2410				
モノマーA	8 質量%	8 質量%	8 質量%	8 質量%
TPO光開始剤 (ppm)	1500	1500	1500	1500
ベンズヒドロール (ppm)	5000	5000	5000	5000
ジブチル錫ジラルレート触媒	4×10^{-3} 質量%	4×10^{-3} 質量%	4×10^{-3} 質量%	4×10^{-3} 質量%
M/# (200umにつき)	10.2	10.6	10.2	10.4
屈折率調節光感度	17.80×10^{-6}	28.30×10^{-6}	32.6×10^{-6}	39.20×10^{-6}

10

20

【0098】

上記実施例は、材料の光感度を向上させるために過剰量のポリオール成分を使用することが有利であることを示している。過剰の量の上限は、一般に、媒体の機械的強健性を最適化するように決定される。

【実施例4】

【0099】

可塑剤を使用するかまたは使用しない配合物のホログラフィック性能を比較する。配合物は下記の物質を含有していた：

配合物1：

Darocur TPO 0.15質量%
 モノマーA 8.00質量%
 ベンズヒドロール 0.50質量%
 Desmodur XP2410 25.13質量%
 ブロックコポリマー1 66.19質量%
 Fomrez UL 28 0.05質量%

30

配合物2：

Darocur TPO 0.15質量%
 モノマーA 8.00質量%
 ベンズヒドロール 0.50質量%
 Desmodur XP2410 22.35質量%
 ブロックコポリマー1 58.87質量%
 Fomrez UL 28 0.05質量%
 ジブチルフタレート 10.0質量%

40

Fomrez UL 28：GE Silicones製ウレタン触媒

【表 3】

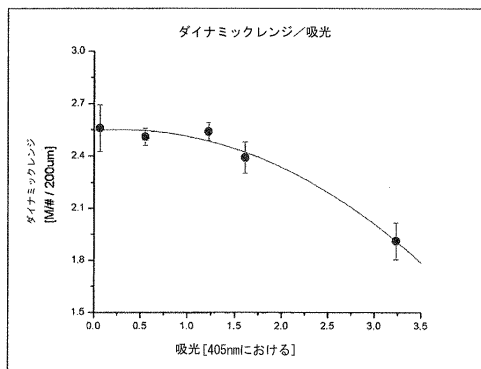
	ダイナミックレンジ (M/#/0.2mm)	光感度 (cm^2/mJ)
配合物 1	10.7	4.3E-06
配合物 2 (可塑剤使用)	10.8	9.2E-06

【 0 1 0 0 】

上記実施例は、より高い感光性媒体を生じる可塑剤を使用することが有利であることを示している。

10

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 1 1 B 7/24 (2013.01) G 1 1 B 7/24 5 6 1 B
G 1 1 B 7/24097 (2013.01) G 1 1 B 7/24 5 3 8 J
 G 1 1 B 7/24 5 7 1 Y

(74)代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74)代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74)代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (74)代理人 100162710
 弁理士 梶田 真理奈
 (72)発明者 マイケル・クリストファー・コール
 アメリカ合衆国 8 0 5 0 1 コロラド州ロングモント、ラシュリー・ストリート 8 0 6 番
 (72)発明者 フレドリック・アール・アスカム
 アメリカ合衆国 8 0 5 3 7 コロラド州ラブランド、アローヘッド・ドライブ 5 4 9 番
 (72)発明者 ソングビット・セッタチャヤノン
 アメリカ合衆国 8 0 5 0 1 コロラド州ロングモント、レッド・マウンテン・ドライブ 1 6 2 3 番
 (72)発明者 ショーン・クイリン
 アメリカ合衆国 8 0 5 0 1 コロラド州ロングモント、ロングス・ピーク・アベニュー 1 6 2 0 番
 (72)発明者 ティモシー・ジョン・トレントラー
 アメリカ合衆国 8 0 3 0 3 コロラド州ボルダー、サーティフィフス・ストリート 8 7 0 番
 (72)発明者 マリアネラ・トルヒリオ - レモン
 アメリカ合衆国 8 0 1 3 8 コロラド州パーカー、ヒラリー・プレイス 1 1 3 9 9 番
 (72)発明者 リサ・ダー
 アメリカ合衆国 6 1 8 2 2 イリノイ州シャンペン、ブリタニー・トレイル・ドライブ 4 3 0 5 番
 (72)発明者 サミュエル・ジョン・ミラー
 アメリカ合衆国 8 0 5 0 1 コロラド州ロングモント、キニキニック・コート 1 2 2 2 番
 (72)発明者 マーク・デイビッド・マイケルズ
 アメリカ合衆国 8 0 3 0 2 コロラド州ボルダー、スブルース・ストリート・エイ 2 2 8 0 番
 (72)発明者 フリードリッヒ - カール・ブルーダー
 ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 2 クレーフェルト、エン・デ・ジープ 3 4 番
 (72)発明者 ニコラス・シュテッケル
 ドイツ連邦共和国デー - 5 0 7 3 3 ケルン、フローラシュトラッセ 1 0 5 番

審査官 小西 隆

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 8 1 9 5 3 (J P , A)
 特表 2 0 0 6 - 5 0 5 8 0 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 6 / 0 1 8 4 0 5 (W O , A 1)
 特表 2 0 0 8 - 5 0 9 9 6 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 3 6 9 8 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 G 0 3 H 1 / 0 0 - 5 / 0 0