

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203523 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/20 (2006.01) C09J 5/00 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C08G 65/18 (2006.01) G03H 1/02 (2006.01)

1号 ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社内 Kanagawa (JP). 原 援又(HARA Hisaya); 〒2430014 神奈川県厚木市旭町四丁目14番1号 ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010505

(22) 国際出願日: 2024年3月18日(18.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-059450 2023年3月31日(31.03.2023) JP

(71) 出願人: ソニーグループ株式会社(SONY GROUP CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南一丁目7番1号 Tokyo (JP).

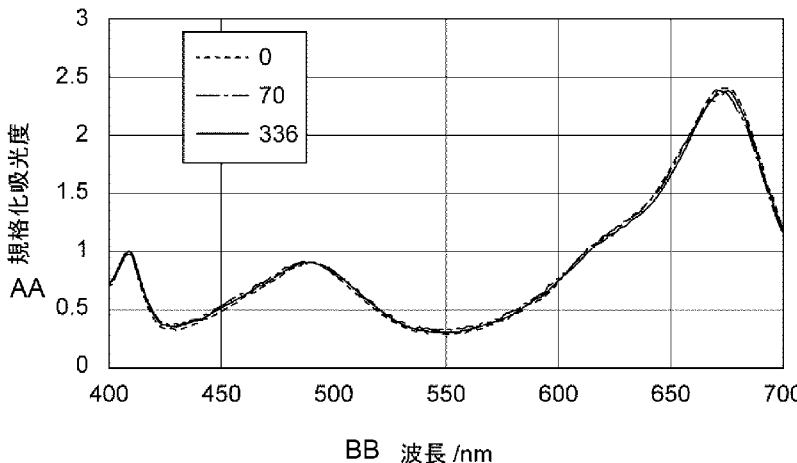
(72) 発明者: 山口 修平 (YAMAGUCHI Shuhei); 〒2430014 神奈川県厚木市旭町四丁目14番

(74) 代理人: 渡 邊 薫 (WATANABE Kaoru); 〒1080014 東京都港区芝四丁目10番5号 オーキッドプレイス田町ビル6階 薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: COMPOSITION, LAMINATED FILM, MEMBER, BONDING METHOD, AND SEALING METHOD

(54) 発明の名称: 組成物、積層フィルム、部材、接着方法および封止方法



AA Normalized absorbance
BB Wavelength

(57) Abstract: In relation to a composition for manufacturing a photocurable resin or a hologram recording medium, the main purpose of the present technology is to provide a technology capable of suppressing fixation of an absorption wavelength of the composition before exposure. As a result of intensive research, the inventors found that an absorption wavelength maintaining agent is caused to be contained in a composition for producing a photocurable resin or a hologram recording medium, thereby making it possible to suppress fixation of an absorption wavelength of the composition before exposure and to improve the long-term storage stability of the composition.

(57) 要約: 本技術は、光硬化性樹脂やホログラム記録媒体を製造するための組成物に関連して、露光前に組成物の吸収波長が固定されることを抑制できる技術を提供することを主目的とする。本発明者らは鋭意研究した結果、光硬化性樹脂やホログラム記録媒体を製造するための組成物に吸収波長維持剤を含ませることで、露光前に組成物の吸収波長が固定されることを抑制でき、当該組成物の長期保存性を向上させることができることを見出した。

[続葉有]

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

組成物、積層フィルム、部材、接着方法および封止方法

技術分野

[0001] 本技術は、組成物、積層フィルム、部材、接着方法および封止方法に関する。より詳しくは、吸収波長維持剤を含む組成物、積層フィルムおよび部材並びに当該組成物を用いた接着方法および封止方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、組成物を保存する場合において、品質に変化が生じることを防止し長期保存性を実現するための技術が求められている。

[0003] 例えば、下記特許文献1には、ノボラック樹脂およびキノンジアジド系感光剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物に、さらに還元防止剤を含有させることで不可逆反応であるキノンジアジド系感光剤の分解を抑制し、保存安定性を実現する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-232489号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本技術は、光硬化性樹脂を製造するための組成物に関連して、露光前に組成物の吸収波長が固定されることを抑制できる技術を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは鋭意研究した結果、光硬化性樹脂を製造するための組成物に吸収波長維持剤を含ませることで、当該組成物の長期保存性を向上させることができることを見出した。

[0007] すなわち、本技術では、光の吸収波長が可逆的に変化する増感色素と、重合性モノマーと、吸収波長維持剤とを含む組成物を提供する。

本技術に係る組成物は、さらに、重合開始剤を含んでもよい。当該重合開始剤は、1種以上のオニウム化合物であることが好ましく、該オニウム化合物のうち1種類以上がトリアリールボレート系化合物の塩であることがさらに好ましい。

本技術に係る組成物において、前記前記吸収波長維持剤が酸化還元防止剤であってもよい。

本技術に係る組成物において、前記増感色素1mोलに対し、前記吸収波長維持剤を1mोल以上含んでもよい。

本技術に係る組成物において、前記重合性モノマーがカチオン重合性モノマーであり、前記吸収波長維持剤が還元防止剤であってもよい。この場合、前記還元防止剤は、ニトロ化合物、過酸化物、またはハロゲン系化合物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ニトロベンゼンスルホン酸塩、メタニトロベンゼンスルホン酸塩、ニトロナフタレンスルホン酸塩、バナジン酸塩、亜硝酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩および過炭酸塩から選ばれる少なくとも1種であることがさらに好ましい。また、この場合、前記カチオン重合性モノマーが、1種以上の環状エーテル系化合物であってもよい。

本技術に係る組成物において、前記増感色素が、チアジン系化合物、アジン系化合物、シアニン系化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物であってもよい。

本技術に係る組成物は、さらに、バインダー樹脂と、ラジカル重合性有機モノマーとを含んでもよい。

[0008] 次に、本技術では、前記の組成物を含む層を1層以上含む積層フィルムを提供する。本技術の積層フィルムでは、基板層と、樹脂層と、剥離層とを、この順に備え、前記樹脂層は、本技術の組成物を含んだ形態としてもよい。

さらに、本技術では、少なくとも一部の表面に樹脂層を備え、当該樹脂層

は前記の組成物を露光させて形成した部材を提供する。

本技術に係る部材は、少なくとも一部の表面に樹脂層を備え、前記樹脂層は光の吸収波長が可逆的に変化する増感色素又は当該増感色素の誘導体と、重合性モノマーの重合体と、吸収波長維持剤とを含んでいてもよい。

[0009] 次に、本技術では、前記の組成物を接着剤として用いる物体の接着方法を提供する。この場合、前記の組成物に、重合開始剤を混合させたものを接着剤として用いることもできる。

本技術では、前記の組成物を封止剤として用いる封止方法を提供する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本技術に係る組成物の透過率スペクトルの経時変化を示すデータである。

[図2]吸収波長維持剤の添加量による本技術に係る組成物の保存安定性への影響を示すデータである。

[図3]本技術に係る積層フィルムの一例である。

[図4]本技術に係る積層フィルムの変形例である。

[図5]本技術に係る部材の一例である。

[図6]本技術に係る部材から樹脂層を剥離させる例を示す図である。

[図7]本技術に係る積層フィルムを用いて本技術に係る部材を製造する方法における剥離工程である。

[図8]本技術に係る積層フィルムを用いて本技術に係る部材を製造する方法における貼合工程である。

[図9]本技術に係る積層フィルムを用いて本技術に係る部材を製造する方法における干渉露光工程である。

[図10]本技術に係る積層フィルムを用いて本技術に係る部材を製造する方法における UV露光工程である。

[図11]本技術に係る積層フィルムを用いて本技術に係る部材を製造する方法における加熱工程である。

[図12]本技術に係る部材を露光により干渉縞を記録する例を示す概略図であ

る。

[図13]メチレンブルーの可逆的に変化することを示す反応式である。

[図14]エポキシドと増感色素とを含有する組成物の高温高湿試験の前後での透過率スペクトルの波形の変化を示すグラフである。

[図15]メチレンブルーとエポキシドとの反応式である。

[図16]吸収波長維持剤を含まない場合の吸光スペクトルの波形の経時変化を示すデータである。

[図17]保管時の吸光度保持率を算出するために用いた一次関数を示すグラフなのである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に本技術の好ましい実施形態について説明する。ただし、以下に示す実施形態は本技術の代表的な実施形態の一例を示したものであり、本技術は以下の好ましい実施形態のみに限定されず、本技術の範囲内で自由に変更することができる。

[0012] 本技術の実施形態について以下の順序で説明する。

- 1 第1の実施形態（ホログラム感光性組成物）
- 2 第2の実施形態（ホログラム感光性フィルム）
- 3 第3の実施形態（ホログラム記録媒体の例）
- 4 第4の実施形態（ホログラム光学素子の例）
- 5 第5の実施形態（光学装置および光学部の例）
- 6 第6の実施形態（ホログラム回折格子の形成方法の例）
- 7 第7の実施形態（封止剤としての例）
- 8 分析方法

[0013] <1 第1の実施形態>

[組成物]

本技術に係る組成物は、光の吸収波長が可逆的に変化する増感色素と、重合性モノマーと、吸収波長維持剤とを含む。

[0014] <増感色素>

本技術に係る組成物が含有する増感色素は、可逆反応により光の吸収波長が可逆的に変化する。

[0015] ここで、「可逆反応」とは、平衡が極端に生成系に片寄っていない条件における化学反応であり、逆反応も進行しうる状況にある反応をいう。

[0016] 「光の吸収波長」とは、横軸を波長、縦軸を吸光度とする吸収スペクトルの波形の極大値における波長をいう。

[0017] また、「増感色素」とは、「光増感」を起こし得る物質であり、具体的には特定の波長の光のエネルギーを吸収し、当該エネルギーを重合開始剤やラジカル重合性有機モノマー等の反応物質に伝達することによって当該反応物質の重合反応等の光化学反応を起こさせる物質をいう。

[0018] ここで、「光化学反応」とは、光を吸収した物質が起こす化学反応を指す。

[0019] すなわち、本技術に係る組成物が含有する増感色素は、光の吸収波長が可逆的に変化する状態において平衡となっている。本技術に係る組成物が含有する増感色素は、上記のような化合物であれば特に制限されるものではなく、例えば、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、チオキサントゲン系色素、キサントゲン系色素、メチレンブルー等のチアジン系色素、アジン系色素、フェナジン系色素、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、およびシクロヘキサノン系色素等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0020] シアニン、メロシアニン系色素は、例えば、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ド、および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-オキサゾリジン等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0021] クマリン、ケトクマリン系色素は、例えば、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)、および3, 3' - カルボニルビス (7-アセトキシクマリン) 等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0022] さらに、本技術に係る組成物が含有する増感色素は、イオン性の増感色素を少なくとも1種含んでいてもよい。本技術に係る組成物がイオン性の増感色素を含む場合に、多価アルコールによる組成物の光吸収効率の向上の効果が特に顕著となる。

[0023] さらに、本技術に係る組成物が含有する増感色素は、可視光領域に吸収を持つ色素、およびUV照射時の光効率を向上させる目的で添加するUV増感色素 (アントラセン化合物等) のいずれか、またはその両方を含んでもよい。

[0024] また、本技術に係る組成物が含有する増感色素は1種のみであってもよく、複数の波長に対応するために複数種の増感色素を用いてもよい。当該増感色素は、可視光領域に吸収を持つ増感色素を少なくとも2種含んでもよい。この場合、これらの少なくとも2種の増感色素は、イオン性の増感色素を少なくとも1種含んでもよい。可視光領域に吸収を持つ増感色素は、当該増感色素の吸収スペクトルの最大値が可視光領域に存在するものであってもよい。本明細書において、可視光領域とは、360nm以上830nm以下の波長域のことをいう。

[0025] 本技術に係る組成物が含有する増感色素の含有量は、特に制限されるものではないが、組成物100質量%に対し、例えば、0.01質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.3質量%以上含有することで好適に光増感を起こし得る。

[0026] 本技術に係る組成物が含有する増感色素の含有量の上限は特に制限されるものではないが、組成物100質量%に対し、例えば、10質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下の範囲で好適に調整することができる。

[0027] 図13は、本技術に係る組成物が含有する増感色素として、メチレンブルーの平衡状態を示す反応式である。メチレンブルー等のチアジン系化合物は、光化学反応後の本技術に係る組成物の相分離を大きくし、屈折率変調度 Δn を向上させ得るため、本技術に係る組成物を、例えば、ホログラフィの再生に用いるホログラム等の用途に用いる場合に好適に使用し得る。

[0028] ここで、「ホログラフィ」とは、3次元の映像を生成することをいい、「ホログラム」とは、当該3次元の映像の情報に係る干渉縞を記録した媒体をいう。

[0029] <重合性モノマー>

本技術に係る組成物が含有する「重合性モノマー」は、低分子化合物であるモノマーであって、当該モノマーが結合を繰り返すことで重合体を生成し得る化合物をいい、本技術に係る組成物においては、主に紫外線（UV：Ultra Violet）照射や加熱等により重合が促進され、組成物を硬化させ得る。

[0030] 本技術に係る組成物が含有する重合性モノマーは、上記の機能を実現し得るモノマーであれば、特に制限されるものではなく、カチオン重合性モノマーであってもよく、アニオン重合性モノマーであってもよい。

[0031] 上記の重合性モノマーは、高い屈折率変調量（ Δn ）を発現させるために有効でありうる。また、当該重合性モノマーは、感光性組成物の接着性、柔軟性、硬さ、およびその他の物理的特性を調製するためにも有効でありうる。当該重合性モノマーは、エステル系の可塑剤およびエーテル系の可塑剤等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含んでもよい。

[0032] 本技術に係る組成物が含有する重合性モノマーは、非イオン性であってもよい。当該重合性モノマーが非イオン性であると、イオン性の増感色素を含む組成物の光吸収効率が低下するが、組成物が多価アルコールを含むことで、当該組成物の光吸収効率を向上させることができる。

[0033] 上記の光吸収効率の向上の原因は、以下の点にあると考えられる。イオン性の増感色素は非イオン性の重合性モノマーに対して分散性が悪いため、組

成物が非イオン性の重合性モノマーを含むと、組成物に対するイオン性の増感色素の分散性が悪化する。非イオン性の重合性モノマーを含む組成物に多価アルコールを含ませることで、当該組成物に対するイオン性の増感色素の分散性が改善され、当該組成物の光吸収率が向上する。

[0034] 本技術に係る組成物が含有する重合性モノマーが、カチオン重合性モノマーである場合、1種以上の環状エーテル系化合物を用いた場合、本技術に係る組成物の高温高湿度耐性が向上し得る。このため、本技術に係る組成物をホログラム等の用途で、夏の屋外等の高温高湿度の条件で使用した場合においても、回折波長の変化を抑制でき得る。

[0035] 本技術に係る組成物が含有する重合性モノマーとして好適な環状エーテル系化合物とは、例えば、エポキシド（オキシラン）、オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の化合物が挙げられる。これらは1種の化合物を単独で用いてもよく、複数の化合物を組み合わせることもできる。

[0036] 上記のエポキシド化合物は、例えば、グリシジルエーテル等を含む。グリシジルエーテルは、例えば、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、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 5-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1, 8-オクタンジオールジグリシジルエーテル、1, 10-デカンジオールジグリシジルエーテル、1, 12-ドデカンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチル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、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン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、ソルビトールポリグリシジルエーテルおよびペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等からなる群より選ばれた少なくとも1種

を含む。

[0037] 上記のオキセタン化合物は、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、2-エチルヘキシルオキセタン、キシリレンビスオキセタン、3-エチル-3-{[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]メチル}オキセタン、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテルおよび2-エチルヘキシルビニルエーテル等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0038] また、本技術に係る組成物が含有する重合性モノマーとして、環状エーテル系化合物のうち、エポキシドを用いた場合、本技術に係る組成物をUV露光した後の透明性が向上し得る。

[0039] ここで、環状エーテル系化合物としてのエポキシドとしては、分子中にエポキシ基を1つ以上有する化合物であって、分子が有するエポキシ基の数は特に制限されない。例えば、エポキシ基を1つ有する化合物、エポキシ基を2つ有する化合物や、3つ以上有する化合物等を好適に用いることができ、上述のように、本技術に係る組成物の使用状況に応じて、1種の化合物を単独で用いてもよく、複数の化合物を組み合わせ用いることもできる。また、他の環状エーテル系化合物と組み合わせ用いることもできる。

[0040] なお、分子中にエポキシ基の数が増えるほど、後述するガラス等で形成された部材本体に本技術に係る組成物を含む樹脂を貼合させた際、前記部材本体表面のガラス等と前記樹脂との間での架橋が生じ、部材本体との接着強度が向上する。このため、ホログラム等を作成した後に前記部材本体からホログラムである前記樹脂層を剥離させて使用する際には、例えば、エポキシ基を1つ有する化合物とエポキシ基を2つ有する化合物との組み合わせ等、本技術に係る組成物内のエポキシ基の数を調整することで、接着性と剥離性を調整することが好ましい。

[0041] 本技術に係る組成物をホログラフィの再生に用いるホログラム用途に用いる場合、当該組成物が含有する重合性モノマーの含有量は、特に制限される

ものではないが、組成物100質量%に対し、例えば、1質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上、特に好ましくは20質量%以上含有することで、紫外線照射や加熱等により効率的に重合が促進され、本技術に係る組成物を効果的に硬化させ得る。

[0042] 本技術に係る組成物をホログラム用途に用いる場合における該組成物が含有する重合性モノマーの含有量の上限は特に制限されるものではないが、組成物100質量%に対し、例えば、50質量%以下、さらに好ましくは45質量%以下、特に好ましくは40質量%以下の範囲で好適に調整することができる。

[0043] 本技術に係る組成物をホログラム用途以外に用いる場合において、当該組成物が含有する重合性モノマーの含有量も、ホログラム用途の場合と同様に特に制限されるものではないが、他の成分の組成に応じて含有割合を調整することが出来る。

[0044] 図14は、本技術に係る組成物を用いたホログラム回折格子が含有する重合性モノマーとして、エポキシドである6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルを用いた場合の高温高湿試験の前後での横軸を波長、縦軸を透過率とするスペクトルの波形の変化を示すグラフである。この場合、エポキシドを含有することで波形の変化が抑えられ、高い高温高湿度耐性が得られていることが確認できる。

[0045] なお、上記高温高湿試験は増感色素としてのメチレンブルーと、重合性モノマーとしての6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルとを含有するホログラム回折格子を60℃、80%湿度の条件下で100時間経過させて行った。

[0046] <重合開始剤>

本技術に係る組成物は、さらに重合開始剤を含んでいてもよい。本技術における「重合開始剤」とは、ラジカル又はイオンを容易に生じ連鎖重合反応を開始させるのに必要な物質をいう。本技術に係る組成物においては、重合性モノマーやラジカル重合性有機モノマーの重合反応を開始させ得る化合物

である。

[0047] 本技術に係る組成物が含有し得る重合開始剤は、本技術に係る組成物が含有する重合性モノマーやラジカル重合性有機モノマーの特性に合わせて適宜選択することができる。光重合開始剤は、ラジカル重合開始剤（ラジカル発生剤）、カチオン重合開始剤（酸発生剤）、またはその両方の機能を有するものを含んでもよい。なお、光重合開始剤は、アニオン重合開始剤（塩基発生剤）を含んでもよい。

[0048] 例えば、重合性モノマーとしてカチオン重合性モノマーを用いる場合には、高い屈折率変調量（ Δn ）や回折効率を得る観点からすると、有機ホウ素化合物又はその誘導体等の有機ホウ素塩系開始剤、およびオニウム化合物又はその誘導体等のオニウム塩系開始剤のうちの少なくとも一方を含むことが好ましく、有機ホウ素塩系開始剤およびオニウム塩系開始剤の両方を含むことがより好ましい。一方で重合性モノマーとしてアニオン重合性モノマーを用いる場合には、ラジカル開始剤又はその誘導体を好適に用いることができる。これらの重合開始剤は、1種の化合物を単独で用いてもよく、複数の化合物を組み合わせて用いてもよい。

[0049] ここで、オニウム化合物とは、オニウムイオンを含む化合物でオニウム塩ともいう。本技術に係る組成物において、重合開始剤としてオニウム化合物を用いる場合、オニウム化合物のうち1種類以上がトリアリールボレート系化合物等の有機ホウ素化合物の塩としてもよい。この場合、エポキシド等の環状エーテル系化合物の重合開始剤として好適に用いることができ、これらを合わせて用いることで、本技術に係る組成物の高温高湿度耐性が向上し得る。

[0050] オニウム化合物又はその誘導体等のオニウム塩系開始剤は、例えば、トリス（4-（4-アセチルフェニル）チオフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（BASFジャパン株式会社製、製品名：Irgacure 290）、ジフェニル（4-（フェニルスルファニル）フェニル）スルホニウムトリフルオリドトリス（ペンタフルオロエタン-

1-イド) ホスファート (サンアプロ株式会社製、製品コード: CP1-210S)、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラート (東京化成工業株式会社製、製品コード: 10591)、(2-メチルフェニル) (2,4,6-トリメチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナートメシチル (o-トリル) ヨードニウムトリフラート (東京化成工業株式会社製、製品コード: M2907)、および (4-メチルフェニル) (2,4,6-トリメチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナートメシチル (p-トリル) ヨードニウムトリフラート (東京化成工業株式会社製、製品コード: M2909) 等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0051] 有機ホウ素化合物又はその誘導体等の有機ホウ素塩系開始剤は、例えば、テトラブチルアンモニウムブチルトリフェニルボレート (昭和電工株式会社製、製品名: P3B) 等のトリアリールボレート系化合物、およびテトラブチルアンモニウム=ブチルトリナフチルボレート (昭和電工株式会社製、製品名: N3B) 等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0052] 本技術において重合開始剤としてトリアリールボレート系化合物を使用する場合、当該トリアリールボレート系化合物は特に制限されるものではないが、例えば、トリアリールスルホニウム塩等を好適に用いることができる。

[0053] 本技術に係る組成物においては、当該組成物中に予め重合開始剤を含有させていてもよく、重合開始剤を使用時に添加してもよい。本技術に係る組成物の使用用途に応じて、好適な使用形態を好適に採用することができる。

[0054] 重合開始剤を使用時に添加する形態としては、例えば、重合開始剤以外の成分を含む組成物と重合開始剤を含む組成物とを使用時に混合させて用いる場合が挙げられるが、この使用形態に限定されるものではない。

[0055] 本技術に係る組成物が含有し得る重合開始剤の含有量は、特に制限されるものではないが、組成物100質量%に対し、例えば、1質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上、特に好ましくは5質量%以上含有することで、重合性モノマーやラジカル重合性有機モノマーの重合反応を好適に開始させ

得る。

[0056] 本技術に係る組成物が含有し得る重合開始剤の含有量の上限は特に制限されるものではないが、組成物100質量%に対し、例えば、50質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下、特に好ましくは25質量%以下の範囲で調整することができる。

[0057] <吸収波長維持剤>

本技術に係る組成物が含有する「吸収波長維持剤」は、本技術に係る組成物の光の吸収波長を維持するもの、特に可逆的に吸収波長が変化する増感色素が光のエネルギーにさらされることにより、当該増感色素の平衡状態が酸化又は還元 of のいずれか一方に片寄ることで光の吸収波長が固定されることを抑制する材料である。

[0058] 本技術に係る組成物は、吸収波長維持剤を含有することにより、増感色素の光の吸収波長が固定されることを抑制できる。これにより、本技術に係る組成物を用いて光硬化性樹脂を製造するための露光前に当該組成物の吸収波長が固定されることを抑制できる。このため、組成物の保存性が向上し、従来品に対する長期保存を実現し得る。

[0059] 本技術に係る組成物が含有する吸収波長維持剤は、上記の機能を有する材料であれば特に限定されるものではないが、例えば、増感色素の酸化還元を防止する酸化還元防止剤等が挙げられる。

[0060] 本技術に係る組成物が含有する吸収波長維持剤として好適に使用し得る酸化還元防止剤は、カチオン重合性モノマー又はアニオン重合性モノマーのいずれかを含有した状態において、増感色素が光のエネルギーにさらされることにより酸化又は還元 of のいずれか一方へ片寄るという状況に合わせて、酸化防止剤又は還元防止剤を適宜選択して用いることができる。

[0061] 例えば、本技術に係る組成物が重合性モノマーとしてカチオン重合性モノマーを用いる場合には、当該組成物が光のエネルギーにさらされることで、増感色素は還元状態の方に片寄り得るため、吸収波長維持剤として還元防止剤を好適に使用できる。

- [0062] 本技術に係る組成物は、増感色素 1 m o l に対し、吸収波長維持剤を 1 m o l 以上含むことで、効果的に増感色素の吸収波長が固定化されることを抑制し得る。
- [0063] 増感色素 1 m o l に対する吸収波長維持剤の含有量は 1 m o l 以上であれば、効果的に増感色素の吸収波長が固定化されることを抑制し得るが、この含有量に特に制限されるものではなく、増感色素と吸収波長維持剤との組み合わせによっては、0. 1 m o l 以上、0. 5 m o l 以上等の含有量も適宜、選択することができる。
- [0064] 本技術に係る組成物が含む重合性モノマーがカチオン重合性モノマーであり、吸収波長維持剤として還元防止剤を用いる場合、還元防止剤として、ニトロ化合物、過炭酸塩等の過酸化物、ハロゲン系化合物、バナジン酸塩、または亜硝酸塩から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を好適に用いることができ、特にニトロ化合物が好ましい。これらの化合物は 1 種を単独で用いてもよく、複数の化合物を組み合わせ用いてもよい。
- [0065] この場合、本技術に係る組成物において、還元防止剤として使用し得るニトロ化合物はニトロ基を有する化合物であれば、特に制限されるものではないが、例えば、ニトロベンゼンスルホン酸塩やメタニトロベンゼンスルホン酸塩等のニトロベンゼンスルホン酸塩、ニトロナフタレンスルホン酸塩、を好適に用いることができ、中でもニトロベンゼンスルホン酸塩が好ましく、メタニトロベンゼンスルホン酸塩が特に好ましい。
- [0066] 同様に、還元防止剤として使用し得る過酸化物としては、ペルオキシド構造を有する化合物であれば、特に制限されるものではないが、例えば、過炭酸塩等を好適に用いることができる。
- [0067] さらに、還元防止剤として使用し得るハロゲン系化合物としては、分子内にハロゲン元素を有する化合物であれば、特に制限されるものではないが、例えば、塩素酸塩、過塩素酸塩、を好適に用いることができる。
- [0068] ここで、上記の化合物に係る塩を形成する金属等の元素は、酸を構成する分子構造の特性に応じて、任意の元素を用いることができる。例えば、ナト

リウムやカリウム等のアルカリ金属、マグネシウムやカルシウム等のアルカリ土類金属等の元素と好適に塩を形成し得るが、中でもアルカリ金属が好ましく、ナトリウムが特に好ましい。

[0069] 図15は、増感色素がメチレンブルーであり、重合性モノマーがカチオン重合性モノマーである6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルである組成物において、メチレンブルーが6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルとの反応によって不可逆的に還元されることにより、光の吸収波長が固定されることを示す反応式である。

[0070] この場合においては、本技術に係る組成物が吸収波長維持剤として、例えば、m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム等の還元剤を含むことで、メチレンブルーと6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルとの反応を抑制し、露光前に当該組成物の吸収波長が固定されることを好適に抑制できる。

[0071] 図16は、増感色素がメチレンブルーであり、重合性モノマーがカチオン重合性モノマーである6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルである組成物が、吸収波長維持剤を含まない場合における吸光スペクトルの波形の経時変化を示すデータである。時間の経過とともに660nm近傍における吸光度が低下していることが確認できる。

[0072] <ラジカル重合性有機モノマー>

本技術に係る組成物は、さらにラジカル重合性有機モノマーを含んでいてもよい。本技術に係る組成物が含有する「ラジカル重合性有機モノマー」とは、低分子化合物であるモノマーであって、増感色素から伝達された光エネルギーにより光化学反応として重合反応を起こし、重合体を生成し得る化合物である。

[0073] 本技術に係る組成物がラジカル重合性有機モノマーを含んでいる形態において、当該組成物に対し、干渉光を照射する等の方法により、照射範囲に明暗をつけて露光を行う場合、光の照射量の多い領域においては増感色素から伝達された光エネルギーによって光化学反応が進み、当該ラジカル重合性有機モノマーの重合体が合成される。一方で当該領域よりも相対的に光の照射

量の少ない領域においては重合反応が進まない。

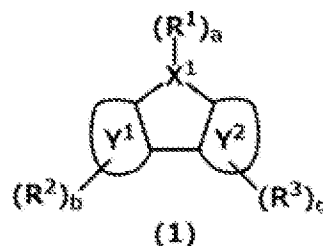
[0074] このため、上記の重合反応の進行状況の違いに基づき、ラジカル重合性有機モノマーの重合体の濃度勾配が生じ、本技術に係る組成物内において相分離構造を形成する。

[0075] 上記の特性を生かすことで、本技術に係る組成物がラジカル重合性有機モノマーを含む場合、当該組成物は干渉縞を記録することができる。このため、当該組成物をホログラフィの再生に用いるホログラムとして好適に利用し得る。

[0076] 本技術に係る組成物が含有し得るラジカル重合性有機モノマーは、増感色素から伝達された光エネルギーにより光化学反応として重合反応を起こし、重合体を生成し得る化合物であれば、特に制限されるものではない。例えば、ラジカル重合可能な重合性化合物、カチオン重合可能な重合性化合物、またはその両方を含む。ラジカル重合性有機モノマーは、アニオン重合可能な重合性化合物を含んでもよい。ラジカル重合性有機モノマーは、重合性モノマー、重合性オリゴマーまたはこれらの混合物を含んでもよい。ラジカル重合性有機モノマーは、単官能性の化合物、多官能性の化合物またはこれらの混合物を含んでもよい。ラジカル重合性有機モノマーは、1種の重合性化合物を含んでもよいし、2種以上の重合性化合物を含んでもよい。

[0077] 本技術に係る組成物が含有し得るラジカル重合性有機モノマーは、具体的には例えば、下記の一般式(1)で表される化合物を含む。当該化合物は、高い屈折率を有し、透明性や有機溶剤に対する溶解性も良好である。

[0078] [化1]



[0079] 一般式(1)中、X¹は酸素原子、窒素原子、リン原子、炭素原子またはケ

イ素原子である。X¹が酸素原子である場合、aは0であり、X¹が窒素原子またはリン原子である場合、aは1であり、X¹が炭素原子またはケイ素原子である場合、aは2である。

Y¹およびY²はそれぞれベンゼン環またはナフタレン環である。Y¹およびY²が同時にベンゼン環であってもよいし、同時にベンゼン環であることが除かれてもよい。Y¹および／またはY²がベンゼン環である場合、上記ベンゼン環であるY¹および／またはY²に対応するbまたはcは4である。Y¹および／またはY²がナフタレン環である場合、上記ナフタレン環であるY¹および／またはY²に対応するbおよび／またはcは6である。

R¹～R³はそれぞれ水素または*—Z¹(R⁴)_d(*は結合位置を表す。)で表される置換基である。R¹～R³がそれぞれ複数存在する場合には、複数のR¹～R³は互いに同一であっても異なってもよいが、一般式(1)中の全てのR¹～R³が同時に水素であることはない。

Z¹は単結合、2価以上の飽和炭化水素基または2価以上の不飽和炭化水素基を表し、当該飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基はエーテル結合および／またはチオエーテル結合を含んでもよい。Z¹が単結合である場合、dは1であり、Z¹が飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基である場合、dは1以上の整数である。

R⁴は水素または重合性置換基を表す。R⁴が複数存在する場合は、複数のR⁴は互いに同一であっても異なってもよいが、一般式(1)中の全てのR⁴が同時に水素であることはない。

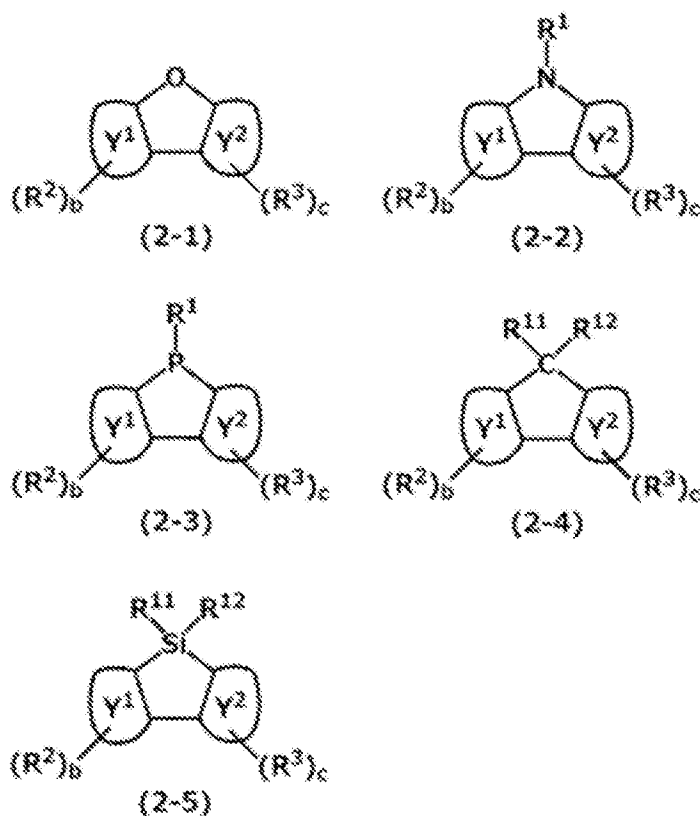
[0080] 上記一般式(1)において、X¹は酸素原子、窒素原子、リン原子、炭素原子またはケイ素原子である。また、上記以外の14族元素、15族元素および16族元素(但し、遷移金属を除く)においても、本開示の効果が期待できると考えられる。

上記した原子のなかでも、化合物の合成し易さから有機化合物の代表的な元素である酸素原子、窒素原子、炭素原子が好ましく、それぞれの原子屈折は、酸素原子：1.6～2.2、窒素原子：3.5～4.4、炭素原子：1

、 7 ～ 2. 4 である（光学、第 4 4 巻第 8 号、2 0 1 5 年、p 2 9 8 – 3 0 3）。本実施形態において、屈折率の高い化合物を得る観点から、一般式（1）の X^1 は原子屈折の値が高い窒素原子であることが好ましい。

[0081] すなわち、本形態においてラジカル重合性有機モノマー重合性化合物は、以下の構造を有しうる。

[0082] [化2]



[0083] 一般式（2-1）～（2-5）中、 Y^1 および Y^2 はそれぞれベンゼン環またはナフタレン環である。 Y^1 および Y^2 が同時にベンゼン環であってもよいし、同時にベンゼン環であることが除かれてもよい。 Y^1 および／または Y^2 がベンゼン環である場合、上記ベンゼン環である Y^1 および／または Y^2 に対応する b または c は 4 である。 Y^1 および／または Y^2 がナフタレン環である場合、上記ナフタレン環である Y^1 および／または Y^2 に対応する b および／または c は 6 である。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ水素または $*-Z^1(R^4)_d$ （

*は結合位置を表す。)で表される置換基である。 $R^1 \sim R^3$ がそれぞれ複数存在する場合には、複数の $R^1 \sim R^3$ は互いに同一であっても異なってもよいが、一般式(2-1)～(2-5)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} および R^{12} の全てが同時に水素であることはない。

Z^1 は単結合、2価以上の飽和炭化水素基または2価以上の不飽和炭化水素基を表し、当該飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基はエーテル結合および/またはチオエーテル

結合を含んでもよい。 Z^1 が単結合である場合、 d は1であり、 Z^1 が飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基である場合、 d は1以上の整数である。

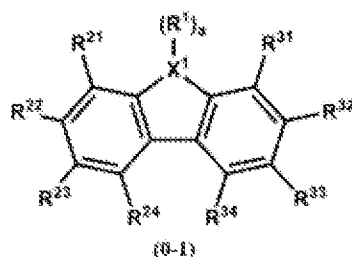
R^4 は水素または重合性置換基を表す。 R^4 が複数存在する場合は、複数の R^4 は互いに同一であっても異なってもよいが、一般式(2-1)～(2-5)中の全ての R^4 が同時に水素であることはない。

[0084] また、上記一般式(1)において、 Y^1 および Y^2 はそれぞれベンゼン環またはナフタレン環である。 Y^1 および Y^2 が同時にベンゼン環であってもよいし、同時にベンゼン環であることが除かれてもよい。

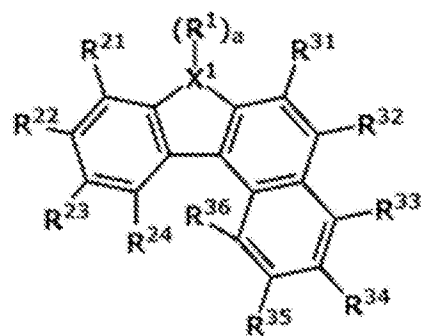
フェニル(C_6H_5)およびナフチル($C_{10}H_7$)の分子屈折は、フェニル(C_6H_5): 25.5、ナフチル($C_{10}H_7$): 43.3である(光学, 第44巻第8号, 2015年, p298-303)。本実施形態において、屈折率の高い化合物を得る観点から、 Y^1 および Y^2 はそれぞれ分子屈折の値が高いナフタレン環であることがより好ましい。

[0085] すなわち、本形態においてラジカル重合性有機モノマーは、以下の構造を有する。

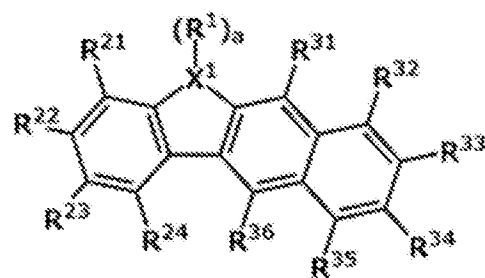
[0086] [化3]



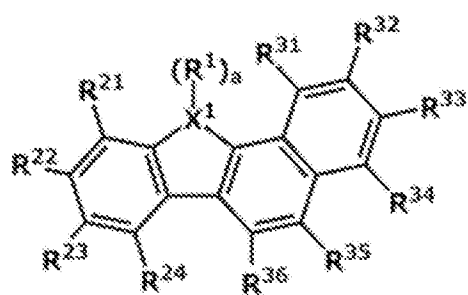
[0087] [化4]



(3-1)



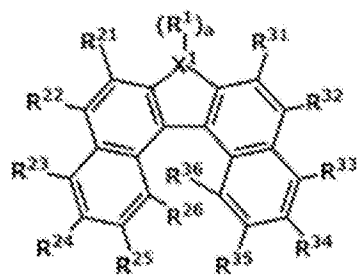
(3-2)



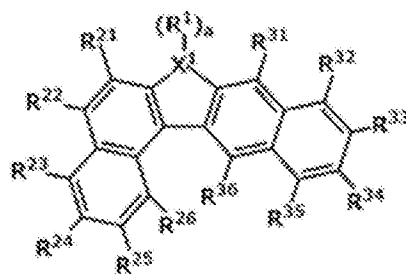
(3-3)

[0088]

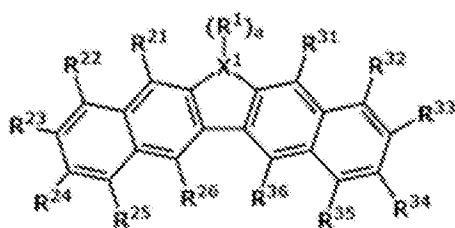
[化5]



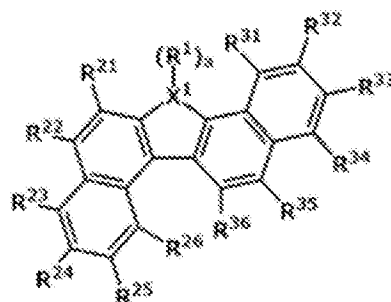
(4-1)



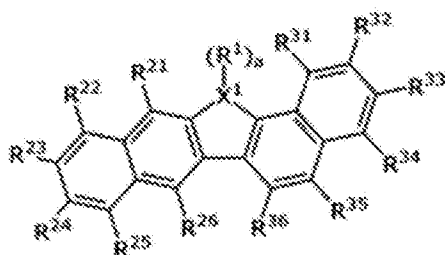
(4-2)



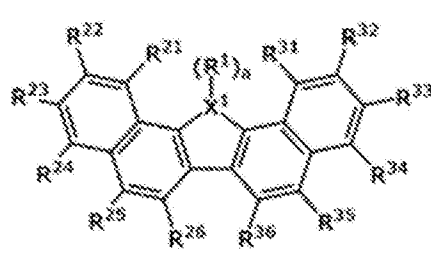
(4-3)



(4-4)



(4-5)



(4-6)

[0089] 一般式(0-1)、(3-1)～(3-3)および(4-1)～(4-6)中、X¹は酸素原子、窒素原子、リン原子、炭素原子またはケイ素原子である。X¹が酸素原子である場合、aは0であり、X¹が窒素原子またはリン原子である場合、aは1であり、X¹が炭素原子またはケイ素原子である場合、aは2である。

R¹、R²¹～R²⁶、およびR³¹～R³⁶はそれぞれ水素または*—Z¹(R⁴)ₐ(*は結合位置を表す。)で表される置換基である。R¹、R²¹～R²⁶、およびR³¹～R³⁶は互いに同一であっても異なってもよい。また、R¹が複数存在する場合には、複数のR¹は互いに同一であっても異なってもよい。但し、一般式(0-1)、(3-1)～(3-3)および(4-1)～

(4-6) 中の R^1 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、および $R^{31} \sim R^{36}$ が全て同時に水素であることはない。

Z^1 は単結合、2 価以上の飽和炭化水素基または 2 価以上の不飽和炭化水素基を表し、当該飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基はエーテル結合および／またはチオエーテル結合を含んでもよい。 Z^1 が単結合である場合、 d は 1 であり、 Z^1 が飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基である場合、 d は 1 以上の整数である。

R^4 は水素または重合性置換基を表す。 R^4 が複数存在する場合は、複数の R^4 は互いに同一であっても異なってもよいが、一般式 (0-1)、(3-1) ~ (3-3) および (4-1) ~ (4-6) 中の全ての R^4 が同時に水素であることはない。

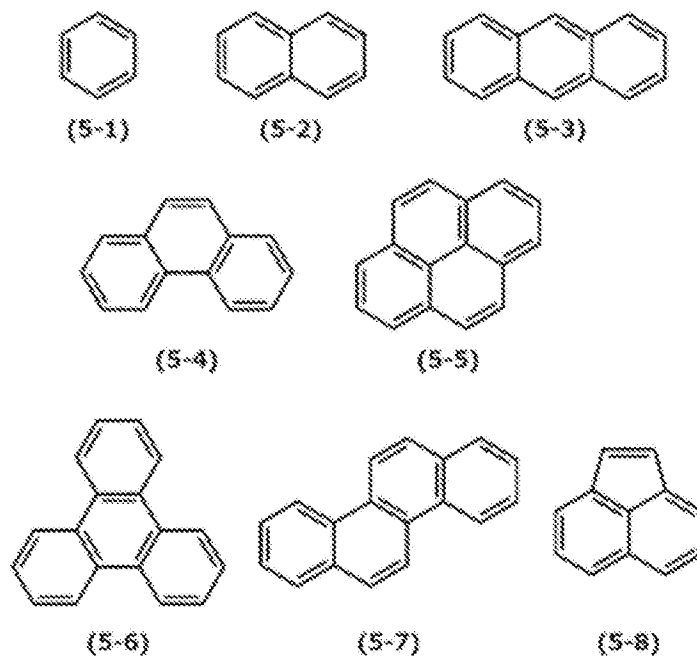
[0090] 上記一般式 (1) において、 Z^1 は単結合、2 価以上の飽和炭化水素基または 2 価以上の不飽和炭化水素基を表す。当該飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基はエーテル結合および／またはチオエーテル結合を含んでもよい。

Z^1 が 2 価以上の飽和炭化水素基である場合、当該飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐状若しくは環状の置換または無置換の炭化水素基であってよい。一般に、有機化合物は単純炭素鎖数が長いほど溶解度を得やすい傾向にあるが、その一方で単純炭素鎖数が長いほど屈折率が低くなる傾向がある。そのため、当該飽和炭化水素基は単純炭素鎖数が 1 ~ 15 であることが好ましく、1 ~ 10 であることがより好ましい。

また、 Z^1 が 2 価以上の不飽和炭化水素基である場合、当該不飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐状若しくは環状の置換若しくは無置換の炭化水素基または芳香族基であってよい。当該不飽和炭化水素基は単純炭素鎖数が 1 ~ 15 であることが好ましく、1 ~ 10 であることがより好ましい。当該不飽和炭化水素基が芳香族基を含む場合、当該芳香族基は下記の化学式 (5-1) ~ (5-8) で表される置換若しくは無置換の 2 価以上の芳香族基であることが好ましい。ベンゼン環が 4 つ以上直線状につながると、可視光領域に吸収を持ち、色を有するようになるため、透明性の観点から好ましくない場合が

ある。そのため、当該芳香族基は、ベンゼン環が4つ以上直線状に並んでいない構造であることが好ましく、直線形状としてはベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環までであることが好ましい。

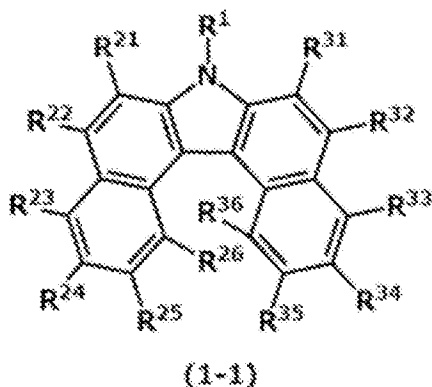
[0091] [化6]



[0092] 上記一般式(1)において、 R^4 が示す重合性置換基としては、重合性の不飽和基を有するもの、または反応活性な置換基を有するものが挙げられる。重合性の不飽和基を有するものとしては、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、シアノアクリレート基、シアノメタクリレート基、ビニルエーテル基、シアン化ビニル基、ニトロ化ビニル基、共役ポリエン基、ハロゲン化ビニル基、ビニルケトン基、スチリル基等が挙げられる。反応活性な置換基を有するものとしては、エポキシ基、オキシタン基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、酸ハライド基、イソシアネート基等が挙げられる。

[0093] 上記の一般式(1)において、 X^1 が窒素原子であり、かつ、 Y^1 および Y^2 がそれぞれナフタレン環であることが好ましい。すなわち、上記化合物は、下記の一般式(1-1)で表される化合物であることが好ましい。

[0094] [化7]



[0095] 一般式 (1-1) 中、 R^1 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、および $R^{31} \sim R^{36}$ は水素または $*-Z^1(R^4)_d$ ($*$ は結合位置を表す。) で表される置換基である。 R^1 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、および $R^{31} \sim R^{36}$ は互いに同一であっても異なってもよい。但し、 R^1 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、および $R^{31} \sim R^{36}$ が全て同時に水素であることはない。

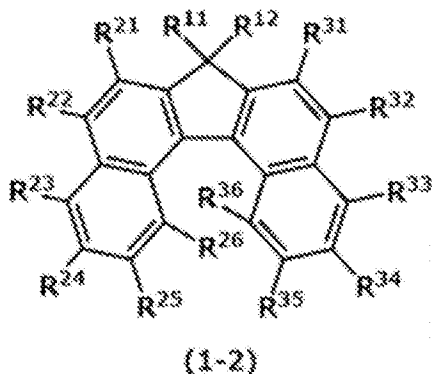
Z^1 は単結合、2 価以上の飽和炭化水素基または 2 価以上の不飽和炭化水素基を表し、当該飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基はエーテル結合および／またはチオエーテル結合を含んでもよい。 Z^1 が単結合である場合、 d は 1 であり、 Z^1 が飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基である場合、 d は 1 以上の整数である。

R^4 は水素または重合性置換基を表す。 R^4 が複数存在する場合は、複数の R^4 は互いに同一であっても異なってもよいが、一般式 (1-1) 中の全ての R^4 が同時に水素であることはない。

[0096] 一般式 (1-1) において、 R^1 が $*-Z^1(R^4)_d$ ($*$ は結合位置を表す。) で表される置換基であり、 $R^{21} \sim R^{26}$ および $R^{31} \sim R^{36}$ が水素であることが好ましい。

[0097] また、上記一般式 (1) において、 X^1 が炭素原子であり、かつ、 Y^1 および Y^2 がそれぞれナフタレン環であることが好ましい。すなわち、上記化合物は、下記の一般式 (1-2) で表される化合物であることが好ましい。

[0098] [化8]



[0099] 一般式 (1-2) 中、 R^{11} 、 R^{12} 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、および $R^{31} \sim R^{36}$ は水素または $*-Z^1(R^4)_d$ ($*$ は結合位置を表す。) で表される置換基である。 R^{11} 、 R^{12} 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、および $R^{31} \sim R^{36}$ は互いに同一であっても異なってもよい。但し、一般式 (1-2) 中の R^{11} 、 R^{12} 、 $R^{21} \sim R^{26}$ 、および $R^{31} \sim R^{36}$ が全て同時に水素であることはない。

Z^1 は単結合、2 価以上の飽和炭化水素基または 2 価以上の不飽和炭化水素基を表し、当該飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基はエーテル結合および／またはチオエーテル結合を含んでもよい。 Z^1 が単結合である場合、 d は 1 であり、 Z^1 が飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基である場合、 d は 1 以上の整数である。

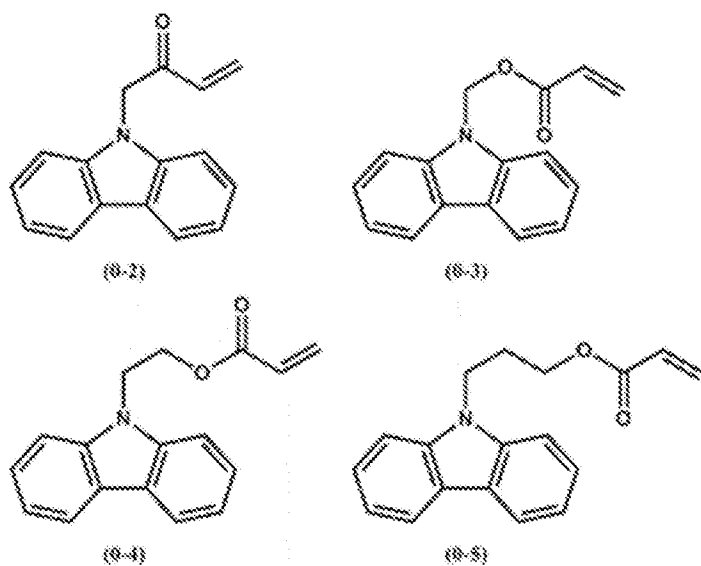
R^4 は水素または重合性置換基を表す。 R^4 が複数存在する場合は、複数の R^4 は互いに同一であっても異なってもよいが、一般式 (1-2) 中の全ての R^4 が同時に水素であることはない。

[0100] 一般式 (1-2) において、 R^{11} および／または R^{12} が $*-Z^1(R^4)_d$ ($*$ は結合位置を表す。) で表される置換基であり、 $R^{21} \sim R^{26}$ および $R^{31} \sim R^{36}$ が水素であることが好ましい。

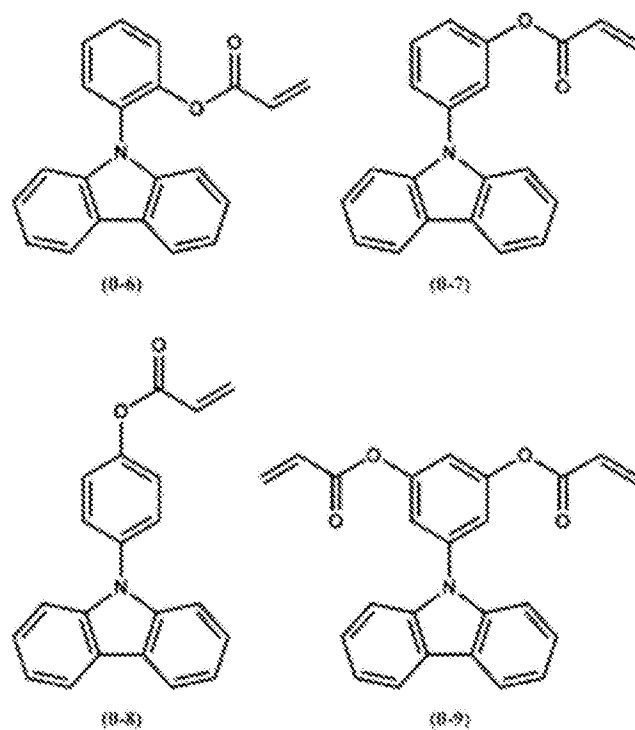
[0101] 本形態のラジカル重合性有機モノマーの好ましい例示化合物の化学式は以下である。

[0102]

[化9]

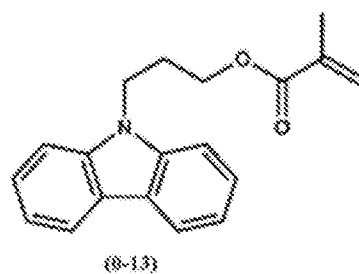
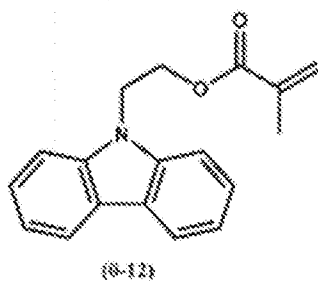
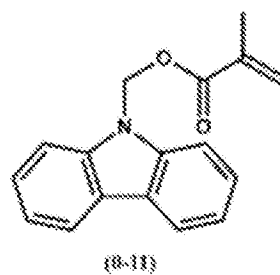
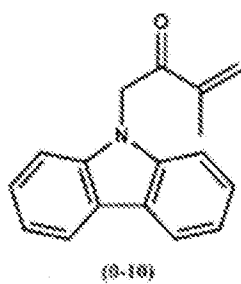


[0103] [化10]

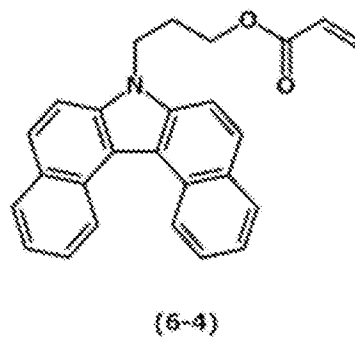
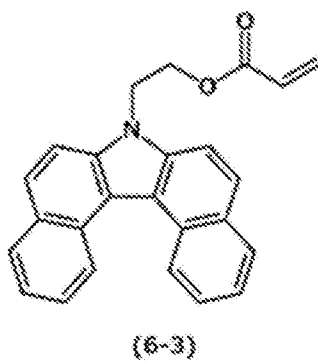
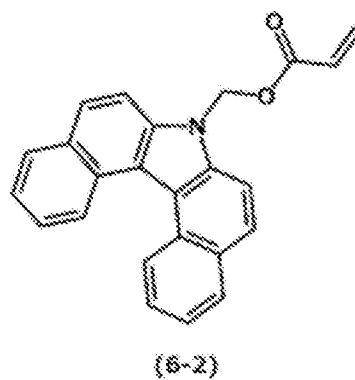
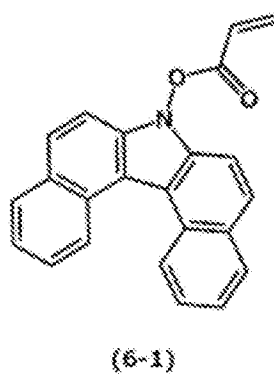


[0104]

[化11]

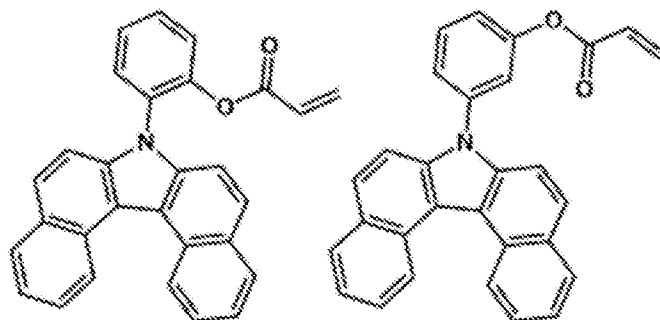


[0105] [化12]



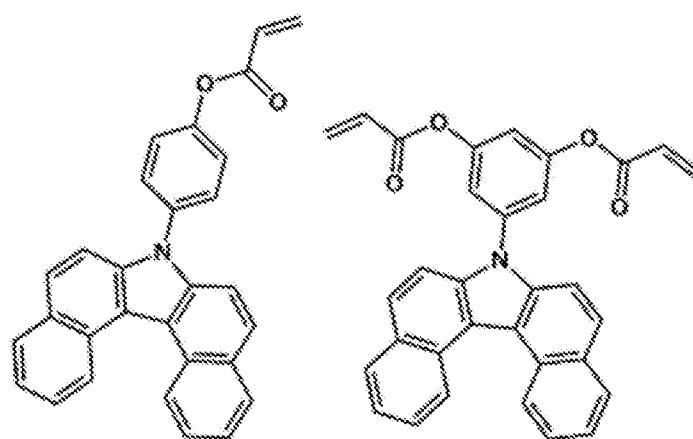
[0106]

[化13]



(6-5)

(6-6)

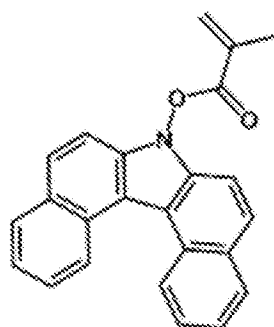


(6-7)

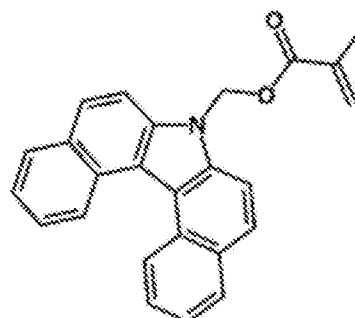
(6-8)

[0107]

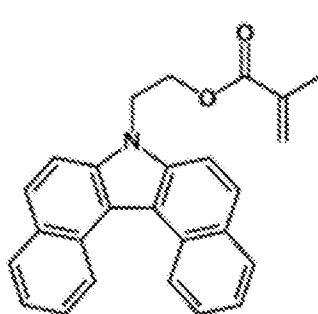
[化14]



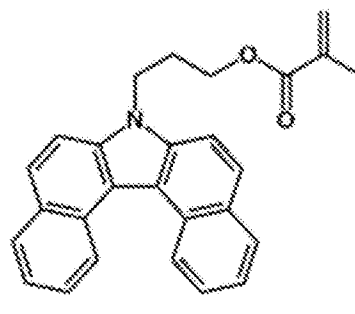
(7-1)



(7-2)



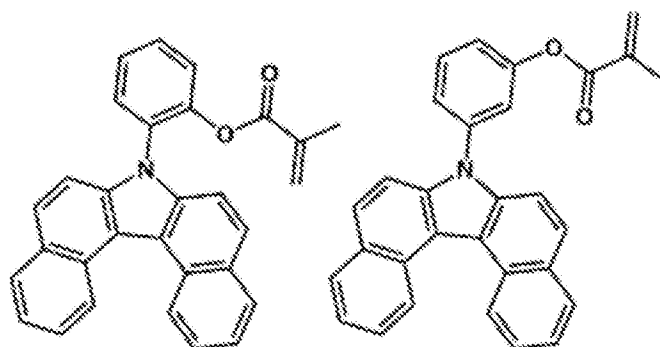
(7-3)



(7-4)

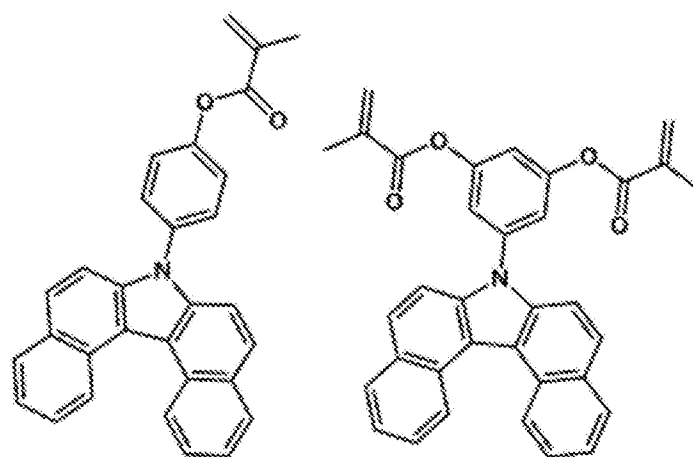
[0108]

[化15]



(7-5)

(7-6)

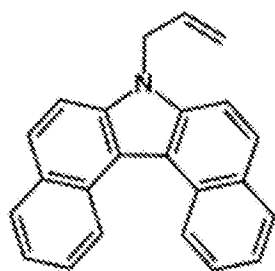


(7-7)

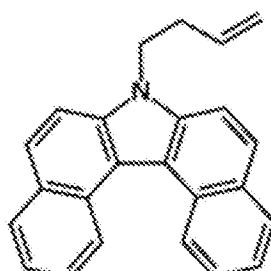
(7-8)

[0109]

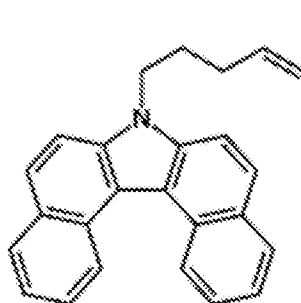
[化16]



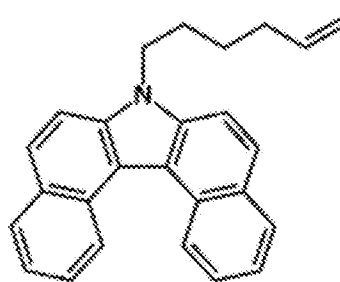
(8-1)



(8-2)

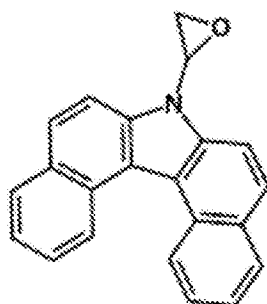


(8-3)

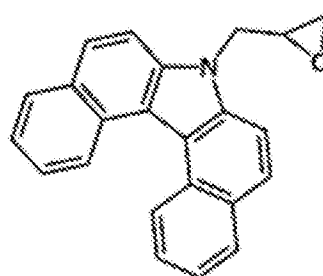


(8-4)

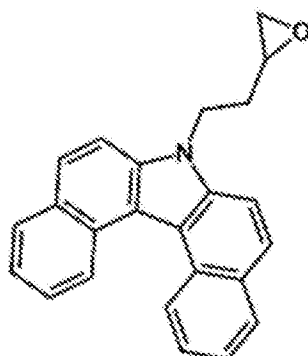
[0110] [化17]



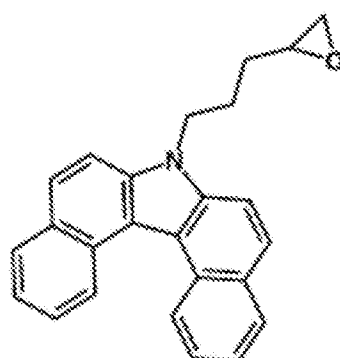
(9-1)



(9-2)

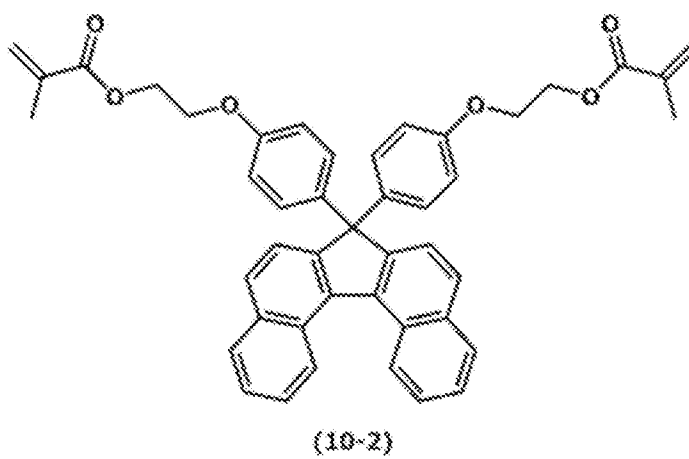
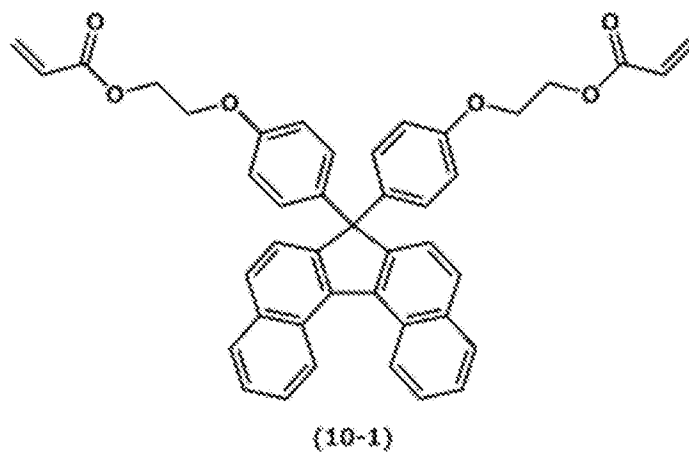


(9-3)



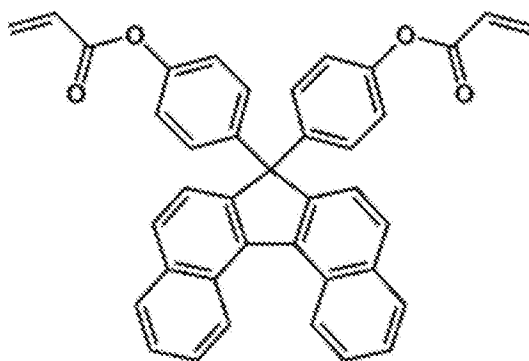
(9-4)

[0111] [化18]

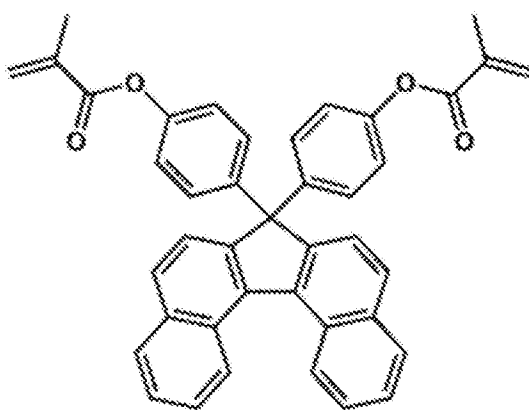


[0112]

[化19]

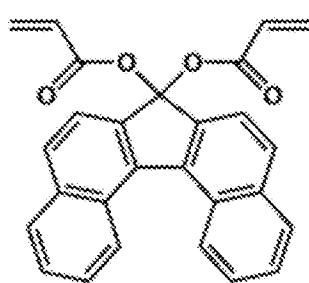


(10-3)

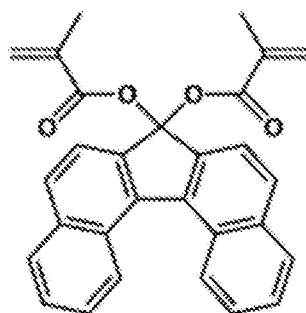


(10-4)

[0113] [化20]



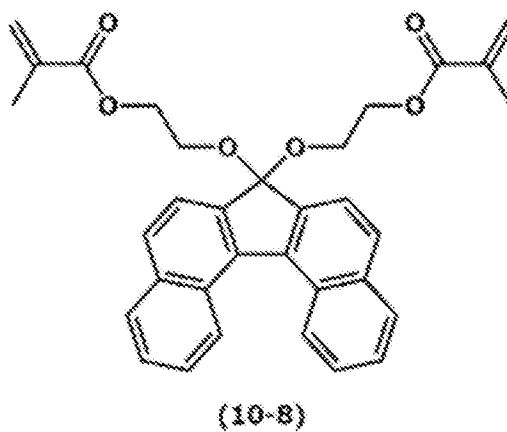
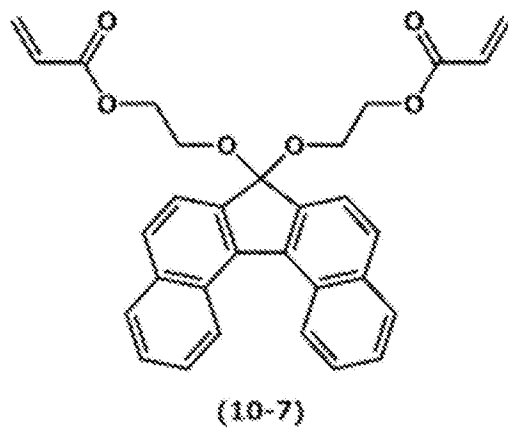
(10-5)



(10-6)

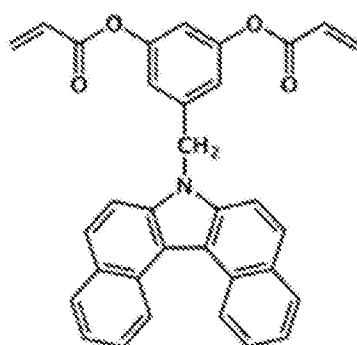
[0114]

[化21]

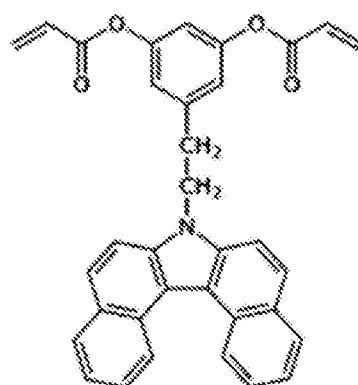


[0115]

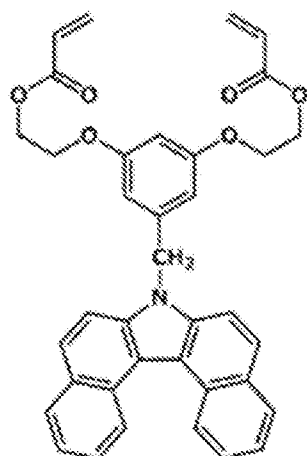
[化22]



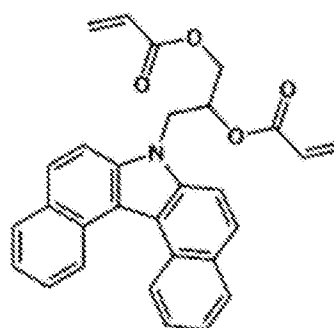
(11-1)



(11-2)



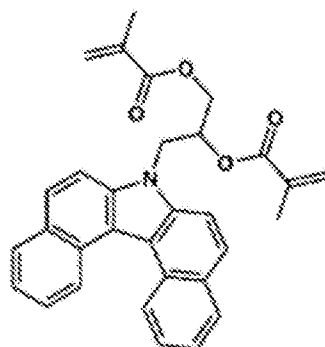
(11-3)



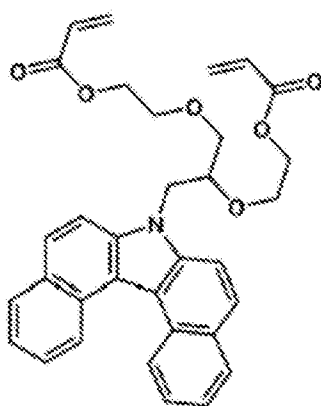
(11-4)

[0116]

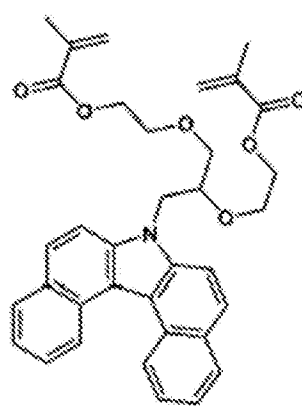
[化23]



(11-5)



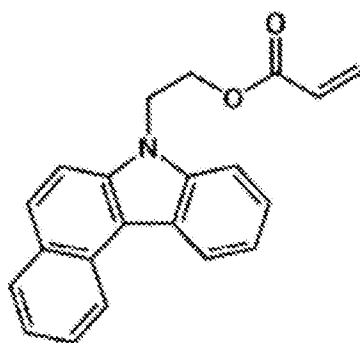
(11-6)



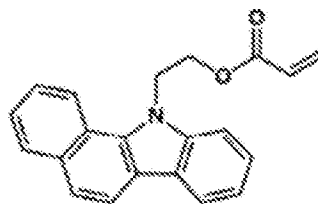
(11-7)

[0117]

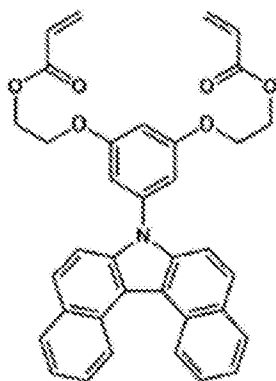
[化24]



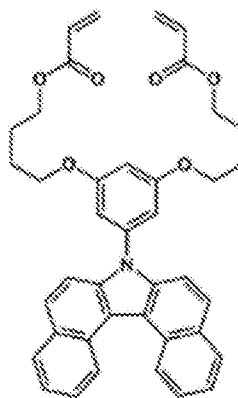
(11-8)



(11-9)

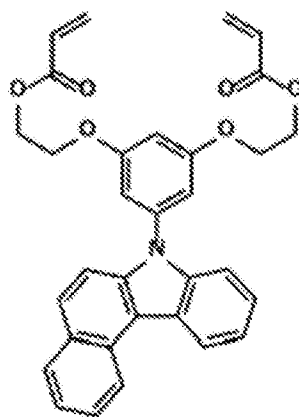


(11-10)



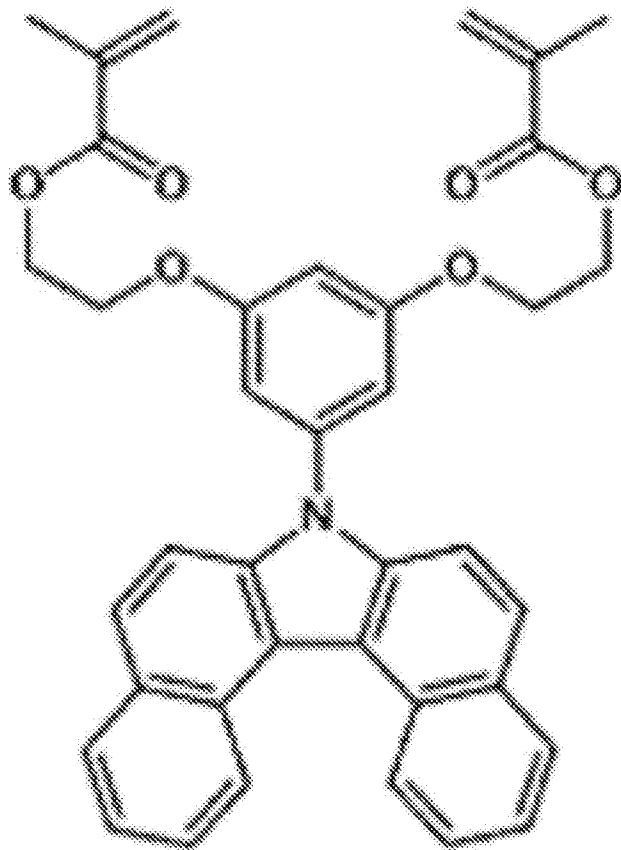
(11-11)

[0118] [化25]



(11-12)

[0119] [化26]

**(11-13)**

[0120] 本技術に係る組成物が含有し得るラジカル重合性有機モノマーは、一般式（１）で表される上記化合物に代えて、または一般式（１）で表される上記化合物と共に、当該化合物以外の重合性化合物を含んでもよい。一般式（１）で表される上記化合物以外の重合性化合物は、脂肪族系の重合性化合物を含んでもよい。

[0121] 特に、本技術に係る組成物をホログラフィの再生に用いるホログラムの用途に用いる場合、重合により高屈折率を実現し得るモノマーを用いることで

屈折率変調度 Δn を向上させ得る。

[0122] 本技術に係る組成物が含有し得るラジカル重合性有機モノマーの含有量は、特に制限されるものではないが、組成物 100 質量% に対し、例えば、1 質量% 以上、さらに好ましくは 10 質量% 以上、特に好ましくは 20 質量% 以上含有することで、増感色素から伝達された光エネルギーにより光化学反応として重合反応を起こし、好適に重合体を生成し得る。

[0123] 本技術に係る組成物が含有し得るラジカル重合性有機モノマーの含有量の上限は特に制限されるものではないが、組成物 100 質量% に対し、例えば、90 質量% 以下、さらに好ましくは 80 質量% 以下、特に好ましくは 60 質量% 以下の範囲で好適に調整することができる。

[0124] <バインダー樹脂>

本技術に係る組成物は、さらにバインダー樹脂を含んでいてもよい。本技術に係る組成物が含有する「バインダー樹脂」とは、本技術に係る組成物が含む成分を該組成物内で好適に分散させ得る高分子化合物である。また、膜強度を向上させ、耐熱性や機械強度を向上させるために有効でありうる。

[0125] 本技術に係る組成物がバインダー樹脂を含むことで、ラジカル重合性有機モノマーの重合反応の進行に伴って生じる濃度勾配を維持できるため、本技術に係る組成物に干渉光を照射する等の方法により、干渉縞を好適に記録することができる。これにより、3次元の映像情報等を好適に記録できるため、ホログラム等の用途等に好適に使用し得る。

[0126] また、本技術に係る組成物がバインダー樹脂を含むことで、組成物としての粘性を確保できるため、本技術に係る組成物を含む層を有する積層フィルムを押し出し成型や塗布等の方法により好適に製造することができる。

[0127] 本技術に係る組成物が含有し得るバインダー樹脂は、組成物が含む成分を該組成物内で好適に分散させ得る低 T_g (ガラス転移点: glass transition point) の高分子化合物であれば、特に制限されるものではない。

[0128] バインダー樹脂は、例えば、ポリ酢酸ビニルまたはその加水分解物等の酢

酸ビニル系樹脂、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等のアクリル系樹脂、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、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、シリコンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、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またはその誘導体、ポリ－N－ビニルピロリドンまたはその誘導体、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、塩化ビニルおよび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からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。さらに、バインダー樹脂は、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含んでもよい。

[0129] バインダー樹脂は、オリゴマータイプの硬化性樹脂を含んでもよい。例えば、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を含んでもよい。フェノール化合物は、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ノボラック、オー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からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0130] 上記のバインダー樹脂として使用し得る高分子化合物は、本技術に係る組成物の成分に合わせて、当該成分が好適に分散でき得る範囲となるようにTgの範囲を調整し得る。

[0131] 本技術に係る組成物が含有し得るバインダー樹脂の含有量は、特に制限されるものではないが、組成物100質量%に対し、例えば、1質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上、特に好ましくは15質量%以上含有することで、組成物が含む成分を該組成物内で好適に分散させ得る。

[0132] 本技術に係る組成物が含有し得るバインダー樹脂の含有量の上限は特に制

限されるものではなく、組成物の成分に応じて任意の範囲に調整することができる。

[0133] <多価アルコール>

本技術に係る組成物は、さらに多価アルコールを含んでいてもよい。多価アルコールは、増感色素の発色を安定させる発色安定剤としての機能を有する。多価アルコールは、常温常圧で液体の状態の多価アルコールを含むことが好ましい。多価アルコールが常温常圧で液体の状態の多価アルコールを含むことで、組成物中での増感色素の分散性を向上させることができる。また、ホログラム記録時における物質移動の阻害を抑制することができる。本明細書において、常温常圧とは、25℃、1気圧のことをいう。

[0134] 多価アルコールの価数（多価アルコール分子中のヒドロキシ基の個数）の下限値は、2価以上である。多価アルコールの価数が2価以上であると、多価アルコールの揮発性が低くなるため、感光性組成物により感光層が形成された場合、当該感光層に多価アルコールを残留させることができる。

[0135] 多価アルコールの価数（多価アルコール分子中のヒドロキシ基の個数）の上限値は特に限定されるものではなく、例えば6価以下、7価以下または8価以下である。

[0136] 多価アルコールの総炭素数の下限値は特に限定されるものではなく、例えば、2以上、3以上、4以上、5以上または6以上である。多価アルコールの総炭素数の上限値は特に限定されるものではなく、例えば、18以下、16以下、14以下、12以下または10以下である。

[0137] 2価アルコールは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール

ール、2-メチル-2,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール、2-エチル-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、1,2-デカンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールおよび2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0138] 3価アルコールは、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパンおよびトリメチロールエタン、トリエチロールエタン等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0139] 4価アルコールは、例えば、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびD-トレイトール等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0140] 5価アルコールは、例えば、L-アラビニトール、リビトール、キシリトールおよびL-ラムニトール等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0141] 6価アルコールは、例えば、D-グルシトール、D-マンニトールおよびガラクトール等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0142] 7価アルコールは、例えば、ペンタグリセリンおよびヘプチトール等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0143] 8価アルコールは、例えば、スクロース、トレハロース、マルトース、ゲンチオビオース、ラクトースおよびメリビオース等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0144] <無機微粒子>

本技術に係る組成物は、さらに無機微粒子を含んでもよい。無機微粒子は、例えば、金属酸化物微粒子を含む。金属酸化物微粒子は、酸化チタン (TiO_x) 微粒子および酸化ジルコニウム (ZrO_x) 微粒子からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。感光性組成物は、1種の無機微粒子を含

んでいてもよいし、2種以上の無機微粒子を含んでもよい。具体的には例えば、感光性組成物は、酸化チタン微粒子と酸化ジルコニウム微粒子との両方を含んでもよい。

[0145] <連鎖移動剤>

本技術に係る組成物は、さらに連鎖移動剤を含んでいてもよい。連鎖移動剤は、重合反応の成長末端からラジカルを引き抜き、成長を停止させるとともに、新たな重合反応開始種となり、ラジカル重合性モノマーに付加して新たなポリマーの成長を開始させうる。本技術に係る組成物が連鎖移動剤を含むことで、ラジカル重合の連鎖移動の頻度が増加することにより、ラジカル重合性モノマーの反応率が増加し、光に対する感度を向上させることができる。また、ラジカル重合性モノマーの反応率が増加し、反応寄与成分が増加することで、ラジカル重合性モノマーの重合度を調整することが可能である。

[0146] 連鎖移動剤は、例えば、 α -メチルスチレンダイマー、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、tert-ブチルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、イソプロピルベンゼン、エチルベンゼン、クロロホルム、メチルエチルケトン、プロピレンおよび塩化ビニル等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0147] <重合禁止剤>

本技術に係る組成物は、さらに重合禁止剤を含んでいてもよい。重合禁止剤は、重合性化合物等が光や熱等により不必要な重合を起こすことを抑制するために有効でありうる。重合禁止剤は、例えば、キノン系化合物（例えばヒドロキノン）、ヒンダードフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール化合物およびチアジン系化合物（例えばフェノチアジン）等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0148] <UV増感色素>

本技術に係る組成物は、さらにUV増感色素を含んでいてもよい。UV増感色素は、UV光を吸収し、組成物の硬化速度や硬化物特性等を向上させるた

めに有効であり、後述するUV露光時等に組成物中にモノマーとして残存する重合性モノマーやラジカル重合性有機モノマーの重合反応を促進しうる。UV増感色素は、例えば、アントラセン系化合物等を含む。

[0149] <溶媒>

本技術に係る組成物は、溶媒を含んでいてもよい。溶媒は、粘度調整や製膜性等を向上させるために有効でありうる。溶媒は、例えば、アセトン、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、塩化メチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノールおよびエタノール等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0150] <その他の成分>

本技術に係る組成物は、所望の諸物性を著しく損なわない限り、必要に応じて、上述したもの以外にその他の成分を含有していてもよい。これらは1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていても良い。

[0151] <2 第2の実施形態>

[積層フィルム]

本技術に係る積層フィルムは、本技術に係る組成物を含む層を1層以上含む。本技術に係る組成物を積層フィルムの層として用いることにより、例えば、必要な時に効率的に使用等ができる。

[0152] ここで、本明細書において、「フィルム」とは、任意の厚みを有する膜状に成型した成型体をいい、いわゆるシートも含む。

[0153] <基板層>

本技術に係る積層フィルムは、基板層と、樹脂層と、剥離層とを、この順に備え、当該樹脂層が本技術に係る組成物を含んでいてもよい。

[0154] 当該形態に係る積層フィルムが備える「基板層」は、当該積層フィルムの使用用途に応じて積層フィルム全体の強度を担保し得る層であり、当該基板層の一方又は両方の面に本技術に係る組成物を含む樹脂層等の各種の機能を備えた層を積層することで用途に応じた機能を有する積層フィルムを製造す

ることができる。また、基板層は各種の機能を備えた層を保護する保護層としても機能し得る。

[0155] 本技術に係る積層フィルムにおいて、基板層を形成する材料は積層フィルムの使用用途に応じて積層フィルム全体の強度を担保し得る材料であれば特に制限されるものではないが、例えば、干渉縞等を記録する観点からは光の透過性の高い材料であって、酸素透過性の低い材料を用いることが好ましい。ここで酸素透過性の低い材料とは、例えば、 23°C 、 $0\% \text{RH}$ の環境において測定された酸素透過度が、 $0.1 \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})^{-1}$ より大きく $10000 \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})^{-1}$ 以下である材料が想定される。このような材料の例としては、例えば、シクロオレフィンポリマー（COP）等のシクロオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂およびセルロース系樹脂等の高分子化合物を好適に使用し得る。当該基板層は単独の化合物からなる層であってもよく、複数の化合物を含む組成物からなる層であっても良い。

[0156] 基材層が2種以上の化合物を含む場合、2種以上の化合物が混合されていてもよいし、2種以上の化合物が共重合されていてもよいし、2種以上の化合物が積層されて積層膜を構成していてもよい。

[0157] 前述のシクロオレフィン系樹脂は、例えば、ノルボルネン系重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、および環状共役ジエン重合体等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。これらの中でも、ノルボルネン系重合体を含むことが好ましい。ノルボルネン系重合体は、例えば、ノルボルネン系単量体の開環重合体、およびノルボルネン系単量体とエチレン等の α -オレフィンを共重合したノルボルネン系共重合体等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。ポリカーボネート系樹脂は、例えば、脂肪族ポリカーボネート系樹脂、および芳香族ポリカーボネート系樹脂等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。ポリエステル系樹脂は、例えば、ポリエチレンテレフタレート系樹脂等を含む。セルロース系樹脂は、例えば、アセチルセルロース系樹脂を含む。アセチルセルロース系樹脂は、トリアセチルセルロース

(TAC)、およびジアセチルセルロース等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。

[0158] 本技術に係る積層フィルムにおいて、基板層の厚みは積層フィルムの使用用途に応じた任意の厚みを適宜選択することができるが、ホログラム記録媒体10の透明性と剛性の観点から、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上である。基板層の厚みの上限は特に制限されないが、例えば、 $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $70\mu\text{m}$ 以下の範囲で好適に調整できる。

[0159] 基材層は、必要に応じてコート処理層を備えていてもよい。コート処理層は、基材層が有する第1の面および第2の面の両方に設けられていてもよいし、いずれか一方の面に設けられていてもよい。コート処理層は、例えば、紫外線硬化樹脂を含む。コート処理層は、必要に応じて、微粒子等の添加剤を含んでもよい。

[0160] <剥離層>

本技術に係る積層フィルムが備える「剥離層」は、当該積層フィルムにおいて、本技術に係る組成物を含む樹脂層の基板層がある面とは反対側の面側に設けられ、当該樹脂層を部材の表面に貼合する際に該積層フィルムの樹脂層を含む部分から剥離させて分離させる層である。なお、剥離層は、剥離前においては当該積層フィルムが備える樹脂層等の各種の機能を備えた層を保護する保護層としても機能し得る。

[0161] 本技術に係る積層フィルムにおいて、剥離層を形成する材料は当該樹脂層を部材の表面に貼合する際に該積層フィルム中の所定の界面から剥離できる材料であれば、特に制限されるものではないが、干渉縞を記録するための組成物を含む樹脂層を保護するという観点からは、例えば、前述の条件を満たすような酸素透過度の材料を用いることが好ましい。このような材料の例としては、例えば、シクロオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂等を好適に使用し得る。当該剥離層は単独の化合物からなる

層であってもよく、複数の化合物を含む組成物からなる層であっても良い。

[0162] 本技術に係る積層フィルムにおいて、剥離層の厚みは積層フィルムの使用用途に応じた任意の厚みを適宜選択することができる。

[0163] <樹脂層>

本技術に係る積層フィルムが備える「樹脂層」は、本技術に係る組成物を含む層である。

[0164] 本技術に係る積層フィルムにおいて、樹脂層の厚みは積層フィルムの使用用途に応じた任意の厚みを適宜選択することができるが、回折効率と光に対する感度の観点から、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上である。樹脂層の厚みの上限は特に制限されないが、例えば、 $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下の範囲で好適に調整できる。

[0165] 本技術に係る積層フィルムにおいて樹脂層は、例えば、調製された本技術に係る組成物を基材層上に塗布し、その後乾燥して樹脂層を形成することもできる。塗布法としては、例えば、スピンコーター、グラビアコーター、スロットダイ、コンマコーターまたはバーコーター等を用いることができる。

[0166] <接着層>

本技術に係る積層フィルムは、さらに接着層を備えていてもよい。ここで、「接着層」は積層フィルムが備える任意の2つの層の間（界面等）に存在し、当該2つの層を接着する層である。

[0167] 本技術の掛かる積層フィルムにおいて、当該接着層の位置は限定されるものではなく、任意の2つの層の間に設けることで、当該2つの層の接着強度を強化することができる。また、例えば、樹脂層と剥離層との界面に接着層を設けることで、剥離層と接着層の界面において剥離層を剥離して積層フィルムから分離した後に、露出した接着層により任意の部材の表面に好適に貼合し得る。

[0168] 本技術に係る積層フィルムにおいて、接着層を形成する材料は接着強度を強化する対象となる2つの層を構成する材料の特性や接着の対象となる部材表面を構成する材料の特性に合わせ、各材料を好適に接着し得る材料を選択

することができる。当該接着層は単独の化合物からなる層であってもよく、複数の化合物を含む組成物からなる層であっても良い。

[0169] 本技術に係る積層フィルムにおいて、接着層の厚みは接着強度を強化する対象となる２つの層を構成する材料の特性に合わせた任意の厚みを適宜選択することができる。

[0170] ＜その他の層＞

本技術に係る積層フィルムは、所望の諸物性を著しく損なわない限り、必要に応じて、上述した層以外にその他の層を備えていてもよい。

[0171] 以下、図面を用いて本技術に係る積層フィルム等の具体的な実施形態を説明する。なお、以下に示す実施形態は本技術の実施形態の一例であり、本技術は、これらの実施形態の内容に、何ら限定されて解釈されるものではない。

[0172] 図３は、本技術に係る積層フィルムの一例を示す図であり、積層フィルム１０は基板層１１の一方の面に設けた樹脂層１２と、樹脂層１２の基板層１１と接する面と反対側の面に設けた剥離層１３とを備える。

[0173] 本実施形態の積層フィルムにおいては、樹脂層１２を任意の部材の表面に貼合する際には樹脂層１２と剥離層１３との界面において、剥離層１３が積層フィルム１０の樹脂層１２を含む部分から剥離して分離する。

[0174] 図４は、本技術に係る積層フィルムの変形例を示す図であり、図３に示す積層フィルムの樹脂層１２と剥離層１３との界面に接着層１４を設けた形態である。

[0175] 本実施形態の積層フィルムにおいては、樹脂層１２を任意の部材の表面に貼合する際には接着層１４と剥離層１３との界面において、剥離層１３が積層フィルム１０の樹脂層１２を含む部分から剥離して分離する。これにより、露出した接着層１４により樹脂層１４を含む積層フィルム１０を任意の部材の表面に好適に貼合し得る。

[0176] ＜３ 第３の実施形態＞

[ホログラム記録媒体]

図5は、第3の実施形態に係る光学部材20の構成の一例を示す断面図である。ホログラム記録媒体である光学部材20は、体積型ホログラム記録媒体であり、部材本体21と、樹脂層12とを備える。

[0177] (部材本体)

部材本体21は、樹脂層12を支持するためのものである。部材本体21は、樹脂層12を保護するための保護層としての機能も有している。部材本体21は、可視光に対して透明性を有する。部材本体21は、フィルムであってもよいし、剛性を有する基板であってもよい。剛性を有する基板を形成する材料としては、例えば、ガラス等の材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0178] 部材本体21は、例えば、高分子材料等の化合物を含む組成物によって形成される。高分子材料は、例えば、シクロオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂およびセルロース系樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。部材本体21が2種以上の樹脂を含む場合、2種以上の樹脂が混合されていてもよいし、2種以上の樹脂が共重合されていてもよいし、2種以上の樹脂が積層されて積層膜を構成していてもよい。

[0179] シクロオレフィン系樹脂は、例えば、ノルボルネン系重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、および環状共役ジエン重合体等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。これらの中でも、ノルボルネン系重合体を含むことが好ましい。ノルボルネン系重合体は、例えば、ノルボルネン系単量体の開環重合体、およびノルボルネン系単量体とエチレン等の α -オレフィンを共重合したノルボルネン系共重合体等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。ポリカーボネート系樹脂は、例えば、脂肪族ポリカーボネート系樹脂、および芳香族ポリカーボネート系樹脂等からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む。ポリエステル系樹脂は、例えば、ポリエチレンテレフタレート系樹脂等を含む。セルロース系樹脂は、例えば、アセチルセルロース系樹脂を含む。アセチルセルロース系樹脂は、トリアセチルセルロース(TAC)、およびジアセチルセルロース等からなる群より選ばれた少なくとも1

種を含む。

[0180] 部材本体 21 の厚さは、当業者により適宜設定されてよいが、光学部材 20 の透明性と剛性の観点から、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上 $70\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0181] 部材本体 21 は、必要に応じてコート処理層を備えていてもよい。コート処理層は、部材本体 21 が有する第 1 の面および第 2 の面の両方に設けられていてもよいし、いずれか一方の面に設けられていてもよい。コート処理層は、例えば、紫外線硬化樹脂を含む。コート処理層は、必要に応じて、微粒子等の添加剤を含んでもよい。

[0182] (樹脂層)

樹脂層 12 は、第 1 の実施形態に係る組成物を含む。

[0183] 樹脂層 12 の厚さは、当業者により適宜設定されてよいが、回折効率と光に対する感度の観点から、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0184] [光学部材の製造方法]

以下、第 3 の実施形態に係る光学部材 20 の製造方法の一例について説明する。

[0185] (組成物の調製)

まず、第 1 の実施形態と同様にして、組成物を調製する。

[0186] (樹脂層の形成工程)

次に、調製された組成物を部材本体 21 上に塗布し、その後乾燥して樹脂層 12 を形成する。塗布法としては、例えば、スピンコーター、グラビアコーター、コンマコーターまたはバーコーター等を用いることができる。以上により、目的とする光学部材 20 を得ることができる。

[0187] [変形例]

光学部材 20 は、図 3 に示すような積層フィルムの形態と同様に、剥離層 13 をさらに備えていてもよい。剥離層 13 は、樹脂層 12 の両面のうち、

部材本体 2 1 とは反対外の面に設けられている。剥離層 1 3 は、樹脂層 1 2 から剥離可能に構成されている。剥離層 1 3 は、フィルムであってもよいし、剛性を有する基板であってもよいが、部材本体 2 1 の酸素透過度を大きくする観点からすると、フィルムであることが好ましい。

[0188] 図 6 は、図 5 に示す部材において、部材本体 1 2 から樹脂層を剥離させる例を示す図である。当該形態においては、樹脂層 1 2 と部材本体 2 1 との界面において剥離が進行する。

[0189] 干渉縞等を記録する露光によりホログラム等を作成した後に、部材本体 2 1 からホログラムである樹脂層 1 2 を剥離させることで、フィルムの形態として使用することもできる。さらには、その後、当該フィルムを任意の形状に切り出して使用することもできる。

[0190] また、本技術に係る部材の部材本体として平面形状の部材を用いて干渉縞等を記録する露光によりホログラム等を作成した後に、部材本体から剥離させた樹脂層を曲面形状の部材に転写することもできる。

[0191] 第 3 の実施形態に係る光学部材 2 0 は例えば、下記の方法に製造することができる。

[0192] 図 7 は、本技術に係る積層フィルムを用いて本技術に係る部材を製造する方法における剥離工程である。積層フィルム 1 0 の樹脂層 1 2 と剥離層 1 3 との界面での剥離により、剥離層 1 3 を分離する。

[0193] 図 8 は、本技術に係る積層フィルムを用いて本技術に係る部材を製造する方法における 貼合工程である。部材本体 2 1 の表面に前述の剥離層 1 3 を分離した積層フィルム 1 0 を貼合する。この際、ローラーや貼合装置等の接着補助器具を用いることにより、部材本体 2 1 と樹脂層 1 2 との接着面に空気等による泡や皺が発生することを抑制できる。

[0194] この際に用いる接着補助器具は特に制限されないが、例えば、ハンドローラー（三共株式会社製 H A L - T E C (H A L 3 2 0) ）等の任意の貼合装置を好適に用いることができる。

[0195] < 4 第 4 の実施形態 >

〔ホログラム光学素子の構成〕

第４の実施形態に係るホログラム光学素子に係る光学部材は、体積型ホログラム光学素子であり、光学部材２０に対して露光を行うことで得られる。ホログラム光学素子は、露光された樹脂層１２、すなわちホログラム層を備える。露光された樹脂層１２に含まれる重合性化合物は、重合されている。露光された樹脂層１２は、例えば、上述した一般式（１）で表される化合物由来の構成単位を含むポリマーおよび／またはオリゴマーと、重合開始剤が外部エネルギーの照射により活性種を発生して構造変化したものとを含んでもよい。

[0196] 干渉縞等を記録する露光を行った後の本技術に係る部材は、少なくとも一部の表面に樹脂層を備え、前記樹脂層は光の吸収波長が可逆的に変化する増感色素又は当該増感色素の誘導体と、重合性モノマーの重合体と、吸収波長維持剤とを含む。

[0197] 図９は、本技術に係る積層フィルムを用いて本技術に係る部材を製造する方法における干渉露光工程である。

[0198] 〔ホログラム記録用光学系〕

図１２は、光学部材２０の露光に用いられるホログラム記録用光学系の構成の一例を示す概略図である。ホログラム記録用光学系は、半導体励起固体レーザー３１Ａと、半導体励起固体レーザー３１Ｂと、半導体励起固体レーザー３１Ｃと、電子シャッター３２Ａ、３２Ｂ、３２Ｃと、１／２波長板３３Ａ、３３Ｂ、３３Ｃと、対物レンズ３４Ａ、３４Ｂ、３４Ｃと、ビームエキスパンダー３５Ａ、３５Ｂ、３５Ｃと、ミラー３６と、ダイクロイックミラー３７と、ダイクロイックミラー３８と、光彩絞り３９と、ビームスプリッター４０と、ミラー４１と、ミラー４２とを備える。

[0199] 半導体励起固体レーザー３１Ａは、ピーク波長６６０ｎｍの赤色レーザー光を出射する。半導体励起固体レーザー３１Ａから出射された赤色レーザー光は、電子シャッター３２Ａ、１／２波長板３３Ａ、対物レンズ３４Ａおよびビームエキスパンダー３５Ａを介してミラー３６に入射する。ミラー３６

により反射された赤色レーザー光は、ダイクロイックミラー37、ダイクロイックミラー38および光彩絞り39を介してビームスプリッター40に入射する。

[0200] 半導体励起固体レーザー31Bは、ピーク波長532nmの緑色レーザー光を出射する。半導体励起固体レーザー31Bから出射された緑色レーザー光は、電子シャッター32B、1/2波長板33B、対物レンズ34Bおよびビームエキスパンダー35Bを介してダイクロイックミラー37に入射する。ダイクロイックミラー37は、緑色レーザー光を反射するのに対して、赤色レーザー光を透過する。ダイクロイックミラー37により反射された緑色レーザー光は、ダイクロイックミラー38および光彩絞り39を介してビームスプリッター40に入射する。

[0201] 半導体励起固体レーザー31Cは、ピーク波長460nmの青色レーザー光を出射する。半導体励起固体レーザー31Cから出射された青色レーザー光は、電子シャッター32C、1/2波長板33C、対物レンズ34Cおよびビームエキスパンダー35Cを介してダイクロイックミラー38に入射する。ダイクロイックミラー38は、青色レーザー光を反射するのに対して、赤色レーザー光および緑色レーザー光を透過する。ダイクロイックミラー38により反射された青色レーザー光は、光彩絞り39を介してビームスプリッター40に入射する。

[0202] ビームスプリッター40に入射した各色レーザー光は、第1の光束44と第2の光束45により分離される。分離された第1の光束44、第2の光束45はそれぞれ、ミラー41、ミラー42により反射され、光学部材20に照射される。

[0203] 部材20に対し、干渉光を照射する。これにより、本技術に係る組成物を含む樹脂層12においては光の照射量に応じて、増感色素が吸収した光のエネルギーが重合開始剤やラジカル重合性有機モノマー等の反応物質に伝達され、ラジカル重合性有機モノマーの重合反応が進む。一方で光の照射量の少ない領域においては重合反応が進まないため、ラジカル重合性有機モノマー

の重合体の濃度勾配が生じ、樹脂層 1 2 の内部において相分離構造を形成する。

[0204] 相分離構造の形成によって、樹脂層 1 2 内において分離した相間の屈折率差が大きくなり屈折率変調度 Δn が向上する。

[0205] なお、干渉光を照射する際の二光束露光の条件は、ホログラム光学素子の用途や目的等に応じて当業者により適宜設定されてよい。例えば、ホログラム記録媒体上での片光束の光強度を 0.1 mW/cm^2 以上 100 mW/cm^2 以下とし、1 秒以上 1000 秒以下の間の露光の条件を適宜、調整できる。また、二光束のなす角度が 0.1 度以上 179.9 度以下となるようにして干渉露光を行うことができる。

[0206] 図 10 は、本技術に係る積層フィルムを用いて本技術に係る部材を製造する方法における UV 露光工程である。

[0207] 当該工程では、前記の干渉露光を行った部材 20 全体に対して UV を照射する。UV の照射により、重合開始剤が励起され、重合性モノマーの重合反応が進む。当該重合反応が進むことにより、樹脂層 1 2 の内部において形成された相分離構造が固定され、前記の干渉光によって生じた干渉縞を好適に記録することができる。

[0208] 図 11 は、本技術に係る積層フィルムを用いて本技術に係る部材を製造する方法における加熱工程である。

[0209] 当該工程では、前記の UV 露光を行った部材 20 全体を加熱することにより、未反応のラジカル重合性有機モノマーや重合性モノマーの重合反応を促すことにより、ラジカル重合性有機モノマーや重合性モノマーが樹脂層 1 2 の内部で拡散される。結果として、既存の相分離構造を核とした重合反応により更なる相分離が進むことで、相間の屈折率差が更に大きくなり屈折率変調度 Δn が向上する。

[0210] <5 第 5 の実施形態>

[光学装置および光学部品]

上記の方法等により得られた本技術に係る部材を用いたホログラムは、光

学装置および光学部品等として好適に使用し得る。当該光学装置および光学部品としては、例えば、アイウエア、ホログラフィックスクリーン、透明ディスプレイ、ヘッドマウントディスプレイ、ヘッドアップディスプレイ等の画像表示装置、撮像装置、撮像素子、カラーフィルター、回折レンズ、導光板、分光素子、ホログラムシート、光ディスクおよび光磁気ディスク等の情報記録媒体、光ピックアップ装置、偏光顕微鏡またはセンサー等を例示することができる。

[0211] 本技術に係る本技術に係る部材を用いたホログラムを用いた光学装置および光学部品は、優れた回折特性および透明性を実現し得る。そのため、光学特性および光学的安定性の高い光学装置および光学部品を実現することができる。さらに、本開示をディスプレイに用いた場合には、高いシースルー性を有するディスプレイとすることができる。

[0212] <6 第6の実施形態>

[ホログラム回折格子の形成方法]

本実施形態は、増感色素、重合性モノマー、吸収波長維持剤、前述した一般式(1)で表される化合物を含むラジカル重合性有機モノマー、バインダー樹脂および重合開始剤を含む樹脂層12を含む光学部材20を、空間的に振幅の強弱を変調させた電磁線によって樹脂層12を選択的に反応させ、好適に干渉縞を記録できる、ホログラム回折格子の形成方法を提供する。当該ホログラム回折格子の形成方法は、上記第4の実施形態において説明した干渉露光である。そのため、当該ホログラム回折格子の形成方法に関する説明は省略する。当該ホログラム回折格子の形成方法によれば、上記第4の実施形態で説明したとおりの効果が奏される。ここで、「電磁線」とは、電場と磁場の変化を伝搬する波であって、電波、赤外線、可視光線、紫外線、X線等を含む。

[0213] <7 第7の実施形態>

本技術に係る組成物は接着剤又は封止剤としても好適に用いることができる。

[0214] [接着方法・封止方法]

[0215] 本技術に係る組成物は、含有する増感色素による光増感により重合性モノマーの重合反応を起こすことができるため、用いる増感色素と重合性モノマーとの組み合わせにより、長波長の光を用いて該組成物を硬化させ得る。

[0216] これにより、例えばUVのような短波長の光が到達できない深部まで硬化させるような使用が可能となる。

[0217] さらに、本技術に係る組成物は、前述の光の照射によって、図15に示すような反応により増感色素と重合性モノマーとが反応し、増感色素の吸収波長が固定され反応した部分の色を消色することができる。これにより、本技術に係る組成物を接着剤又は封止剤として用いる場合には塗布位置の妥当性やはみ出しの有無を目視で確認できる一方で硬化後の消色により塗布位置を目立たなくすることができる。

[0218] また、本技術に係る組成物は吸収波長維持剤を含有するため、光を照射するまでは、増感色素の平衡状態が酸化又は還元 of のいずれか一方に片寄ることによって光の吸収波長が固定されることを抑制でき、組成物の保存性が向上し得る。

[0219] 本技術に係る組成物を用いた接着剤又は封止剤においては、使用時に該組成物に重合開始剤を混合させてもよい。使用時に本技術に係る組成物と重合開始剤の2材を混合することで組成物の保存性を更に向上させ得る。

[0220] 本技術に係る組成物を封止剤として用いる場合における封止の対象物は特に制限されるものではないが、例えば、LED (Light Emitting Diode) 等が挙げられる。

[0221] <8 分析方法>

[吸光度維持剤およびそれに由来する物質等、また重合性モノマーおよびそれに由来する物質の分析方法]

光学部材20またはホログラム光学素子に含まれる吸収波長維持剤およびそれに由来する物質を分析する方法としては、例えば以下の分析方法1が挙げられるが、これらの方法に限定されない。

[0222] <分析方法 1>

分析方法：GC-MS（ガスクロマトグラフィー質量分析法）

分析のターゲット物質：吸光波長維持剤、およびそれらに由来する分解物又は反応物。 測定試料：光学部材 20 から樹脂層 12、またはホログラム光学素子から露光後の樹脂層 12 を採取したもの。なお、これらの層の採取方法の詳細は、後述する。

[0223] ガスクロマトグラフィー（GC）および質量分析（MS）の測定条件の詳細は以下のとおりである。

[0224] 分析条件は以下のとおりである。

装置：GC（Agilent technologies 製 7890A）／MS（Agilent technologies 製 5975C inert）

カラム：DB-5 MS 0.25mmID×30m（膜厚 0.25μm）

オープン温度：40℃（5min）－20℃／min－320℃（10min）

注入口温度：280℃

キャリアガス：He（定流量モード，1.0ml／min）

注入方法：スプリットレス

インターフェース温度：280℃

イオン化室温度：250℃

EM電圧：2500eV

測定質量範囲：m/z 29－800

注入量：1μL

実施例

[0225] 以下、実施例を用いて本技術を更に具体的に説明する。なお、本技術は、以下に示す実施例の内容に、何ら限定されるものではない。

[0226] <積層フィルムの原料>

（増感色素）

MB：メチレンブルー（東京化成工業製）

BCp-1 : (2E, 5E)-2, 5-Bis [4-(diethylamino) phenyl] methylene] cyclopentanone (ACROS ORGANICS製)

(重合性モノマー)

EX212L : 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) OXT221 : ジ [1-エチル (3-オキセタニル)] メチルエーテル (東亜合成製) EX121 : 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル (ナガセケムテックス製)

(吸収波長維持剤／還元防止剤)

NBS : m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム (明成化学工業製／製品名レディスティックソルト)

(重合開始剤)

CPI-210S : トリアリールスルホニウム塩タイプ光酸発生剤 (サンアプロ株式会社製)

P3B : テトラブチルアンモニウム＝ブチルトリフェニルボラト (昭和電工製)

(ラジカル重合性有機モノマー)

化合物6-3

化合物11-13

(バインダー樹脂)

UW-04FS : ポリ酢酸ビニル (ワッカー製)

(連鎖移動剤)

2-MBT : 2-メルカプトベンゾチアゾール (東京化成工業製)

(重合禁止剤)

PT : フェノチアジン (富士フイルム和光純薬製)

(UV増感色素)

UVS1331 : 9, 10ジブトキシアントラセン (川崎化成工業製)

(多価アルコール)

・PG：東京化成工業製プロピレングリコール（1,2-プロパンジオール）
（溶媒）

メチルエチルケトン（関東化学製）

エタノール（関東化学製）

[0227] ＜ホログラム記録媒体（部材）の作製＞

上記の原料を表1に記載の割合で秤量し、それらを常温で溶媒中に混合し、組成物を調製した。

[0228] 上記溶媒としては、メチルエチルケトン（関東化学株式会社製）とエタノール（関東化学株式会社製）をそれぞれ80、20の重量割合で事前に混合したものを用いた。

[0229] 上記の調整された組成物を、厚さ50 μ mのシクロオレフィン系樹脂の基板層の上にバーコーターで乾燥膜厚が5 μ mになるように塗布した。

[0230] 次いで、1.0mm厚のガラス基板上に、前記組成物から構成される樹脂層の前記基板層と接する面とは反対側の面を圧着して、ホログラム記録媒体（部材）を作製した。

[0231] ＜ホログラム記録媒体（部材）の保管評価＞

上記で作製したホログラム記録媒体（部材）を表1に示す期間、2重の黒袋に入れ遮光保管した。保管前後の吸光度スペクトルを下記に示す手法により測定し評価した。一度黒袋から取り出すと観光の恐れがあるため、保管後のサンプルは作製直後に測定に用いたサンプルではなく、同日同条件で作製した別のサンプルを用いて評価した。

[0232] （吸光度の測定）

透過率スペクトルを、光源として浜松ホトニクス株式会社製のスポット光源を、分光器としてオーシャンインサイト社製の小型ファイバ光学分光器（USB-4000）を用いて、400nm以上700nm以下の範囲における透過率を測定することによって算出した。算出した透過率スペクトルを用いて、波長660nmの吸光度を求めた。その結果を表1に示す。

[0233] （吸光度保持率の計算）

ホログラム記録媒体（部材）の作製直後のサンプルと任意の時間遮光保管後のサンプルの吸光度保持率を下記式に従い算出し評価した。

[0234] [数1]

$$\text{保持率} = \frac{\text{保管後の回折効率}}{\text{作製直後の回折効率}} \times 100$$

[0235] （一か月保管後吸光度保持率の計算）

保管期間を等しくし比較するため、吸光度保持率が保管期間に依存して線形に減少すると仮定し、図17に示すグラフの一次関数を下記式とした。その後、上記で作製したホログラム記録媒体（部材）の作製直後のサンプルと一か月保管後のサンプルの吸光度保持率を下記式に従い算出し評価した。その結果を表1に示す。

[0236] [数2]

$$\text{保持率 (1 month)} = 744 \frac{A - 1}{T} + 1$$

A: 任意の保管期間における吸光度保持率

T: 任意の保管期間

[0237] 図1は、実施例1に係る組成物の透過率スペクトルの経時変化を示すデータである。前述の当該組成物から構成される樹脂層を備えるホログラム記録媒体（部材）について、作製直後のサンプル、70時間経過後のサンプル、及び336時間経過後のサンプルについて、前述の方法により透過率スペク

トルを測定した。

[0238] 結果、実施例 1 に係る組成物においては、吸収波長維持剤を含有することで、時間の経過による透過率スペクトルの波形の変化が小さいため、増感色素の平衡状態が酸化又は還元 of のいずれか一方に片寄ることで光の吸収波長が固定されることを抑制でき、組成物の保存性が向上していることが確認できる。

[0239] 図 2 は、吸収波長維持剤の添加量による本技術に係る組成物の保存安定性への影響を示すデータである。吸収波長維持剤として還元防止剤である *m*-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを用い、その含有量を 0 質量%、0.2 質量%、0.5 質量%、及び 2.5 質量%とし、その他の成分は実施例 1 の組成として調整した組成物を作製した。

[0240] 上記で調整した組成物を用いて、それぞれの組成物から構成される樹脂層を備えるホログラム記録媒体（部材）を前述の方法により作製し、時間の経過に伴う波長 365 nm における UV 増感色素（9, 10ジブトキシアントラセン）の吸光度に対する波長 660 nm における増感色素（メチレンブルー）の吸光度の比の変化を図 2 のグラフに示した。

[0241] 結果、還元防止剤である *m*-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを含有することで吸光度の経時変化を抑えることができることが確認できる。特に、*m*-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを 0.5 質量%以上含有することで、吸光度の経時変化を効果的に抑えることができ、組成物の保存性が向上していることが確認できる。

[0242] <ホログラムの形成>

提示した実施例及び比較例に係るそれぞれのフィルム作製当日のホログラム記録媒体（部材）について、保管評価を行う前においては、下記に示す方法によりホログラム形成が可能であることと、かつ前記の組成物から構成される樹脂層が目視で透明であることを確認した。

[0243] さらに、前述の条件にて一か月保管した後の提示した実施例及び比較例に係るそれぞれのホログラム記録媒体（部材）について、提示した比較例を除

き、ホログラム形成が可能であることを確認した。

[0244] 実施例及び比較例に係るそれぞれのホログラム記録媒体（部材）に対して、可視光領域の波長がそれぞれ460nm、532nm、660nmである3種類の半導体レーザーを用いてすべて同時に二光束露光を行い、含有するラジカル重合性有機モノマーを組成物中で拡散・硬化させた。その後、UV（紫外線）を全面に照射することで未硬化のラジカル重合性有機モノマーおよび重合性モノマーを硬化させ、屈折率分布をホログラム記録媒体（部材）に固定させた。

[0245] ホログラム記録媒体（部材）へのUV照射後、40℃以上280℃以下で1分以上の加熱処理を施すことで残存するラジカル重合性有機モノマー及び重合性モノマーを、さらに組成物中で拡散・硬化させた。

[0246] なお、二光束露光の条件は、すべての種類のレーザー光を総合した光強度を35W/cm²とし、30秒間の露光を行った。また、二光束のなす角度は16度となるように調整した。

[0247] <ガラス基板からの剥離性>

実施例に係るそれぞれのホログラム記録媒体（部材）について、ガラス基板と本技術に係る組成物から構成される樹脂層との界面において、当該樹脂層を剥離させた際の当該樹脂層の剥離面を下記基準で評価した。結果を表1に示す。

[0248] [評価基準]

- A. 樹脂層表面に凹凸が観られず、ホログラムとして使用し得るもの
- B. 部分的に剥離可能だが一部ガラス基板に残存するもの
- C. すべてのホログラムフィルムがガラス基板に残存するもの

[0249]

[表1]

【化合物種別】	【詳細】	比較例1 NBS無	実施例1 NBS	実施例2 NBS	実施例3 NBS	実施例4 NBS
		EX212L	EX212L	EX212L + EX121	EX212L + EX121	OXT221 + EX121
重合性モノマー (可塑剤)	EX212L	21.35	21.25	10.62	2.81	-
	EX121	-	-	10.62	18.29	18.29
	OXT221	-	-	-	-	2.81
ラジカル重合性 有機モノマー	化合物6-3	28.05	27.91	27.91	27.97	27.97
	化合物11-13	15.34	15.26	15.26	15.29	15.29
バインダー樹脂 (マトリクス)	UW-04FS	18.81	18.72	18.72	18.76	18.76
増感色素	MB・3H2O	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53
	BCp-1	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
重合開始剤	CPI-210S	6.57	6.54	6.54	6.55	6.55
	P3B	3.32	3.30	3.30	3.31	3.31
連鎖移動剤	2-MBT	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
重合禁止剤	PT	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
UV増感剤	UVS-1331	1.35	1.34	1.34	1.35	1.35
多価アルコール	PG	3.88	3.86	3.86	3.87	3.87
吸収波長維持剤	NBS	-	0.48	0.48	0.48	0.48
当日吸光度		2.52	2.04	2.09	2.03	1.94
保管後吸光度		0.79	2.08	2.09	2.03	1.95
保管時間(時間)		720.00	1464.00	1464.00	1344.00	1344.00
保管時の吸光度保持率		31.40	101.97	99.89	99.89	100.39
一か月後吸光度保持率(線形近似)		29.11	101.00	99.94	99.94	100.22
1か月後のホログラム形態		不可	可	可	可	可
ガラス基板からの剥離性		C	C	B	A	A

化合物の含有割合の単位：質量%

[0250] <光硬化性の評価>

また、提示した実施例及び比較例に係るそれぞれの組成物は封止剤等の硬化剤としても用いることができる。

[0251] 実施例及び比較例に係るそれぞれの組成物について、保管評価を行う前（組成物の作製当日）と暗所にて一か月保管した後において、下記に示す方法による評価を行ったところ、保管評価を行う前においては、それぞれの組成物の硬化が可能であることと、かつ前記の組成物から構成される樹脂層が目視で透明であることが確認できた。一方で、暗所にて一か月保管した後では、実施例に係る組成物のみが組成物の硬化と目視による透明性の確認ができた。

[0252] 上記それぞれの組成物を、ガラスで形成されたサンプル管内に塗布した。この際、各組成物について、組成物の塗布部分が目視で確認できるかを確認した。

[0253] 組成物を塗布したそれぞれのサンプル管内を窒素雰囲気下にして封止した状態で、当該サンプル管に660nmの波長の光を照射した後、上記のサンプル管を傾けた際に傾きに応じて該組成物が流れるかを確認した。流れる場合を光硬化性が有ると判断した。

[0254] なお、実施例に係る組成物は上記の660nmのような長波長の光の照射により深部まで硬化していることが確認できた。これにより、本技術に係る組成物は光増感により、例えばUVのような短波長の光が到達できない深部まで硬化させるような使用が可能となる。

[0255] なお、本技術では、以下の構成を取ることができる。

(1)

光の吸収波長が可逆的に変化する増感色素と、重合性モノマーと、吸収波長維持剤とを含む組成物。

(2)

さらに、重合開始剤を含む、(1)に記載の組成物。

(3)

前記吸収波長維持剤が酸化還元防止剤である、(1)又は(2)に記載の組成物。

(4)

前記増感色素1molに対し、前記吸収波長維持剤を1mol以上含む、(1)から(3)のいずれかに記載の組成物。

(5)

前記重合性モノマーがカチオン重合性モノマーであり、前記吸収波長維持剤が還元防止剤である、(1)から(4)のいずれかに記載の組成物。

(6)

前記還元防止剤が、ニトロ化合物、過酸化物、およびハロゲン系化合物から選ばれる少なくとも1種である、(5)に記載の組成物。

(7)

前記還元防止剤が、ニトロベンゼンスルホン酸塩、メタニトロベンゼンス

ルホン酸塩、ニトロナフタレンスルホン酸塩、バナジン酸塩、亜硝酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩および過炭酸塩から選ばれる少なくとも1種である、（5）又は（6）に記載の組成物。

（8）

前記カチオン重合性モノマーが、1種以上の環状エーテル系化合物である、（5）から（7）のいずれかに記載の組成物。

（9）

前記増感色素が、チアジン系化合物、アジン系化合物、およびシアニン系化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である、（1）から（8）のいずれかに記載の組成物。（10）

前記重合開始剤が、1種以上のオニウム化合物である、（2）から（9）のいずれかに記載の組成物。

（11）

前記オニウム化合物のうち1種類以上が、トリアリールボレート系化合物の塩である、（10）に記載の組成物。

（12）

さらに、バインダー樹脂と、ラジカル重合性有機モノマーとを含む、（1）から（11）のいずれかに記載の組成物。

（13）

（1）から（12）のいずれかに記載の組成物を含む層を1層以上含む積層フィルム。（14）

基板層と、樹脂層と、剥離層とを、この順に備え、

前記樹脂層は、（1）から（12）のいずれかに記載の組成物を含む積層フィルム。（15）

少なくとも一部の表面に樹脂層を備え、前記樹脂層は（1）から（12）のいずれかに記載の組成物を露光させて形成した、部材。

（16）

少なくとも一部の表面に樹脂層を備え、前記樹脂層は光の吸収波長が可逆

的に変化する増感色素又は当該増感色素の誘導体と、重合性モノマーの重合体と、吸収波長維持剤とを含む、部材。

(17)

(1) から (12) のいずれかに記載の組成物を接着剤として用いる、物体の接着方法。

(18)

(1) から (12) のいずれかに記載の組成物に、重合開始剤を混合させたものを接着剤として用いる、物体の接着方法。

(19)

(1) から (12) のいずれかに記載の組成物を封止剤として用いる、封止方法。

符号の説明

- [0256] 10 積層フィルム
- 11 基板層
 - 12 感光層
 - 13 剥離層
 - 14 接着層
- 20 部材（光学部材）
- 21 部材本体
 - 22 接着補助器具（ローラー）
- 31A、31B、31C 半導体励起固体レーザー
- 32A、32B、32C 電子シャッター
- 33A、33B、33C 1／2波長板
- 34A、34B、34C 対物レンズ
- 35A、35B、35C ビームエキスパンダー
- 36 ミラー
- 37 ダイクロイックミラー
- 38 ダイクロイックミラー

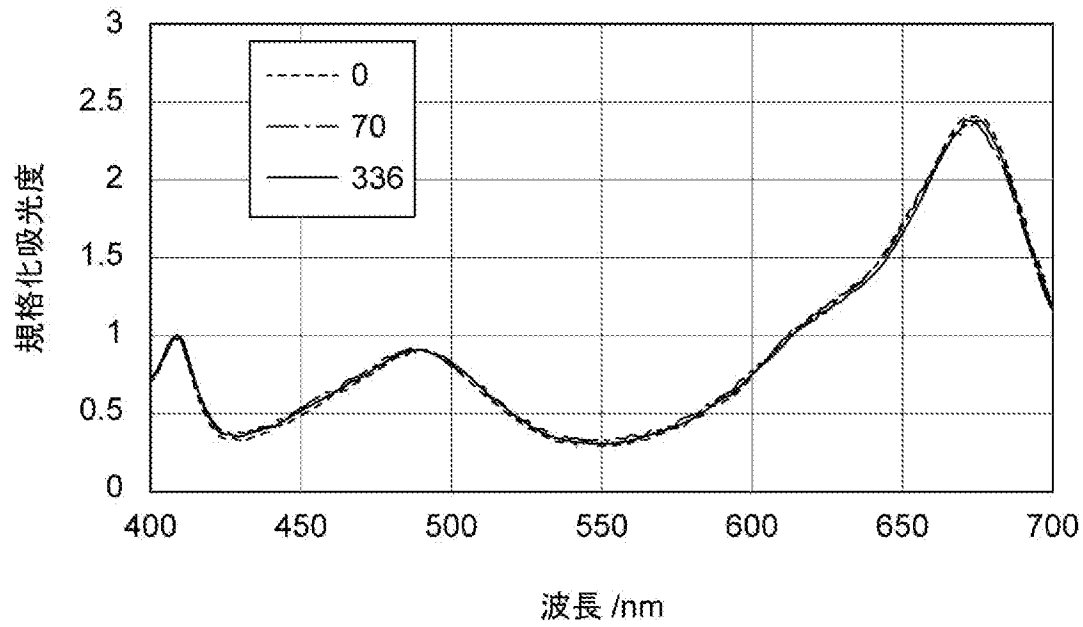
- 3 9 光彩絞り
- 4 0 ビームスプリッター
- 4 1 ミラー
- 4 2 ミラー
- 4 4 第 1 の光束
- 4 5 第 2 の光束

請求の範囲

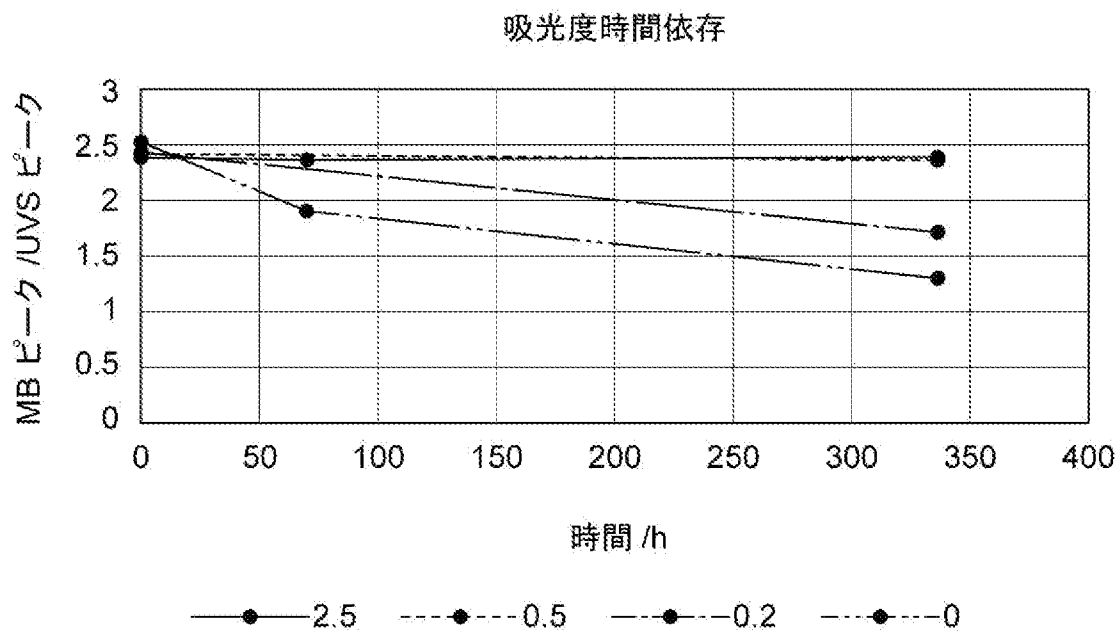
- [請求項1] 光の吸収波長が可逆的に変化する増感色素と、重合性モノマーと、吸収波長維持剤とを含む組成物。
- [請求項2] さらに、重合開始剤を含む、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記吸収波長維持剤が酸化還元防止剤である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項4] 前記増感色素 1 m o l に対し、前記吸収波長維持剤を 1 m o l 以上含む、請求項1に記載の組成物。
- [請求項5] 前記重合性モノマーがカチオン重合性モノマーであり、前記吸収波長維持剤が還元防止剤である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項6] 前記還元防止剤が、ニトロ化合物、過酸化物、およびハロゲン系化合物から選ばれる少なくとも1種である、請求項5に記載の組成物。
- [請求項7] 前記還元防止剤が、ニトロベンゼンスルホン酸塩、メタニトロベンゼンスルホン酸塩、ニトロナフタレンスルホン酸塩、バナジン酸塩、亜硝酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩および過炭酸塩から選ばれる少なくとも1種である、請求項5に記載の組成物。
- [請求項8] 前記カチオン重合性モノマーが、1種以上の環状エーテル系化合物である、請求項5に記載の組成物。
- [請求項9] 前記増感色素が、チアジン系化合物、アジン系化合物、およびシアニン系化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項10] 前記重合開始剤が、1種以上のオニウム化合物である、請求項2に記載の組成物。
- [請求項11] 前記オニウム化合物のうち1種類以上が、トリアリールボレート系化合物の塩である、請求項10に記載の組成物。
- [請求項12] さらに、バインダー樹脂と、ラジカル重合性有機モノマーとを含む、請求項1に記載の組成物。
- [請求項13] 請求項1に記載の組成物を含む層を1層以上含む積層フィルム。

- [請求項14] 基板層と、樹脂層と、剥離層とを、この順に備え、
前記樹脂層は、請求項1に記載の組成物を含む積層フィルム。
- [請求項15] 少なくとも一部の表面に樹脂層を備え、前記樹脂層は請求項1に記載の組成物を露光させて形成した、部材。
- [請求項16] 少なくとも一部の表面に樹脂層を備え、前記樹脂層は光の吸収波長が可逆的に変化する増感色素又は当該増感色素の誘導体と、重合性モノマーの重合体と、吸収波長維持剤とを含む、部材。
- [請求項17] 請求項1の組成物を接着剤として用いる、物体の接着方法。
- [請求項18] 請求項1の組成物に、重合開始剤を混合させたものを接着剤として用いる、物体の接着方法。
- [請求項19] 請求項1の組成物を封止剤として用いる、封止方法。

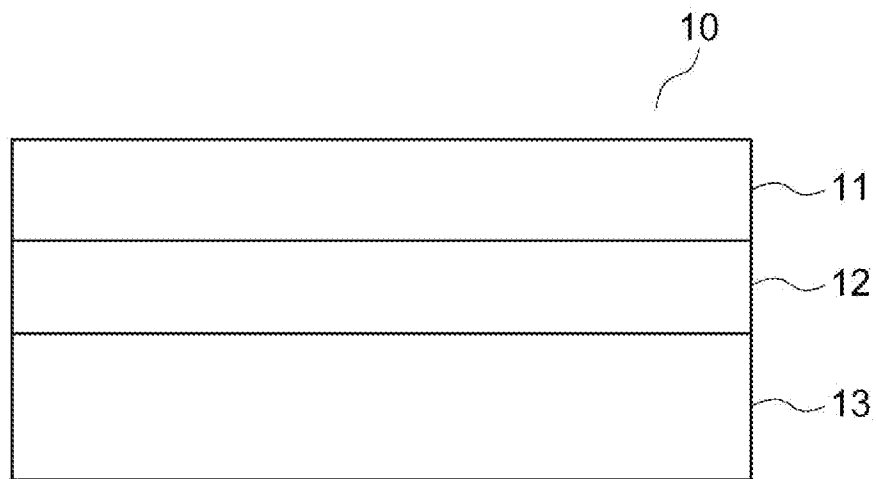
[図1]



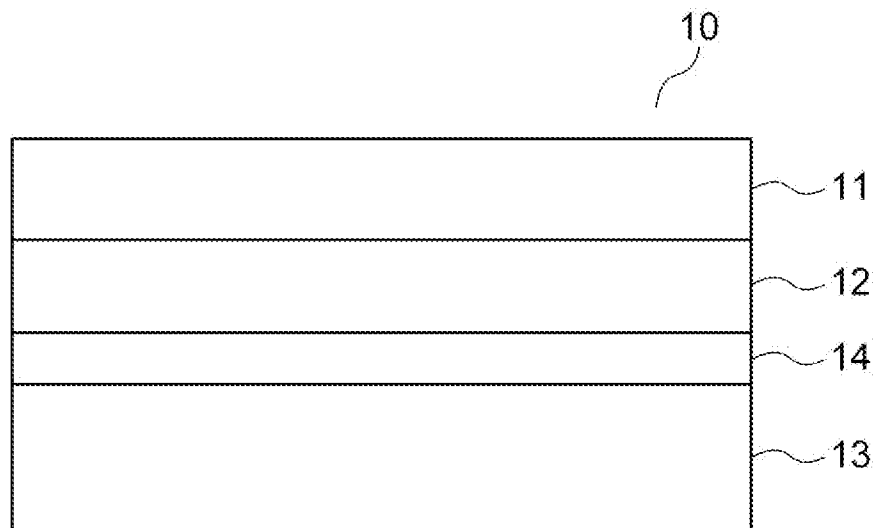
[図2]



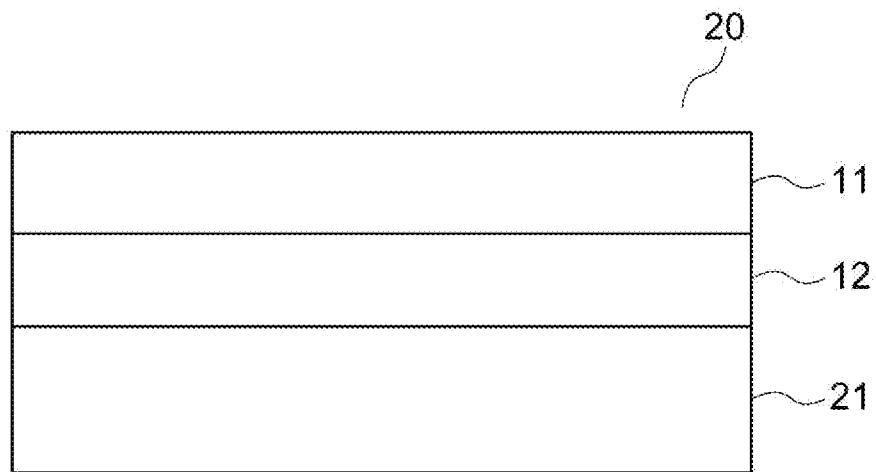
[図3]



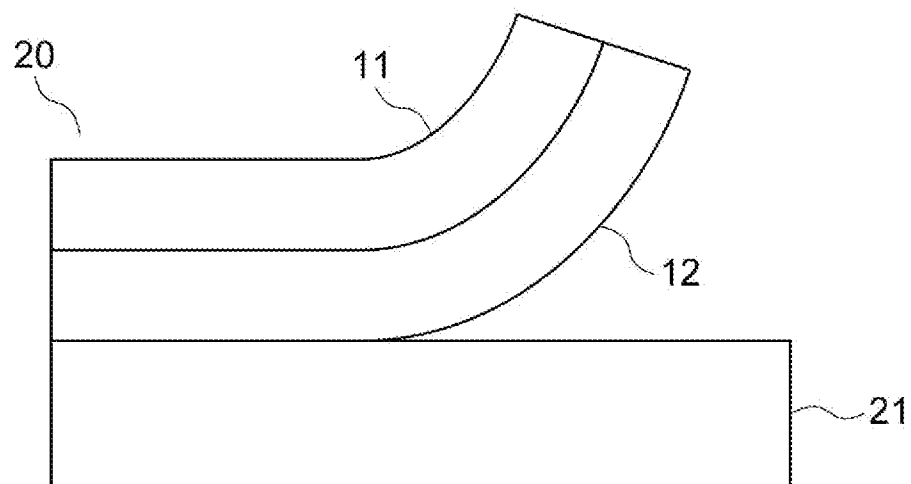
[図4]



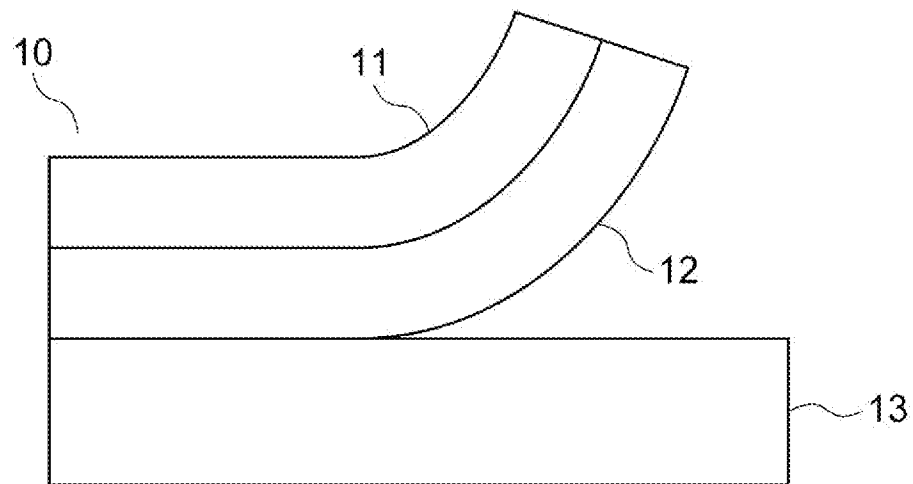
[図5]



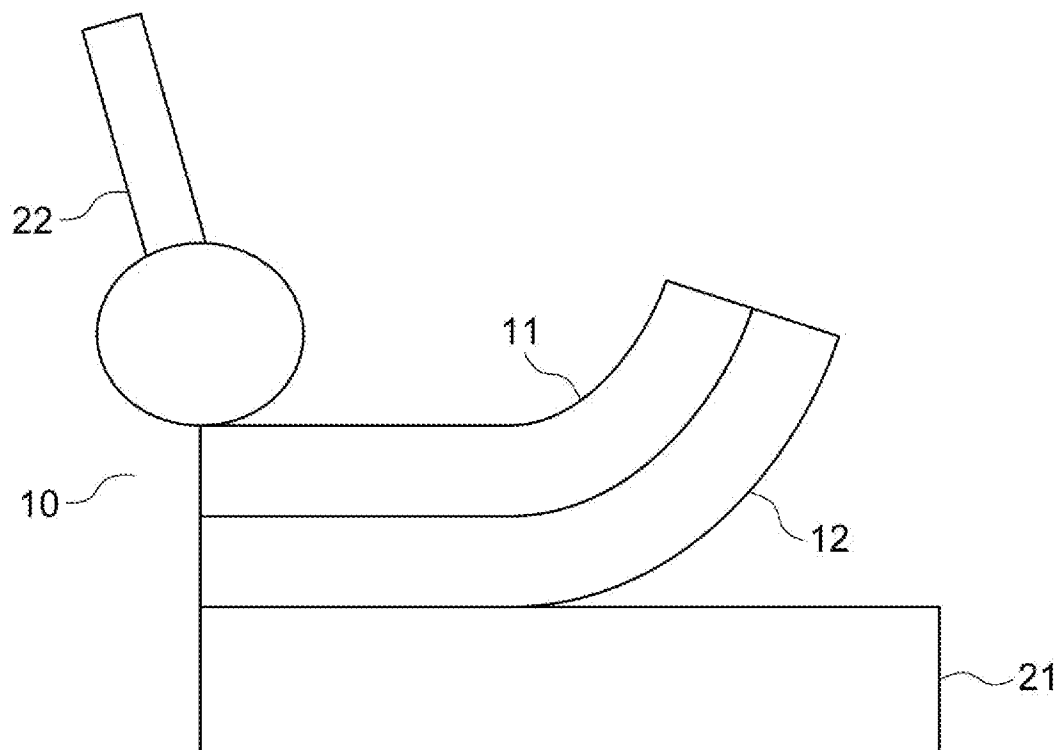
[図6]



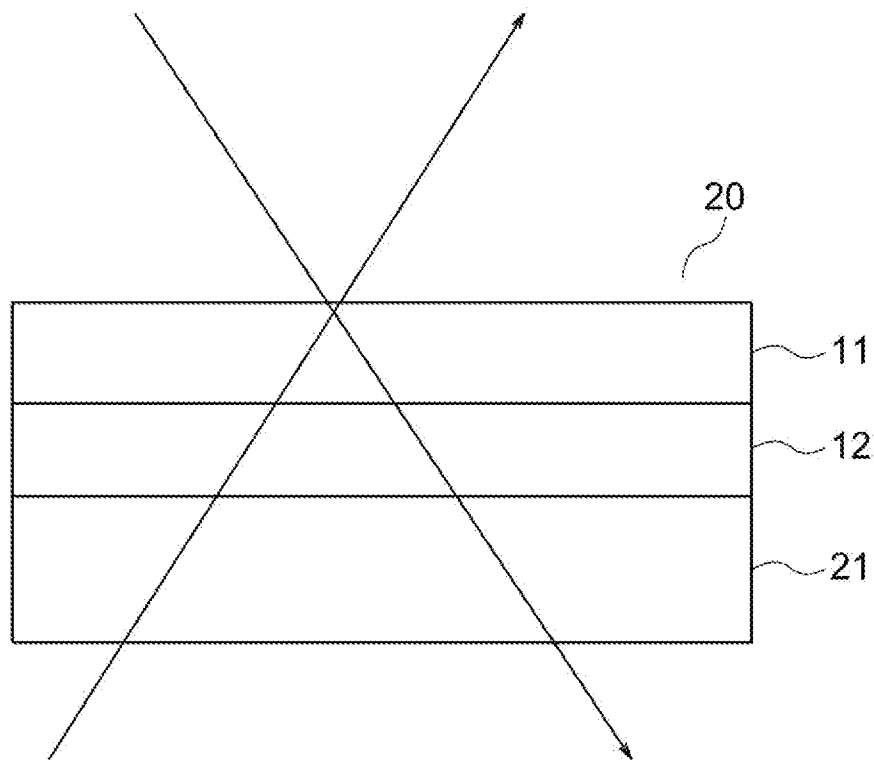
[図7]



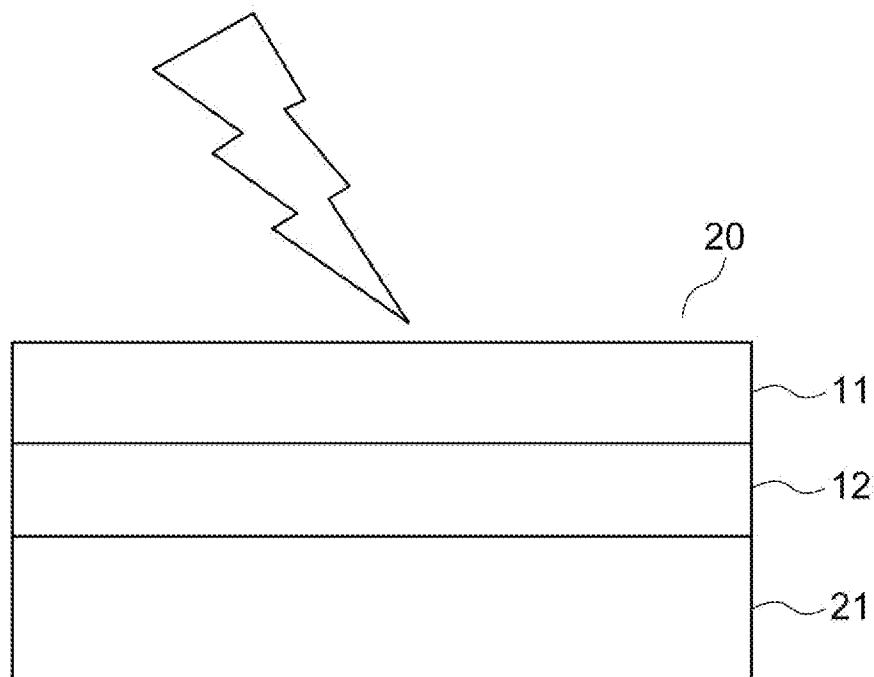
[図8]



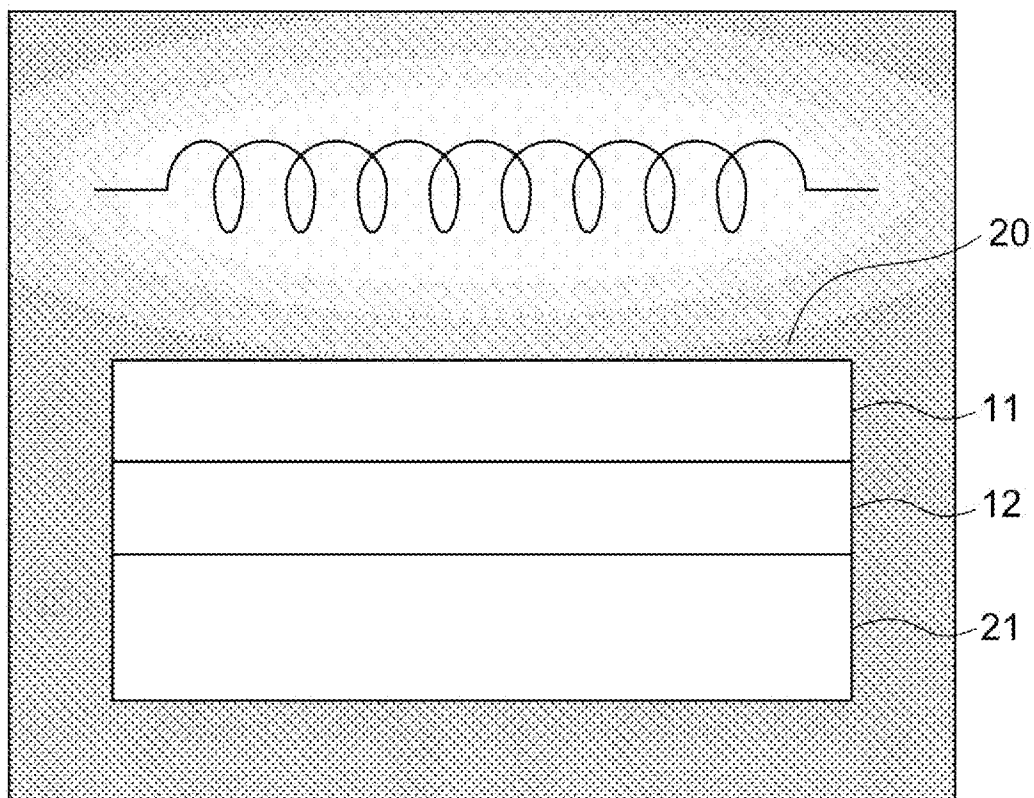
[図9]



[図10]

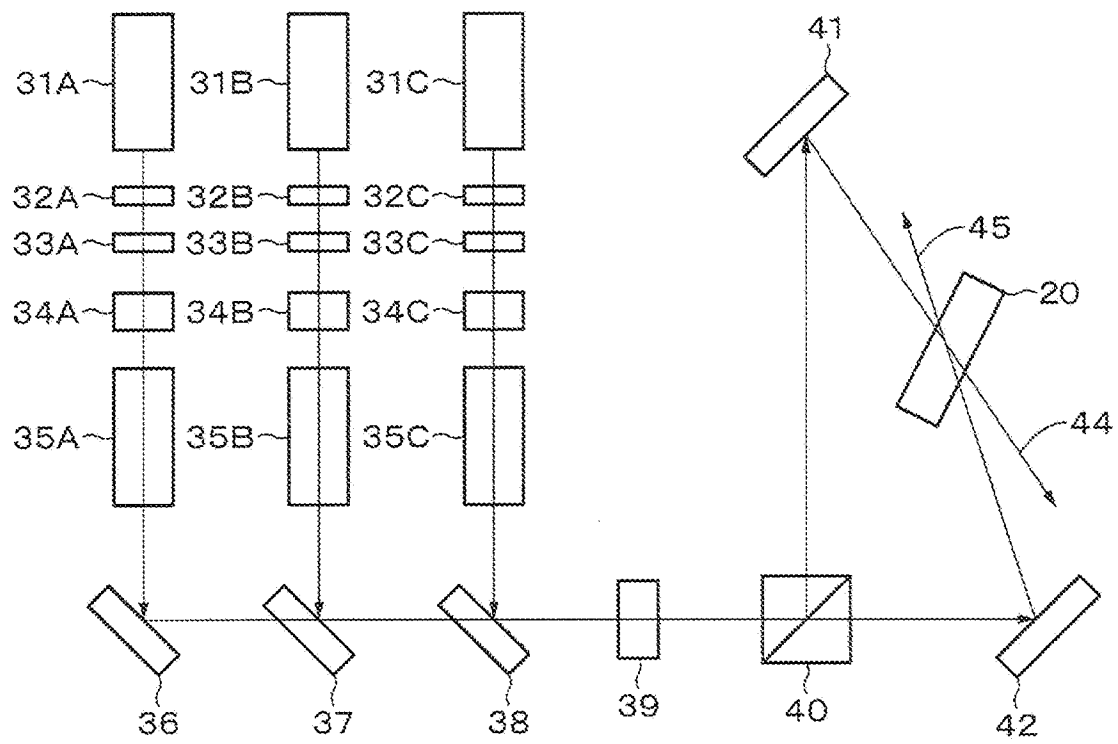


[図11]

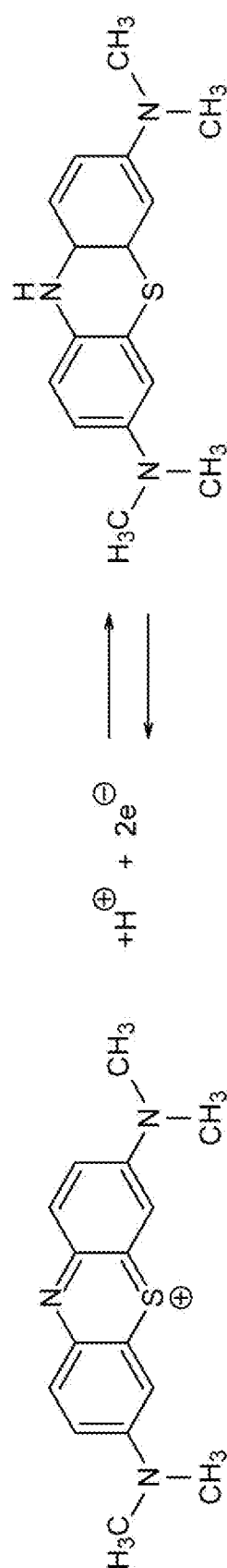


[図12]

図12



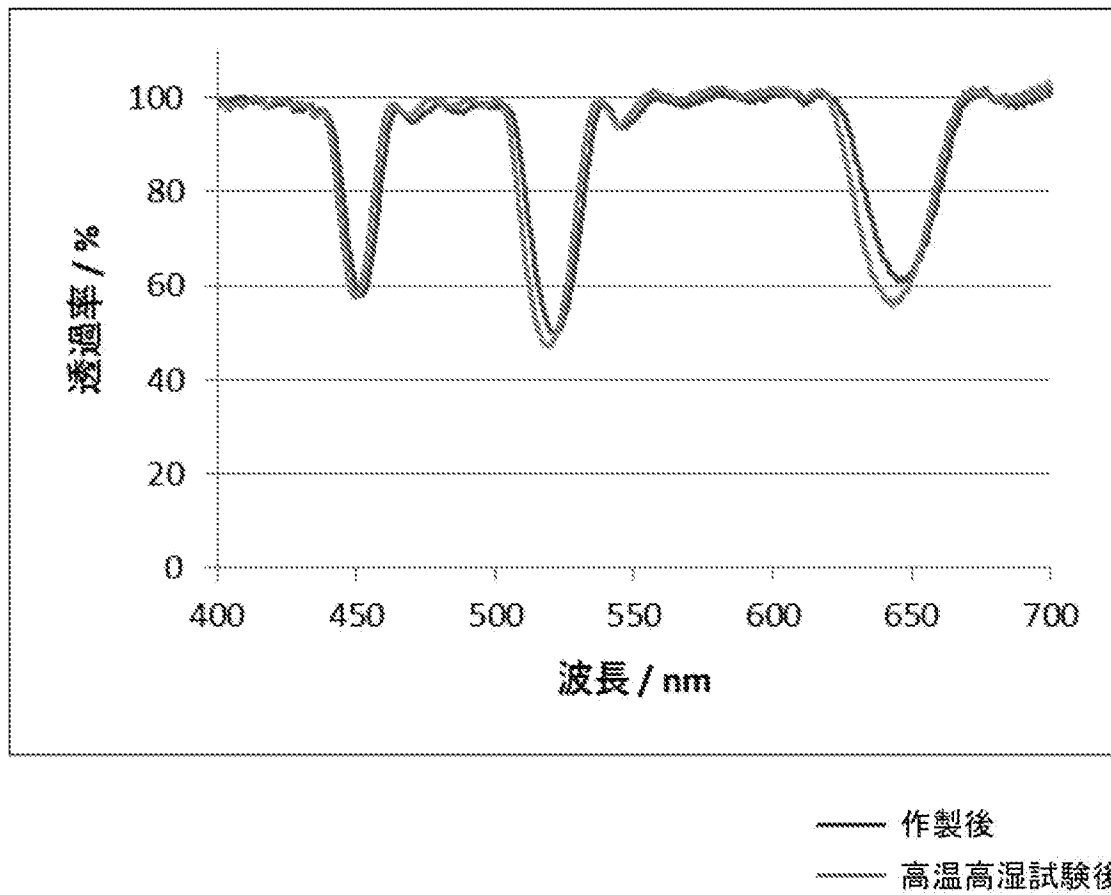
[図13]



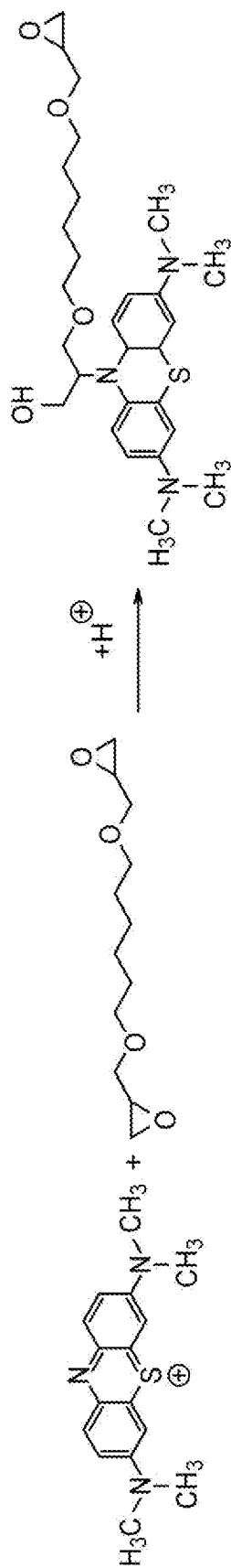
メチレンブルー (青色)

ロイコメチレンブルー (消色)

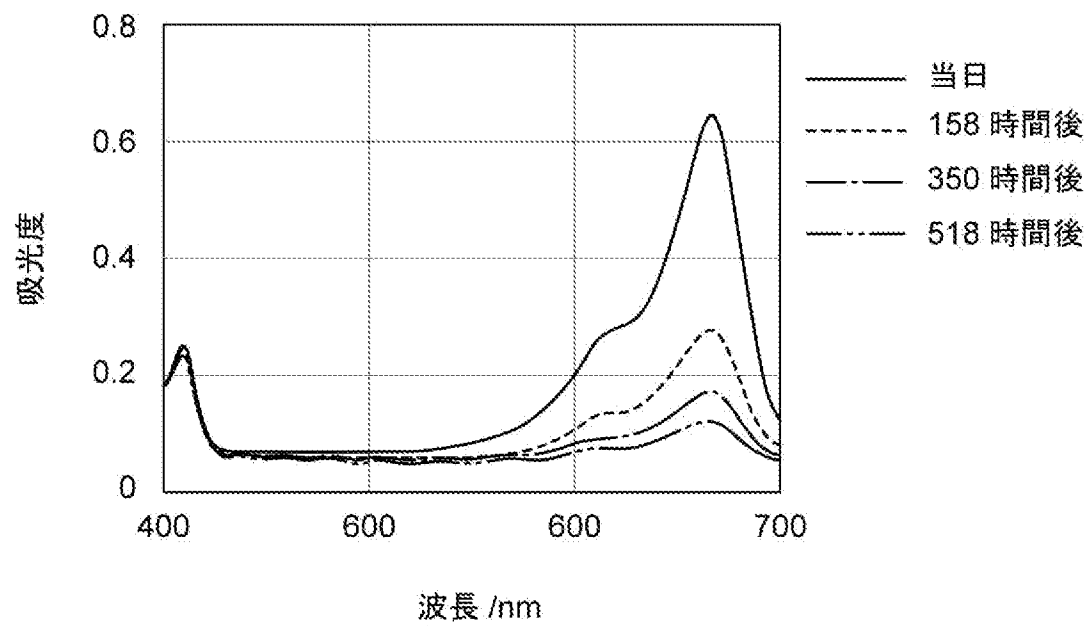
[図14]



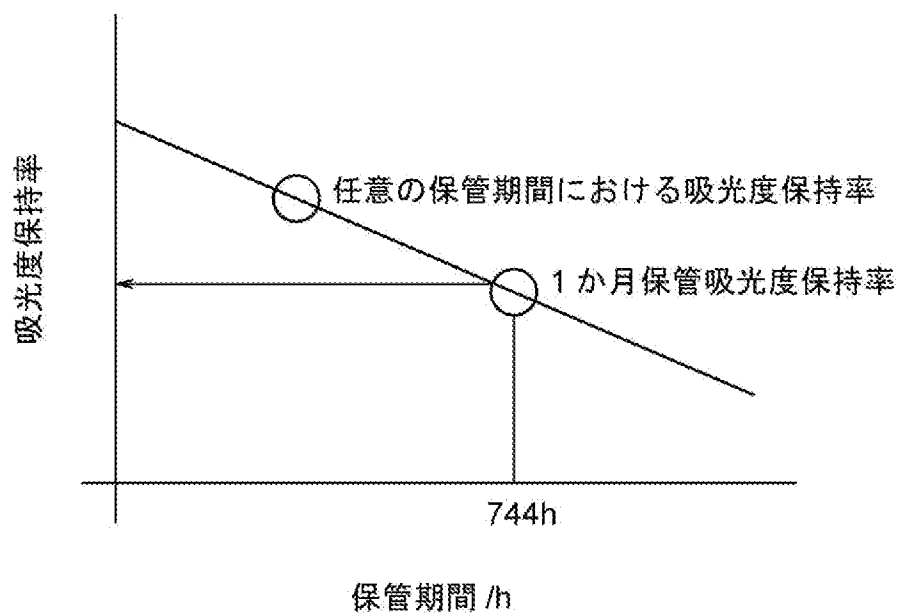
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 59/20</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/18</i> (2006.01)i; <i>C08G 65/18</i> (2006.01)i; <i>C09J 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 201/00</i> (2006.01)i; <i>G03H 1/02</i> (2006.01)i FI: C08G59/20; B32B27/18 Z; C08G65/18; C09J5/00; C09J201/00; G03H1/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/20; B32B27/18; C08G65/18; C09J5/00; C09J201/00; G03H1/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/158300 A1 (SONY CORPORATION) 06 August 2020 (2020-08-06) claims 1-18, paragraph [0059], examples 1-5	1-19
Y	WO 2021/006012 A1 (SONY CORPORATION) 14 January 2021 (2021-01-14) claims 1-16, example 6	1-19
Y	JP 2013-119613 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 17 June 2013 (2013-06-17) claim 1, paragraph [0030], example 1	1-19
Y	JP 62-299588 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 26 December 1987 (1987-12-26) claims, p. 3, upper left column, line 12 to upper right column, line 5, example 1	1-19
Y	JP 2000-154459 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 June 2000 (2000-06-06) claim 1-5, paragraphs [0017], [0018], example 1	1-19
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 April 2024		Date of mailing of the international search report 23 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/010505

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/158300	A1	06 August 2020	US 2022/0091559 A1 claims 1-18, paragraph [0103], examples 1-5 KR 10-2021-0121019 A CN 113795533 A TW 202031715 A	
WO	2021/006012	A1	14 January 2021	US 2022/0242985 A1 claims 1-16, example 6 EP 3998289 A1 CN 114174923 A KR 10-2022-0031865 A TW 202112746 A	
JP	2013-119613	A	17 June 2013	(Family: none)	
JP	62-299588	A	26 December 1987	(Family: none)	
JP	2000-154459	A	06 June 2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08G 59/20(2006.01)i; B32B 27/18(2006.01)i; C08G 65/18(2006.01)i; C09J 5/00(2006.01)i;
C09J 201/00(2006.01)i; G03H 1/02(2006.01)i
FI: C08G59/20; B32B27/18 Z; C08G65/18; C09J5/00; C09J201/00; G03H1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C08G59/20; B32B27/18; C08G65/18; C09J5/00; C09J201/00; G03H1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2020/158300 A1（ソニー株式会社）06.08.2020（2020-08-06） [請求項1]-[請求項18],段落[0059],実施例1-5	1-19
Y	WO 2021/006012 A1（ソニー株式会社）14.01.2021（2021-01-14） [請求項1]-[請求項16],実施例6	1-19
Y	JP 2013-119613 A（三菱化学株式会社）17.06.2013（2013-06-17） [請求項1],段落[0030],実施例1	1-19
Y	JP 62-299588 A（東レ株式会社）26.12.1987（1987-12-26） 特許請求の範囲,第3頁左上欄第12行-右上欄第5行,実施例1	1-19
Y	JP 2000-154459 A（東レ株式会社）06.06.2000（2000-06-06） [請求項1]-[請求項5],段落[0017]-[0018],実施例1	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
11.04.2024

国際調査報告の発送日
23.04.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

小森 勇 4J 4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/010505

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/158300	A1	06.08.2020	US 2022/0091559 A1 請求項1-18,段落[0103],実 施例1-5 KR 10-2021-0121019 A CN 113795533 A TW 202031715 A	
WO	2021/006012	A1	14.01.2021	US 2022/0242985 A1 請求項1-16,実施例6 EP 3998289 A1 CN 114174923 A KR 10-2022-0031865 A TW 202112746 A	
JP	2013-119613	A	17.06.2013	(ファミリーなし)	
JP	62-299588	A	26.12.1987	(ファミリーなし)	
JP	2000-154459	A	06.06.2000	(ファミリーなし)	