

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5584471号
(P5584471)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int.Cl. F I
G O 2 F 1/355 (2006.01) G O 2 F 1/355

請求項の数 22 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2009-547336 (P2009-547336)	(73) 特許権者	000003964
(86) (22) 出願日	平成20年1月2日(2008.1.2)		日東電工株式会社
(65) 公表番号	特表2010-517095 (P2010-517095A)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
(43) 公表日	平成22年5月20日(2010.5.20)	(73) 特許権者	504097971
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/050056		アリゾナ・ボード・オブ・リージェンツ・
(87) 国際公開番号	W02008/091716		オン・ビハーフ・オブ・ザ・ユニバーシテ
(87) 国際公開日	平成20年7月31日(2008.7.31)		ィー・オブ・アリゾナ
審査請求日	平成22年7月6日(2010.7.6)		アメリカ合衆国、アリゾナ州 8 5 7 2 1
(31) 優先権主張番号	60/886, 869		- O 1 5 8、ツーン、ルーム 2 0 4、
(32) 優先日	平成19年1月26日(2007.1.26)		8 8 8 ノース ユークリッド アベニュー
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110000729
			特許業務法人 ユニアス国際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトリフラクティブ装置の性能を向上させるシステム及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つの透明電極層及びフォトリフラクティブ材料を含むフォトリフラクティブ装置の性能を向上させる方法であって、

前記フォトリフラクティブ材料はフォトリフラクティブ性を示す有機ポリマー又は無機ポリマーを含み、

前記透明電極層と前記フォトリフラクティブ材料との間に一つ以上のポリマー層を配置させることを含み、

前記一つ以上のポリマー層は、約 2 ~ 約 1 5 の比誘電率を有する、方法。

【請求項 2】

前記一つ以上のポリマー層を組み込んだ後、約 5 3 2 n m のレーザー光を用いて測定した前記フォトリフラクティブ装置のピーク回折効率のバイアスは、ポリマー層を配置せずに少なくとも一つの透明電極層及びフォトリフラクティブ材料を含むフォトリフラクティブ装置に比べて減少する、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

前記装置は、

前記フォトリフラクティブ材料の両側の近傍に配置される第 1 の電極層及び第 2 の電極層、

前記第 1 の電極層と前記フォトリフラクティブ材料との間に配置される第 1 のポリマー層、並びに

10

20

前記第2の電極層と前記フォトリフラクティブ材料との間に配置される第2のポリマー層を備える、請求項1～2のいずれか1項の方法。

【請求項4】

前記一つ以上のポリマー層は、ポリメタクリル酸メチル、ポリイミド、非晶質ポリカーボネート、シロキサンゾル-ゲル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される物質から形成される、請求項1～3のいずれか1項の方法。

【請求項5】

前記一つ以上のポリマー層の総厚みが約2 μm ～約40 μm である、請求項1～4のいずれか1項の方法。

【請求項6】

前記一つ以上のポリマー層の総厚みが約2 μm ～約30 μm である、請求項1～4のいずれか1項の方法。

【請求項7】

前記一つ以上のポリマー層の屈折率は約1.5～約1.7の範囲である、請求項1～6のいずれか1項の方法。

【請求項8】

前記電極は、金属酸化物、金属、及び有機膜であって光学密度が約0.2未満であるものからなる群から独立して選択される導電膜を含む、請求項1～7のいずれか1項の方法。

【請求項9】

前記フォトリフラクティブ材料は、約1.7の屈折率を有する、請求項1～8のいずれか1項の方法。

【請求項10】

フォトリフラクティブ性を示す有機ポリマー又は無機ポリマーからなるフォトリフラクティブ材料、

第1の電極層及び第2の電極層、並びに

前記第1の電極層と前記フォトリフラクティブ材料との間に配置される少なくとも一つのポリマー層を備え、

前記少なくとも一つ以上のポリマー層は、約2～約15の比誘電率を有する、回折格子効率が向上されたフォトリフラクティブ装置。

【請求項11】

第1のポリマー層及び第2のポリマー層を備え、

前記第1の電極層及び前記第2の電極層は、前記フォトリフラクティブ材料の両側の近傍に配置されており、

前記第1のポリマー層は、前記第1の電極層と前記フォトリフラクティブ材料との間に配置されており、かつ

前記第2のポリマー層は、前記第2の電極層と前記フォトリフラクティブ材料との間に配置されている、請求項10の装置。

【請求項12】

約532 nmのレーザー光により測定したとき、前記ポリマー層を含む前記フォトリフラクティブ装置のピーク回折効率のバイアスは、ポリマー層を含まないフォトリフラクティブ装置に比べて、減少している、請求項10～12のいずれか1項の装置。

【請求項13】

約532 nmのレーザー光により測定したとき、前記フォトリフラクティブ装置の回折格子持続性は1分以上である、請求項10～12のいずれか1項の装置。

【請求項14】

約532 nmのレーザー光により測定したとき、前記フォトリフラクティブ装置の回折格子持続性は1時間以上である、請求項10～12のいずれか1項の装置。

【請求項15】

前記少なくとも一つのポリマー層は、ポリメタクリル酸メチル、ポリイミド、非晶質ポ

10

20

30

40

50

リカーボネート、シロキサンゾル - ゲル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される物質から形成されている、請求項 10 ~ 14 のいずれか 1 項の装置。

【請求項 16】

前記少なくとも一つのポリマー層の屈折率は約 1.5 ~ 約 1.7 である、請求項 10 ~ 15 のいずれか 1 項の装置。

【請求項 17】

前記少なくとも一つのポリマー層の総厚みは約 2 μm ~ 約 40 μm である、請求項 10 ~ 16 のいずれか 1 項の装置。

【請求項 18】

前記少なくとも一つのポリマー層の総厚みは約 2 μm ~ 約 30 μm である、請求項 10 ~ 16 のいずれか 1 項の装置。

10

【請求項 19】

前記第 1 の電極層の前記ポリマー層とは反対側に取り付けられた基材をさらに備え、該基材は、ソーダ石灰ガラス、シリカガラス、ホウケイ酸ガラス、窒化ガリウム、ヒ化ガリウム、サファイア、石英ガラス、ポリエチレンテレフタレート、及びポリカーボネートの少なくとも一つを含む、請求項 10 ~ 18 のいずれか 1 項の装置。

【請求項 20】

前記基材は約 1.5 未満の屈折率を有する材料を含む、請求項 19 の装置。

【請求項 21】

前記第 1 の電極層及び / 又は第 2 の電極層は、金属酸化物、金属、及び有機膜であって光学密度が約 0.2 未満であるものからなる群からそれぞれ独立して選択される導電膜を含む、請求項 10 ~ 20 のいずれか 1 項の装置。

20

【請求項 22】

前記フォトリフラクティブ材料は、約 1.7 の屈折率を有する、請求項 10 ~ 21 のいずれか 1 項の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトリフラクティブ材料の特性を向上させる方法に関するとともに、フォトリフラクティブ材料の性能、特にフォトリフラクティブ材料の回折格子又はイメージの持続性を向上させるため多層を使用することに関する。

30

【背景技術】

【0002】

フォトリフラクティブ特性は、ある材料内の電界を変化させることにより（例えばレーザー光照射によって）材料の屈折率が変化し得る現象である。この屈折率の変化は、以下の（1）~（5）を含む一連の工程によってもたらされる。（1）レーザー光照射による電荷の生成、（2）電荷輸送の結果生じる正と負の電荷の分離、（3）一種の電荷の捕捉（電荷の非局在化）、（4）電荷の非局在化の結果として不均一な内部電界（空間電荷電場）が生成、及び（5）不均一な電界により誘導される屈折率の変化。従って、良好なフォトリフラクティブ特性は、一般に、良好な電荷生成、良好な電荷輸送又は光導電性、及び良好な電気光学活性を同時にもたらす材料において認めることができる。

40

【0003】

フォトリフラクティブ材料には多くの有望な用途がある。そのような用途は、例えば、高密度の光データ記憶、ダイナミックホログラフィー、光画像処理、位相共役鏡、光コンピューティング、並列光論理、及びパターン認識である。最初、フォトリフラクティブ効果は、種々の無機の電気光学（EO）結晶（例えば LiNbO_3 ）において見出された。これらの材料において、内部空間電荷電場による屈折率変調の機構は、線形の電気光学効果に基づく。通常、無機電気光学（EO）結晶は、フォトリフラクティブ性に対してバイアス電圧を必要としない。

【0004】

50

1990年と1991年に、最初の有機フォトリフラクティブ結晶及び高分子フォトリフラクティブ材料が発見され報告された。そのような材料は、例えば、Ducharme他の米国特許第5064264号に開示されており、その内容はこの引用により本明細書に記載されたものとする。有機フォトリフラクティブ材料は、当初の無機フォトリフラクティブ結晶に比べて多くの利点（例えば、大きな光学非線形性、低誘電率、低コスト、軽量、構造の可撓性、及び装置製造の容易さ）をもたらす。また用途に応じて望ましいものとなり得る他の重要な特性には、長い貯蔵寿命、光学品質、及び熱安定性がある。上述した種類の有効な有機高分子は、高度な情報通信技術にとって重要な材料となりつつある。

【0005】

近年、有機フォトリフラクティブ材料、特に高分子フォトリフラクティブ材料の特性を最適化する努力がなされてきた。上述したように、良好なフォトリフラクティブ特性は、良好な電荷生成、良好な電荷輸送（光導電性としても知られる）、及び良好な電気光学活性に依存する。これらの特徴のそれぞれをもたらす成分の選択及び組み合わせを検討するため種々の研究がなされてきた。そして多くの場合、カルバゾール基を含む材料を組み込むことにより光導電能がもたらされている。また材料の電荷輸送部位にはフェニルアミン基を用いることができる。

【0006】

特に、より良好なフォトリフラクティブ性能（例えば、高い回折効率、速い応答時間、及び長い相安定性）を有する新しい有機フォトリフラクティブ組成物がいくつか開発されている。例えば、米国特許第6809156号、第6653421号、第6646107号、及び第6610809号、並びに米国特許出願公開第2004/0077794号（日東電工テクニカル）（それらの内容はこの引用により本明細書に記載されたものとする）を参照されたい。これらの特許及び特許出願は、非常に速い応答時間と良好な利得係数を示すトリフェニルジアミン（TPD）系フォトリフラクティブ組成物を製造するための方法と材料を開示している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

良好なフォトリフラクティブ性を得るため、典型的に、高いバイアス電圧をフォトリフラクティブ材料に印加することができる。高いバイアス電圧を用いることによってより長い回折格子持続性を得ることができる一方、フォトリフラクティブ材料で高い電圧を用いると、バイアス電圧の印加を停止したほぼ直後にフォトリフラクティブ回折格子が消失する可能性がある。従って、バイアス電圧を停止しても、また、電圧を印加していなくとも、回折格子持続性を向上させることが強く求められている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示の一実施形態により、一つ以上の透明電極層及びフォトリフラクティブ材料を備えるフォトリフラクティブ装置の性能を向上させる方法が提供される。該方法は、透明電極層とフォトリフラクティブ材料との間に一つ以上のポリマー層を配置させることを含む。ある実施形態において、フォトリフラクティブ装置に一つ以上のポリマー層を組み込んだ後、約532nmのレーザー光を用いて測定したフォトリフラクティブ装置のピーク回折効率のバイアスは、ポリマー層を配置させずに少なくとも一つの透明電極層及びフォトリフラクティブ材料を含むフォトリフラクティブ装置に比べて、減少している。

【0009】

フォトリフラクティブ装置の性能を向上させる方法の一実施形態において、前記装置は、フォトリフラクティブ材料の両側の近傍に配置される第1及び第2の電極層、第1の電極層とフォトリフラクティブ材料との間に配置される第1のポリマー層、並びに第2の電極層とフォトリフラクティブ材料との間に配置される第2のポリマー層を備える。

【0010】

フォトリフラクティブ装置の性能を向上させる方法の一実施形態において、ポリマー層

10

20

30

40

50

は、ポリメタクリル酸メチル、ポリイミド、非晶質ポリカーボネート、シロキサンゾル・ゲル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。ある実施形態において、ポリマー層は、非晶質ポリカーボネートを含む。

【0011】

一つ以上のポリマー層の総厚みは、フォトリフラクティブ装置を向上させる方法において広範囲に変わり得る。ある実施形態において、一つ以上のポリマー層の総厚みは、約1 μm ~ 約80 μm である。ある実施形態において、一つ以上のポリマー層の総厚みは、約2 μm ~ 約40 μm である。ある実施形態において、一つ以上のポリマー層の総厚みは、約2 μm ~ 約30 μm である。フォトリフラクティブ装置を向上させる方法において一つより多いポリマー層を用いる場合、該複数のポリマー層のそれぞれの厚みは、独立して選択することができる。例えば、各ポリマー層は、約1 μm ~ 約40 μm の厚みを有することができる。ある実施形態において、各ポリマー層は、約2 μm ~ 約20 μm の厚みを有する。ある実施形態において、各ポリマー層は、約10 μm ~ 約20 μm の厚みを有する。ある実施形態において、各ポリマー層は、約2 μm ~ 約10 μm の厚みを有する。ある実施形態において、各ポリマー層は、約15 μm ~ 約20 μm の厚みを有する。

10

【0012】

ある実施形態において、ポリマー層は、約2 ~ 約15 の比誘電率を有する。ある実施形態において、ポリマー層は、約2 ~ 約4.5 の比誘電率を有する。ある実施形態において、ポリマー層の屈折率は、約1.5 ~ 約1.7 である。

【0013】

フォトリフラクティブ装置の性能を向上させる方法のさらなる実施形態において、前記装置の複数の電極は、金属酸化物、金属、及び有機膜であって光学密度が約0.2未満であるものからなる群から独立して選択される導電膜を含む。ある実施形態において、電極は、それぞれ独立して、酸化インジウムスズ、酸化スズ、酸化亜鉛、ポリチオフェン、金、アルミニウム、ポリアニリン、及びそれらの組み合わせのいずれか一つを含む。

20

【0014】

フォトリフラクティブ装置の性能を向上させる方法において、フォトリフラクティブ材料は、有機ポリマー又は無機ポリマーを含むことができる。ある実施形態において、フォトリフラクティブ材料は、フォトリフラクティブ性を示しかつ約1.7の屈折率を有する有機ポリマー又は無機ポリマーを含む。

30

【0015】

本開示のもう一つの実施形態により、フォトリフラクティブ装置が提供される。該フォトリフラクティブ装置は、ここに記載される方法に従って製造することができる。ある実施形態において、フォトリフラクティブ装置は、フォトリフラクティブ材料、第1の電極層及び第2の電極層、並びに第1の電極層とフォトリフラクティブ材料との間に配置される少なくとも一つのポリマー層を備える。

【0016】

ある実施形態において、フォトリフラクティブ装置は、第1のポリマー層及び第2のポリマー層を備え、第1の電極層及び第2の電極層は、フォトリフラクティブ材料の両側の近傍に配置されている。ある実施形態において、第1のポリマー層は、第1の電極層とフォトリフラクティブ材料との間に配置される。ある実施形態において、第2のポリマー層は、第2の電極層とフォトリフラクティブ材料との間に配置される。ある実施形態において、フォトリフラクティブ装置は、複数の基材層、該複数の基材層の間に配置される複数の電極層、該複数の電極層の間に配置される複数のポリマー層、及び該複数のポリマー層の間に配置されるフォトリフラクティブ層を備える。必要に応じてその他の層をさらに組み込んでよい。

40

【0017】

ある実施形態において、ポリマー層は、ポリメタクリル酸メチル、ポリイミド、非晶質ポリカーボネート、シロキサンゾル・ゲル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。ある実施形態において、ポリマー層は、非晶質ポリカーボネートを含む。また、

50

フォトリフラクティブ装置のポリマー層は、約 2 ~ 約 15 の比誘電率を有することができる。ある実施形態において、フォトリフラクティブ装置は、約 2 ~ 約 4.5 の比誘電率を有する。フォトリフラクティブ装置においてポリマー層の屈折率は、約 1.5 ~ 約 1.7 とすることができる。

【0018】

フォトリフラクティブ装置において一つ以上のポリマー層の厚みは、広範囲に変わり得る。ある実施形態において、一つ以上のポリマー層の総厚みは、約 1 μm ~ 約 80 μm である。ある実施形態において、一つ以上のポリマー層の総厚みは、約 2 μm ~ 約 40 μm である。ある実施形態において、一つ以上のポリマー層の総厚みは、約 2 μm ~ 約 30 μm である。フォトリフラクティブ装置に一つより多いポリマー層が存在する場合、該複数のポリマー層のそれぞれの厚みは、独立して選択することができる。例えば、各ポリマー層は、約 1 μm ~ 約 40 μm の厚みを有することができる。ある実施形態において、各ポリマー層は、約 2 μm ~ 約 20 μm の厚みを有する。ある実施形態において、各ポリマー層は、約 10 μm ~ 約 20 μm の厚みを有する。ある実施形態において、各ポリマー層は、約 2 μm ~ 約 10 μm の厚みを有する。ある実施形態において、各ポリマー層は、約 15 μm ~ 約 20 μm の厚みを有する。

【0019】

ある実施形態において、フォトリフラクティブ装置は、第 1 の電極層のポリマー層とは反対側に取り付けられた基材を備える。ある実施形態において、フォトリフラクティブ装置の基材は、ソーダ石灰ガラス、シリカガラス、ホウケイ酸ガラス、窒化ガリウム、ヒ化ガリウム、サファイア、石英ガラス、ポリエチレンテレフタレート、及びポリカーボネートの少なくとも一つを含む。一部の実施形態において、基材は約 1.5 未満の屈折率を有する材料を含む。

【0020】

ある実施形態において、フォトリフラクティブ装置の複数の電極はそれぞれ、金属酸化物、金属、及び有機膜であって光学密度が約 0.2 未満であるものからなる群から独立して選択される導電膜を含む。ある実施形態において、1 つ以上の電極は、それぞれ独立して、酸化インジウムスズ、酸化スズ、酸化亜鉛、ポリチオフェン、金、アルミニウム、ポリアニリン、及びそれらの組み合わせのいずれか一つを含む。

【0021】

フォトリフラクティブ装置の一実施形態において、フォトリフラクティブ材料は、フォトリフラクティブ性を示しかつ約 1.7 の屈折率を有する有機材料又は無機材料からなる。フォトリフラクティブ装置のある実施形態において、複数のポリマー層を含むフォトリフラクティブ装置のピーク回折効率のバイアスは、約 532 nm のレーザー光により測定した場合、複数のポリマー層を含まないフォトリフラクティブ装置に比べて、減少している。

【0022】

驚くべきことに、約 532 nm のレーザー光で測定した場合、ポリマー層を有するフォトリフラクティブ装置の回折格子持続性は、ポリマー層を有さないフォトリフラクティブ装置に比べて、引き延ばすことができ、また長時間維持することができる。ここに記載されるフォトリフラクティブ装置において測定された回折格子持続性の値（初期値の $1/e$ に回折格子が低下する時間）は、驚くほど長いものである。ある実施形態において、フォトリフラクティブ装置の回折格子持続性は、約 532 nm のレーザー光で測定した場合、1 分以上である。ある実施形態において、フォトリフラクティブ装置の回折格子持続性は、約 532 nm のレーザー光で測定した場合、1 時間以上である。ある実施形態において、フォトリフラクティブ装置の回折格子持続性は、約 532 nm のレーザー光で測定した場合、2 時間以上である。ある実施形態では、フォトリフラクティブ装置を 60 時間保存した後においても、回折格子の 90 % が残っている。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1 A】フォトリフラクティブ材料の片側において一つのポリマー層が電極層とフォトリフラクティブ材料との間に配置されている一実施形態を示す図である。

【図 1 B】フォトリフラクティブ材料の両側において二つのポリマー層がそれぞれ電極層とフォトリフラクティブ材料との間に配置されている一実施形態を示す図である。

【図 2 A】フォトリフラクティブ材料の片側において一つのポリマー層が電極層とフォトリフラクティブ材料との間に配置されている一実施形態を示す図である。

【図 2 B】フォトリフラクティブ材料の両側において二つのポリマー層がそれぞれ電極層とフォトリフラクティブ材料との間に配置されている一実施形態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

10

本開示は、少なくとも一つ以上の透明電極層及びフォトリフラクティブ材料を備えるフォトリフラクティブ装置の性能を向上させるシステム及び方法に関する。一つ以上のポリマー層を透明電極層とフォトリフラクティブ材料の間に配置する場合、一つ以上のポリマー層を組み込んだ後、フォトリフラクティブ装置のピーク回折効率のバイアスは減少する。一具体例において、そのような減少は、約 532 nm のレーザー光を用いて測定することができる。有利なことに、以下で詳細に述べるとおり、この設計によって、装置を作動させるのに必要なバイアス電圧が下げられ、その結果、装置の寿命が長くなる。この設計に基づくフォトリフラクティブ装置は、例えば限定されることなくホログラフィーデータ記憶及び画像記録材料及び装置を含む種々の用途に用いることができる。

【0025】

20

図 1 A ~ 1 B は、一実施形態のフォトリフラクティブ装置 100 の一部を示しており、該装置 100 は、一つ以上の電極層 104 及びフォトリフラクティブ材料 106 を備える。一実施形態において、第 1 及び第 2 の電極層 104 A、104 B が、フォトリフラクティブ材料 106 の両側の近傍に配置される。第 1 及び第 2 の電極層 104 A、104 B は、以下に記載するとおり、同じ材料からなってもよいし、異なる材料からなってもよい。

【0026】

フォトリフラクティブ層は、フォトリフラクティブ装置に使用するため、種々の厚さ値を有することができる。ある実施形態において、フォトリフラクティブ層の厚みは約 10 ~ 約 200 μm である。ある実施形態において、フォトリフラクティブ層の厚みは約 25 ~ 約 100 μm である。そのような厚みの範囲において、フォトリフラクティブ材料は良好な回折格子の性質を示すことができる。

30

【0027】

また、一つ以上のポリマー層 110 が、電極層 104 A、104 B とフォトリフラクティブ材料 106 との間に配置されている。図 1 A に示す一実施形態では、第 1 のポリマー層 110 A が第 1 の電極層 104 A とフォトリフラクティブ材料 106 との間に配置されている。図 1 B に示すもう一つの実施形態では、第 2 のポリマー層 110 B が第 2 の電極層 104 B とフォトリフラクティブ材料 106 との間に配置されるよう図 1 A の実施形態が変更されている。第 1 及び第 2 のポリマー層 110 A、110 B は、以下に記載するとおり、同じ材料からなってもよいし、異なる材料からなってもよい。複数のポリマー層のそれぞれの厚みは、独立して選択することができる。

40

【0028】

一実施形態において、ポリマー層 110 は、当業者に知られた技法（限定されることなく例えばスピンコーティング及び溶媒キャストを含む）によって一つ以上の電極層 104 に塗布される。その後、フォトリフラクティブ材料 106 がポリマー層で修飾された電極 104 に取り付けられる。

【0029】

一実施形態において、一つ以上のポリマー層 110 は、選定された厚み 112 A、112 B を有する単一の層を含む。もう一つの実施形態において、ポリマー層 110 は一つより多い層からなり、ポリマー層 110 におけるすべての層の厚みの合計 112 A、112 B は、選定された厚み 112 A、112 B にほぼ等しい。選択された厚み 112 A、11

50

2 B は、必要に応じて別々に選定することができる。ある実施形態において、ポリマー層 1 1 0 の選定された厚み 1 1 2 A、1 1 2 B は、約 2 μ m ~ 4 0 μ m の範囲にある。ある実施形態において、ポリマー層 1 1 0 の選定された厚み 1 1 2 A、1 1 2 B は、約 2 μ m ~ 約 3 0 μ m の範囲にある。ある実施形態において、選定された厚み 1 1 2 は、約 2 μ m ~ 約 2 0 μ m の範囲にある。ある実施形態において、選定された厚み 1 1 2 は、約 2 0 μ m ~ 約 4 0 μ m の範囲にある。一具体例において、ポリマー層 1 1 0 の選定された厚み 1 1 2 A、1 1 2 B は、それぞれ約 2 0 μ m であるが、これに限定されるものではない。

【0030】

また、一実施形態においてポリマー層 1 1 0 はさらに低誘電率を示すポリマーを含む。ポリマー層 1 1 0 の比誘電率は、約 2 ~ 約 1 5 の範囲にあることが好ましく、約 2 ~ 約 4 . 5 の範囲にあることがより好ましい。ポリマー層 1 1 0 の屈折率は、約 1 . 5 ~ 約 1 . 7 とすることができる。ポリマー層 1 1 0 を構成する材料の具体例には、ポリメタクリル酸メチル (P M M A)、ポリイミド、非晶質ポリカーボネート (A P C)、及びシロキサンゾル-ゲルがあるが、これらに限定されるものではない。これらの材料は、単独で使用してもよいし、組み合わせて使用してもよい。例えば、一つ以上のポリマー層 1 1 0 は、任意の単一のポリマー、二種以上のポリマーの混合物、それぞれ異なるポリマーを含む複数の層、又はそれらの組み合わせを含むことができる。

10

【0031】

一実施形態において、電極 1 0 4 は透明電極 1 0 4 を含む。透明電極 1 0 4 はさらに導電膜として構成される。導電膜を構成する材料は、金属酸化物、金属、及び有機膜であって光学密度が約 0 . 2 未満であるものからなる群から独立して選択することができる。透明電極 1 0 4 の具体例には、酸化インジウムスズ (I T O)、酸化スズ、酸化亜鉛、ポリチオフェン、金、アルミニウム、ポリアニリン、及びそれらの組み合わせがあるが、これらに限定されるものではない。複数の透明電極 1 0 4 は、酸化インジウムスズ及び酸化亜鉛からなるリストから独立して選択されることが好ましい。

20

【0032】

一実施形態において、フォトリフラクティブ組成物は、フォトリフラクティブ性を示す有機ポリマー又は無機ポリマーを含む。ある実施形態において、ポリマーは約 1 . 7 の屈折率を有する。好ましい具体例には、以下により詳細に示すとおり、光導電能又は電荷輸送能を有する部分を含む少なくとも一種の繰り返し単位と、非線形光学能を有する部分を含む繰り返し単位とを有するポリマーマトリックスを含むフォトリフラクティブ組成物があるが、これに限定されるものではない。任意に、前記組成物は、日東電工株式会社に対する米国特許第 6 6 1 0 8 0 9 号 (その内容はこの引用により本明細書に記載されたものとする) に記載されるように、他の成分 (例えば、非線形光学能を有するもう一つの部分を含む繰り返し単位)、さらには、増感剤及び可塑剤をさらに含んでもよい。光導電性成分と非線形光学成分の一方又は両方は、官能基として (典型的には側基として) ポリマー構造に組み込まれる。

30

【0033】

電荷輸送機能を与える基は、そのような能力をもたらし当該技術において知られた任意の基とすることができる。この基をポリマーマトリックスに側鎖として結合させる場合、その基は、重合してフォトリフラクティブ組成物のポリマーマトリックスを形成することができるモノマーに組み込めることが望ましい。

40

【0034】

フォトリフラクティブ装置 1 0 0 の一実施形態を図 2 A ~ 2 B に示す。フォトリフラクティブ装置 1 0 0 は、複数の基材層 1 0 2、複数の基材層 1 0 2 の間に配置される複数の電極層 1 0 4、複数の電極層 1 0 4 の間に配置される複数のポリマー層 1 1 0、及び複数のポリマー層 1 1 0 の間に配置されるフォトリフラクティブ層 1 0 6 を備える。

【0035】

一実施形態において、一对の電極層 1 0 4 A、1 0 4 B が、一对の基材層 1 0 2 A、1 0 2 B の間に配置され、そして一对の電極層 1 0 4 A、1 0 4 B の間にフォトリフラクテ

50

ィブ材料 106 の層が配置される。図 2 A に示される実施形態では、第 1 のポリマー層 110 A が、第 1 の電極層 104 A とフォトリフラクティブ材料 106 との間に配置される。図 2 B に示される別の実施形態では、第 2 のポリマー層 110 B が第 2 の電極層 104 B とフォトリフラクティブ材料 106 との間に配置されるよう図 2 A の実施形態が変更されている。上述したとおり、第 1 及び第 2 のポリマー層 110 A、110 B は、同じ材料からなってもよいし、異なる材料からなってもよい。

【0036】

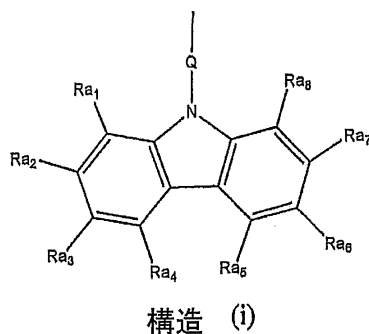
基材層 102 の具体例には、ソーダ石灰ガラス、シリカガラス、ホウケイ酸ガラス、窒化ガリウム、ヒ化ガリウム、サファイア、石英ガラス、ポリエチレンテレフタレート、及びポリカーボネートがあるが、これらに限定されるものではない。基材 102 は 1.5 以下

10

【0037】

光導電性基又は電荷輸送基の具体例は以下に示すとおりであるが、それらに限定されるものではない。一実施形態において、光導電性基は、フェニルアミン誘導体（例えばカルバゾール類、並びにジフェニルジアミン類及びトリフェニルジアミン類）を含む。好ましい実施形態において、光導電機能を与える部分は、以下の側鎖構造 (i)、(ii) 及び (iii) からなるフェニルアミン誘導体の群から選択される：

【化 1】

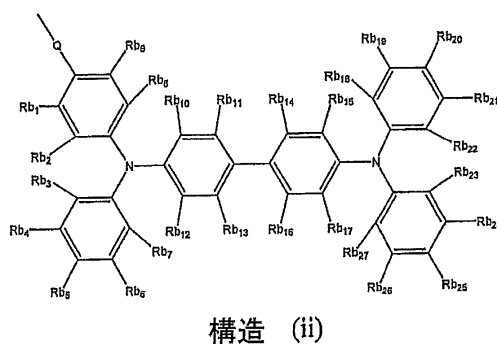


20

式中、Q はヘテロ原子を有する又は有しないアルキレン基を表し、かつ $Ra_1 \sim Ra_8$ はそれぞれ独立して水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択される；

30

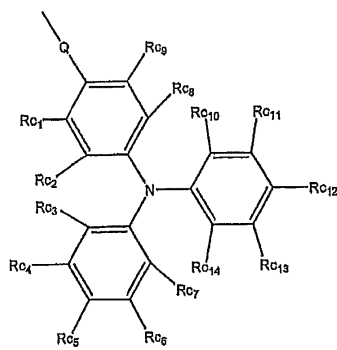
【化 2】



40

式中、Q はヘテロ原子を有する又は有しないアルキレン基を表し、かつ $Rb_1 \sim Rb_{27}$ はそれぞれ独立して水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択される；

【化 3】



構造 (iii)

式中、Qはヘテロ原子を有する又は有しないアルキレン基を表し、かつ $R_{c1} \sim R_{c14}$ はそれぞれ独立して水素原子、最高10までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高10までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高10までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択される。

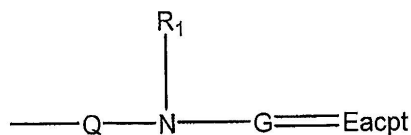
【0038】

非線形光学機能を与える発色団又は基は、そのような能力をもたらす当該技術において知られた任意の基とすることができる。この基をポリマーマトリックスに側鎖として結合させる場合、その基又は該基の前駆体は、重合して組成物のポリマーマトリックスを形成

【0039】

本開示の発色団は以下の構造(0)によって表される：

【化 4】



構造 (0)

式中、Qはヘテロ原子（例えば酸素又は硫黄）を有する又は有しないアルキレン基を表し、そしてQは $(CH_2)_p$ （ここでpは約2～6である）によって表されるアルキレン基であることが好ましい。R₁は水素原子、最高10までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高10までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高10までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択されるものであり、そしてR₁はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、及びヘキシル基から選択されるアルキル基であることが好ましい。Gは 共役結合の架橋を有する基である。Eacptは電子受容体基である。Qは、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、及びヘプチレン基からなる群から選択されることが好ましい。

【0040】

ここで用語「 共役結合の架橋」は、 共役結合によって二つ以上の化学基を結合している分子フラグメントを指す。 共役結合は、原子軌道の重なりによって二つの原子間に形成される 結合及び 結合（ 結合に対してs + p混成原子軌道； 結合に対してp原子軌道）を有する原子間の共有結合を含むものである。

【0041】

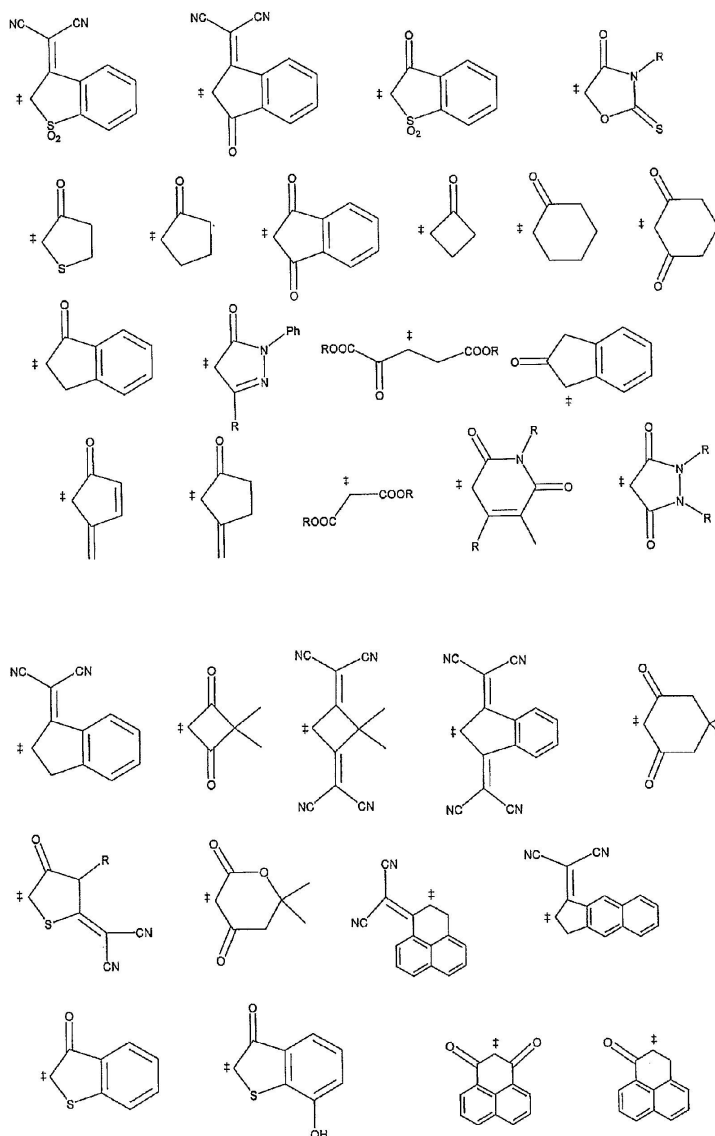
用語「電子受容体」は、 共役架橋に結合することができる高い電子親和性を有する原子からなる基を指す。典型的な受容体を強度が増加していく順に示すと以下の通りである： $C(O)NR^2 < C(O)NHR < C(O)NH_2 < C(O)OR < C(O)OH < C(O)R < C(O)H < CN < S(O)_2R < NO_2$ 、ここでR及びR₂はそれぞれ独立

して水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択される。

【0042】

典型的な電子受容体基として、米国特許第 6267913 号（その内容はこの引用により本明細書に記載されたものとする）に記載された官能基を用いることができる。それらの電子受容体基の少なくとも一部を以下の構造に示す。以下の化学構造において記号「‡」は、他の化学基に結合する原子を特定しており、「‡」がない構造で通常示唆される水素が構造から欠落していることを意味する。

【化 5】



式中、R は水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択される。

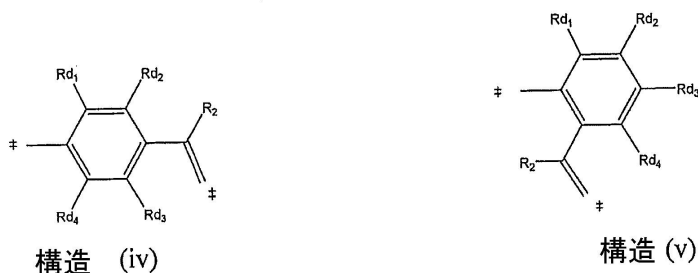
【0043】

好ましい発色団基は、アニリン系基又はデヒドロナフチルアミン基である。

【0044】

非線形光学機能を与える部分は、構造 (0) において G が以下の構造 (i v) 及び (v) からなる群から選択される構造によって表される場合が最も好ましい：

【化 6】

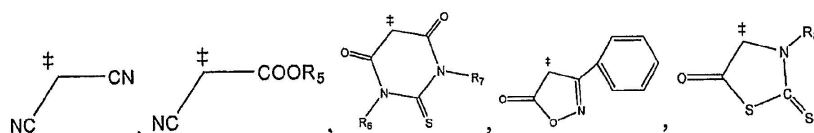


ここで両構造 (iv) 及び (v) において、 $Rd_1 \sim Rd_4$ はそれぞれ独立して水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択され、そして $Rd_1 \sim Rd_4$ はすべて水素であることが好ましい。 R_2 は水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択される。

【0045】

ある実施形態において、構造 (0) 中の *E a c p t* は、以下の構造からなる群から選択される構造によって表される電子受容体基である：

【化 7】



式中、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 はそれぞれ独立して水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択される。

【0046】

一実施形態において、適当な側鎖が結合される材料の主鎖として、例えば限定されることなく、ポリウレタン、エポキシポリマー、ポリスチレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリシロキサン、及びポリアクリレート、を、本開示の材料マトリックスを形成するため用いることができる。

【0047】

好ましい種類の主鎖の単位には、アクリル酸エステル系又はスチレン系のものがある。特に好ましいものはアクリル酸エステル系モノマーであり、より好ましいものはメタクリル酸エステルモノマーである。ポリマー自体に光導電機能を組み込む最初の高分子材料は、アリゾナ大学で開発されたポリビニルカルバゾール材料であった。しかし、それらポリビニルカルバゾールポリマー類は、フォトリフラクティブ装置用のフィルムやその他の形態に成形するため典型的に使用される加熱処理法を施すと、粘着性となる傾向がある。

【0048】

一方、(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー、特にアクリル酸エステル系ポリマーは、より好ましい熱特性及び機械特性を有している。すなわち、それらは、例えば射出成形や押し出し成形による処理中、良好な加工性を示す。このことは特に、ポリマーがラジカル重合によって調製される場合に顕著である。

【0049】

ある実施形態において、フォトリフラクティブポリマー組成物は、少なくとも一種の上記光導電性基又は上記発色団基の一種を組み込むモノマーから合成される。明らかとなり、いくつかの物理的及び化学的特性がさらにポリマーマトリックスにおいて望ましい。

ポリマーは、電荷輸送基と発色団基の両方を組み込むことが好ましく、従ってモノマー単位が共重合体を形成する能力を有することが好ましい。形成される共重合体の重要な物理的特性には、分子量及びガラス転移温度（ T_g ）があるがこれらに限定されるものではない。任意であるが、組成物は、標準的なポリマー加工法（例えば溶媒コーティング、射出成形、及び押し出し成形）によってフィルム、コーティング、及び種々の形状の物に成形できることが有益でありかつ望ましい。

【0050】

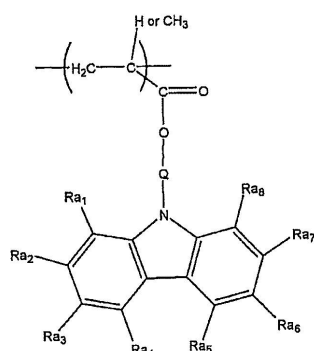
本発明において、ポリマーは、通常約3000～500000、好ましくは約5000～100000の重量平均分子量（ M_w ）を有する。ここで用いる用語「重量平均分子量」は、当該技術において周知のとおり、ポリスチレン標準のGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法により測定した値を意味する。

10

【0051】

ある具体例において、フォトリフラクティブ材料に使用されるポリマー組成物は、電荷輸送機能を与える以下の構造（i）”、（ii）”、及び（iii）”からなる群から選択される繰り返し単位を含むが、これに限定されるものではない：

【化8】



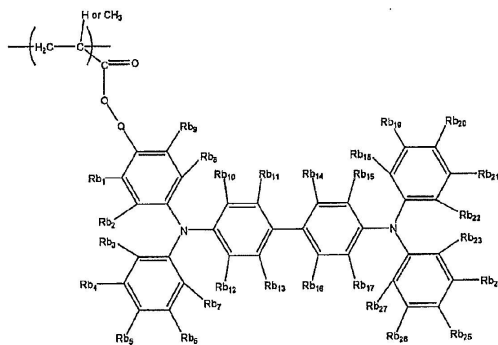
構造 (i)”

20

式中、Qはヘテロ原子を有する又は有しないアルキレン基を表し、かつ $R_{a1} \sim R_{a8}$ はそれぞれ独立して水素原子、最高10までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高10までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高10までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択される；

30

【化9】



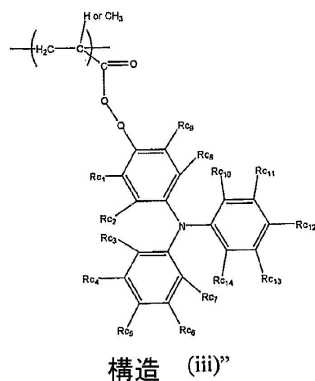
構造 (ii)”

40

式中、Qはヘテロ原子を有する又は有しないアルキレン基を表し、かつ $R_{b1} \sim R_{b27}$ はそれぞれ独立して水素原子、最高10までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高10までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高10までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択される；

50

【化 10】



10

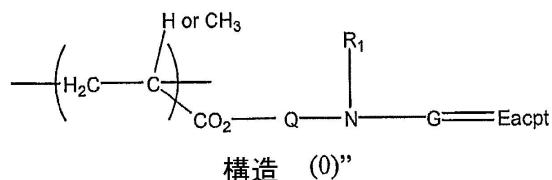
式中、Qはヘテロ原子を有する又は有しないアルキレン基を表し、かつRc₁～Rc₁₄はそれぞれ独立して水素原子、最高10までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高10までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高10までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択される。

【0052】

ある具体例において、フォトリフラクティブ材料に使用されるポリマー組成物は、非線形光学機能を与える構造(0)⁹⁾によって表される繰り返し単位を含むが、これに限定されるものではない：

20

【化 11】



30

式中、Qはヘテロ原子（例えば酸素又は硫黄）を有する又は有しないアルキレン基を表し、そしてQは(CH₂)_p（ここでpは約2～6である）によって表されるアルキレン基であることが好ましい。R₁は水素原子、最高10までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高10までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高10までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択されるものであり、そしてR₁はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、及びヘキシル基から選択されるアルキル基であることが好ましい。Gは共役結合の架橋を有する基である。Eacptは電子受容体基である。Qは、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、及びヘプチレン基からなる群から選択されることが好ましい。G及びEacptは、構造(0)について上述したとおりである。

40

【0053】

フェニルアミン誘導体基を電荷輸送成分として含むモノマーのさらなる具体例には、(メタ)アクリル酸カルバゾリルプロピルモノマー、(メタ)アクリル酸4-(N,N-ジフェニルアミノ)-フェニルプロピル、N-[(メタ)アクロイルオキシプロピルフェニル]-N,N',N'-トリフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン、N-[(メタ)アクロイルオキシプロピルフェニル]-N'-フェニル-N,N'-ジ(4-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン、及びN-[(メタ)アクロイルオキシプロピルフェニル]-N'-フェニル-N,N'-ジ(4-ブトキシフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミンがあるが、これらに限定されるものではない。これらのモノマーは、単独で用いてもよいし、二種以上のモノ

50

マーの混合物として用いてもよい。

【0054】

発色団基を非線形光学成分として含むモノマーのさらなる具体例には、アクリル酸 N - エチル, N - 4 - ジシアノメチリデニル及びアクリル酸 N - エチル, N - 4 - ジシアノメチリデニル - 3, 4, 5, 6, 10 - ペンタヒドロナフチルベンチルがあるが、これらに限定されるものではない。

【0055】

上述したモノマーからポリマーを製造するため、種々の重合法が当該技術において知られている。そのような従来の方法の一つはラジカル重合であり、それは典型的にアゾ系開始剤（例えば AIBN（アゾイソブチルニトリル））を用いて実施される。このラジカル重合において、重合触媒は、重合可能なモノマーの合計 1 モルあたり、通常約 0.01 ~ 5 モル%、好ましくは約 0.1 ~ 1 モル%の量で使用される。

10

【0056】

本開示の一実施形態において、従来のラジカル重合は、溶媒（例えば酢酸エチル、テトラヒドロフラン、酢酸ブチル、トルエン、又はキシレン）の存在下で実施することができる。溶媒の使用量は、重合可能なモノマーの合計重量に対して、通常約 100 ~ 1000 重量%、好ましくは約 1000 ~ 5000 重量%である。

【0057】

別の実施形態において、従来のラジカル重合は、不活性ガスの存在下、溶媒を使用せずに実施される。一実施形態において、不活性ガスは窒素、アルゴン、及びヘリウムのいずれかを含む。重合中のガス圧は約 1 ~ 50 atm、好ましくは約 1 ~ 5 atm の範囲である。

20

【0058】

通常のラジカル重合は、所望の最終分子量及び重合温度に応じて、また重合速度を考慮して、約 50 ~ 100 の温度で行うことが好ましく、約 1 ~ 100 時間持続させることが好ましい。

【0059】

上述した説明及び好ましい設定に基づいてラジカル重合法を行えば、電荷輸送基を有するポリマー、非線形光学基を有するポリマー、及び電荷輸送基と非線形光学基の両方を有するランダム共重合体又はブロック共重合体を調製することができる。これらのポリマーの組み合わせからポリマー系をさらに調製してもよい。さらに、ここに記載される手法に従えば、非常に良好な特性（例えば光導電性、応答時間、及び回折効率）を有するかかる材料を調製することができる。

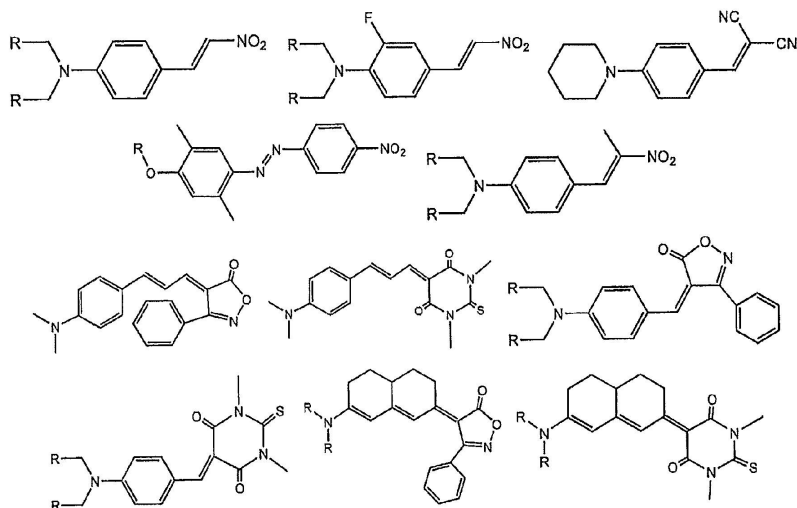
30

【0060】

電荷輸送能のみを与えるモノマーからポリマーを調製する場合、IBM に対する米国特許第 5064264 号（その内容はこの引用により本明細書に記載されたものとする）に記載されるように、非線形光学特性を有する成分をポリマーマトリックスに分散させることにより本発明のフォトリフラクティブ組成物を調製することができる。適当な材料は当該技術において知られており、文献（例えば D. S. Chemla & J. Zyss, "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" (Academic Press, 1987)（その内容はこの引用により本明細書に記載されたものとする））に詳しく記載されている。また Seth R. Marder 他に対する米国特許第 6090332 号（その内容はこの引用により本明細書に記載されたものとする）に記載されるように、熱安定性のフォトリフラクティブ組成物を形成する縮合環架橋の環固定型発色団を用いることもできる。発色団の添加物の典型的な具体例として、以下の化学構造の化合物を用いることができるが、これらに限定されるものではない：

40

【化 1 2】



10

【0061】

選択された一種又は複数種の化合物は、最高で約 80 重量%、好ましくは最高で約 40 重量%の濃度でマトリックス共重合体に混合することができる。

【0062】

一方、非線形光学能のみを与えるモノマーからポリマーを調製する場合、やはり IBM に対する米国特許第 5064264 号に記載されるように、電荷輸送性を有する成分をポリマーマトリックスに混合することによりフォトリラクティブ組成物を調製することができる。好ましい電荷輸送化合物は、良好な正孔輸送化合物（例えば N - アルキルカルバゾール又はトリフェニルアミン誘導体）である。

20

【0063】

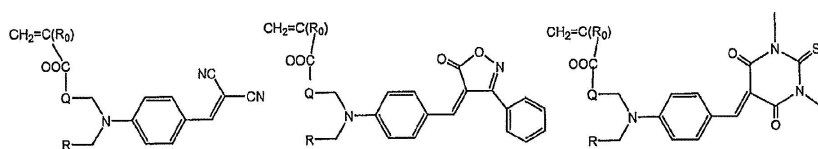
電荷輸送能を有する個々の分子からなる物質の分散物の形態で電荷輸送成分を加えることの代わりに又はそれに加えて、電荷輸送能と非線形光学能を有するそれぞれのポリマーからポリマーブレンドを調製してもよい。電荷輸送ポリマーには、すでに上で述べたポリマー（例えばフェニル - アミン誘導体側鎖を含むもの）を用いることができる。電荷輸送基のみを含むポリマーは従来の方法によって調製することが比較的簡単であるため、電荷輸送ポリマーをラジカル重合又は他の都合の良い方法によって調製してもよい。

30

【0064】

非線形光学部を含む共重合体を調製するため、非線形光学能を有する側鎖基を持つモノマーを用いてもよい。用いることができるモノマーの具体例には、以下の化学構造を含むものがあるが、これらに限定されるものではない：

【化 1 3】



40

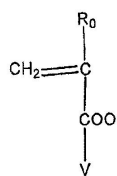
式中、Q はヘテロ原子（例えば酸素又は硫黄）を有する又は有しないアルキレン基を表し、そして Q は (CH₂)_p（ここで p は約 2 ~ 6 である）によって表されるアルキレン基であることが好ましく、R₀ は水素原子又はメチル基である。R は最高 10 までの炭素を有する直鎖又は分岐鎖アルキル基である。R はメチル基、エチル基、又はプロピル基から選択されるアルキル基であることが好ましい。

【0065】

50

共重合体を調製する新規な方法も見出された。該方法は、非線形光学能のための前駆官能基を含む前駆モノマーを使用することを含む。典型的にそのような前駆体は、以下の一般構造(1)によって表される：

【化14】

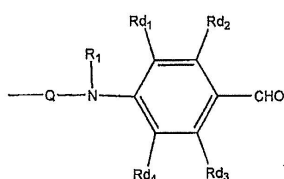


構造 (1)

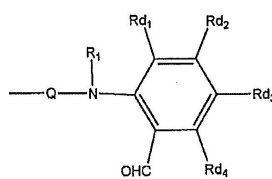
10

式中、 R_0 は水素原子又はメチル基であり、かつ V は以下の構造(vi)及び(vii)からなる群から選択される：

【化15】



構造 (vi)



構造 (vii)

20

ここで両構造(vi)及び(vii)において、 Q はヘテロ原子(例えば酸素又は硫黄)を有する又は有しないアルキレン基を表し、そして Q は $(CH_2)_p$ (ここで p は約 2 ~ 6 である) によって表されるアルキレン基であることが好ましい。 $Rd_1 \sim Rd_4$ はそれぞれ独立して水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択され、そして $Rd_1 \sim Rd_4$ は水素であることが好ましい。また式中、 R_1 は最高 10 までの炭素を有する直鎖又は分岐鎖アルキル基を表し、そして R_1 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基から選択されるアルキル基であることが好ましい。

30

【0066】

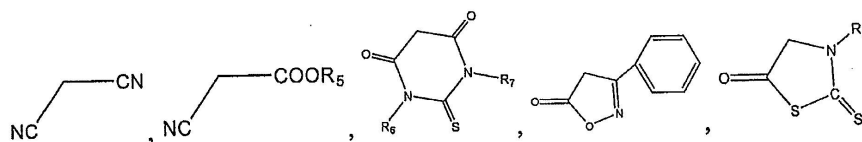
共重合体を調製するため、上述した種類からそれぞれ選択することができる非線形光学モノマーと電荷輸送モノマーの両方を用いてもよい。この場合、ラジカル重合を行う方法は、上記と同じ重合方法及び操作条件を、上記と同じ好ましい設定とともに用いることを含む。

【0067】

40

前駆共重合体を形成した後、縮合反応によってそれを非線形光学基及び非線形光学能を有する対応の共重合体に変換することができる。典型的に、縮合試薬は、以下からなる群から選択することができる：

【化 16】



式中、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 はそれぞれ独立して水素原子、最高10までの炭素有する直鎖アルキル基、最高10までの炭素有する分岐鎖アルキル基、及び最高10までの炭素有する芳香族基からなる群から選択される。

10

【0068】

縮合反応は、ピリジン誘導体触媒の存在下、室温で約1～100時間行うことができる。溶媒（例えば酢酸ブチル、クロロホルム、ジクロロメチレン、トルエン、又はキシレン）を使用することができる。任意に、反応は、触媒なしで、約30以上の溶媒還流温度で約1～100時間行ってもよい。

【0069】

非線形光学能のため前駆体基を含むモノマーを使用し、そして重合の後にその基を変換した場合、非線形光学基を含むモノマーを使用した場合よりも、多分散性がより低いポリマー産物が得られやすいことが見出された。従って、これは、フォトリフラクティブ組成物を形成するための好ましい方法の一つである。

20

【0070】

電荷輸送能を有する第1の部分を含む繰り返し単位、非線形光学能を有する第2の部分を含む繰り返し単位、そして任意に可塑化能力を有する第3の部分を含む繰り返し単位を備える共重合体に対して、モノマー単位の比率は限定されるものではない。しかし、典型的な具体例として、電荷輸送能を有する（メタ）アクリル系モノマー100重量部に対し、非線形光学能を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーの比率は、約1～200重量部、好ましくは約10～100重量部の範囲である。この比率が約1重量部未満の場合、共重合体自体の電荷輸送能が弱くなり、応答時間が遅くなりすぎて良好なフォトリフラクティブ特性が得られなくなる傾向がみられる。しかし、そのような場合でも、上述した非線形光学能を有する低分子量成分を加えることによってフォトリフラクティブ特性を高めることができる。一方、この比率が約200重量部を超える場合、共重合体自体の非線形光学能が弱くなり、回折効率が低くなりすぎて良好なフォトリフラクティブ特性が得られなくなる傾向がみられる。しかし、そのような場合でも、上述した電荷輸送能を有する低分子量成分を加えることによってフォトリフラクティブ特性を高めることができる。

30

【0071】

任意に、この節で先に述べた所望の物理的特性を得るためあるいは向上させるため、ポリマーマトリックスにその他の成分を加えてもよい。一般に、良好なフォトリフラクティブ能力のため、電荷発生剤として働く光増感剤を加えることが好ましい。幅広い選択肢の光増感剤が当該技術において知られている。使用できる光増感剤の典型的な具体例には、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンジシアノマロネート（TNFDM）、ジニトロ-フルオレノン、モノニトロ-フルオレノン、及びC60があるが、これらに限定されるものではない。必要な光増感剤の量は通常約3重量%未満である。

40

【0072】

フォトリフラクティブ組成物を構成するため、可塑剤の特性を有する一種以上の成分とともに、組成物をポリマーマトリックスに混合することもできる。市販の任意の可塑剤化合物、例えばフタル酸誘導体、あるいは、低分子量の正孔輸送化合物（例えばN-アルキルカルバゾール又はトリフェニルアミン誘導体、又はアセチルカルバゾール又はトリフェニルアミン誘導体）を用いることができる。以下の構造4、5、又は6に示す電子受容体基を含むN-アルキルカルバゾール又はトリフェニルアミン誘導体は、フォトリフラクテ

50

ィブ組成物をより安定にするのに有用である。というのも、そのような可塑剤は、一化合物中に N - アルキルカルバゾール部分又はトリフェニルアミン部分と非線形光学部分の両方を含むからである。

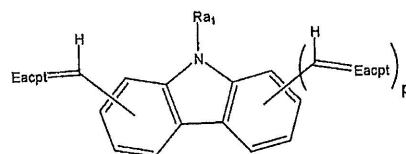
【 0 0 7 3 】

可塑剤の具体例には、エチルカルバゾール、4 - (N , N - ジフェニルアミノ) - フェニルプロピルアセテート、4 - (N , N - ジフェニルアミノ) - フェニルメチルオキシアセテート、N - (アセトキシプロピルフェニル) - N , N ' , N ' - トリフェニル - (1 , 1 ' - ビフェニル) - 4 , 4 ' - ジアミン、N - (アセトキシプロピルフェニル) - N ' - フェニル - N , N ' - ジ (4 - メチルフェニル) - (1 , 1 ' - ビフェニル) - 4 , 4 ' - ジアミン、及び N - (アセトキシプロピルフェニル) - N ' - フェニル - N , N ' - ジ (4 - ブトキシフェニル) - (1 , 1 ' - ビフェニル) - 4 , 4 ' - ジアミンがあるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上のモノマーの混合物として用いてもよい。また、未重合のモノマーは、低分子量の正孔輸送化合物（例えば 4 - (N , N - ジフェニルアミノ) - フェニルプロピル (メタ) アクリレート、N - [(メタ) アクロイルオキシプロピルフェニル] - N , N ' , N ' - トリフェニル - (1 , 1 ' - ビフェニル) - 4 , 4 ' - ジアミン、N - [(メタ) アクロイルオキシプロピルフェニル] - N ' - フェニル - N , N ' - ジ (4 - メチルフェニル) - (1 , 1 ' - ビフェニル) - 4 , 4 ' - ジアミン、及び N - [(メタ) アクロイルオキシプロピルフェニル] - N ' - フェニル - N , N ' - ジ (4 - ブトキシフェニル) - (1 , 1 ' - ビフェニル) - 4 , 4 ' - ジアミン) であってもよい。これらのモノマーは、単独

【 0 0 7 4 】

別の種類の可塑剤として、以下の構造 4、5、又は 6 に示されるような、電子受容体基を含む N - アルキルカルバゾール又はトリフェニルアミン誘導体を好ましく使用することができる：

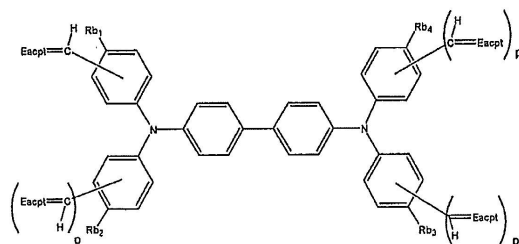
【 化 1 7 】



構造 4

式中、R a₁ はそれぞれ独立して水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択されるものであり、p は 0 又は 1 である；

【 化 1 8 】

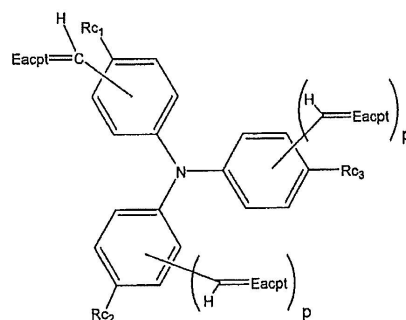


構造 5

式中、R b₁ ~ R b₄ はそれぞれ独立して水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖ア

ルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択されるものであり、p は 0 又は 1 である；

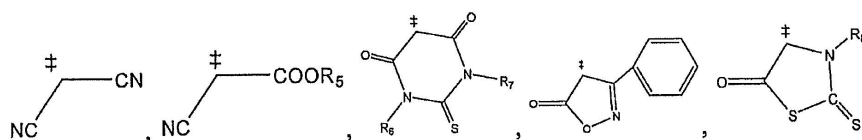
【化 19】



構造 6

式中、 $R_{c1} \sim R_{c3}$ はそれぞれ独立して水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択されるものであり、p は 0 又は 1 であり、Eacpt は電子受容体基であって以下の構造からなる群から選択される構造によって表されるものである；

【化 20】



式中、 R_5 、 R_6 、 R_7 、及び R_8 はそれぞれ独立して水素原子、最高 10 までの炭素を有する直鎖アルキル基、最高 10 までの炭素を有する分岐鎖アルキル基、及び最高 10 までの炭素を有する芳香族基からなる群から選択される。

【0075】

本発明の好ましい実施形態によれば、従来の方法に従って調製された類似のポリマーよりも比較的低い Tg のポリマーが得られる。本発明者らは、このことにより、可塑剤への依存度がより低くなるという利点をもたらされることを明らかにした。もともと適度な Tg の共重合体を選ぶことにより、そして平均 Tg を下げるのに寄与する方法を使用することによって、組成物に必要な可塑剤の量を好ましくは約 30% 又は 25% 以下に制限することができ、より好ましくは、より低く、例えば約 20% 以下に制限することができる。

【実施例】

【0076】

上に開示した系及び方法を用いて製造したフォトリフラクティブ装置は、類似のしかし緩衝材のない装置に比べ、約半分のバイアス電圧を用いて 3 ~ 4 倍のシグナル効率の増加をもたらすことができ、そのためより長い装置寿命が得られることが見出された。

【0077】

これらの利点を以下の実施例によってさらに説明するが、実施例は本開示の実施形態を例示することを目的とするものであって、いかなる場合も、技術範囲や根底にある原理を限定することを目的とするものではない。

【0078】

(a) 電荷輸送基を含むモノマー (TPD アクリレートモノマー)

トリフェニルジアミン系のもの (N - [アクロイルオキシプロピルフェニル] - N, N', N' - トリフェニル - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン) (TPD ア

10

20

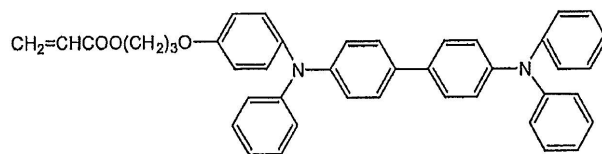
30

40

50

クリレート)を富士化学(日本)より購入した。このTPDアクリル酸エステル系モノマーは以下の構造を有する:

【化21】



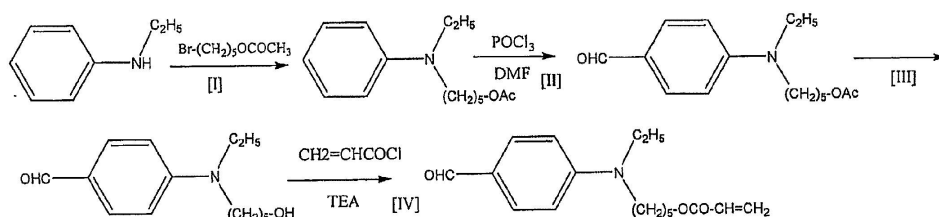
10

【0079】

(b) 非線形光学基を含むモノマー

非線形光学前駆体モノマー5-[N-エチル-N-4-ホルミルフェニル]アミノ-ペンチルアクリレートを以下の合成スキームに従って合成した:

【化22】



20

【0080】

工程 I

酢酸ブロモペンチル(約5 mL又は30 mmol)及びトルエン(約25 mL)に、トリエチルアミン(約4.2 mL又は30 mmol)及びN-エチルアニリン(約4 mL又は30 mmol)をほぼ室温において加えた。この溶液を一晩約120℃に加熱した。冷却後、反応混合物をロータリーエバポレーターにかけた。残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/アセトン=約9/1)により精製した。油状のアミン化合物を得た(収量:約6.0 g(80%))。

30

【0081】

工程 II

無水DMF(約6 mL又は77.5 mmol)を氷浴にて冷却した。次いでPOCl₃(約2.3 mL又は24.5 mmol)を約25 mLのフラスコに滴下し、そして混合物を室温に戻した。アミン化合物(約5.8 g又は23.3 mmol)をゴムセプタムを介してシリンジによりジクロロエタンとともに加えた。約30分間撹拌した後、この反応混合物を約90℃に加熱し、そして反応を一晩アルゴン雰囲気下で進行させた。

【0082】

40

翌日、反応混合物を冷却し、食塩水中に注ぎ、エーテルで抽出した。エーテル層を炭酸カリウム溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去した後、溶媒を除去し、そして残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=約3/1)により精製した。アルデヒド化合物を得た(収量:約4.2 g(65%))。

【0083】

工程 III

アルデヒド化合物(約3.92 g又は14.1 mmol)をメタノール(約20 mL)で溶解した。この混合物に炭酸カリウム(約400 mg)及び水(約1 mL)を室温において加え、そして溶液を一晩撹拌した。翌日、溶液を食塩水中に注ぎ、エーテルで抽出し

50

た。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去した後、溶媒を除去し、そして残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／アセトン＝約１／１）により精製した。アルデヒドアルコール化合物を得た（収量：約３．２ｇ（９６％））。

【００８４】

工程Ⅳ

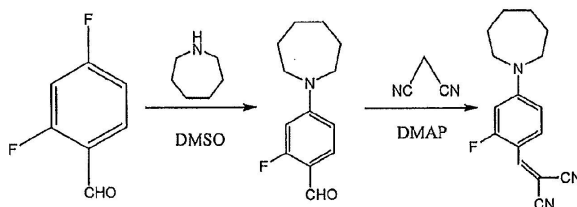
アルデヒドアルコール（約５．８ｇ又は２４．７ｍｍｏｌ）を無水ＴＨＦ（約６０ｍＬ）で溶解した。この混合物にトリエチルアミン（約３．８ｍＬ又は２７．１ｍｍｏｌ）を加え、そして溶液を氷浴で冷却した。アクリロリクロリド（約２．１ｍＬ又は２６．５ｍｍｏｌ）を加え、そして溶液を約０℃で約２０分間保持した。その後、溶液を室温にまで温め、そして室温で約１時間撹拌した。その時点で、ＴＬＣによりアルコール化合物のほぼすべてが消失したことを確認した。溶液を食塩水中に注ぎ、エーテルで抽出した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去した後、溶媒を除去し、そして残渣のアクリレート化合物をシリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／アセトン＝約１／１）により精製した。化合物の収量は約５．３８ｇ（７６％）であり、化合物の純度は約９９％であった（ＧＣにより）。

【００８５】

（ｃ）非線形光学発色団 ７ - F D C S T の合成

非線形光学前駆体 ７ - F D C S T（７員環ジシアノスチレン，４ - ホモピペリジノ - ２ - フルオロベンジリデンマロノニトリル）を以下の二工程合成スキームに従って合成した：

【化２３】



【００８６】

２，４ - ジフルオロベンズアルデヒド（約２５ｇ又は１７６ｍｍｏｌ）、ホモピペリジン（約１７．４ｇ又は１７６ｍｍｏｌ）、炭酸リチウム（約６５ｇ又は８８０ｍｍｏｌ）、及びＤＭＳＯ（約６２５ｍＬ）の混合物を約５０℃で約１６時間撹拌した。水（約５０ｍＬ）をこの反応混合物に加えた。生成物をエーテル（約１００ｍＬ）で抽出した。エーテルを除去した後、粗生成物を、ヘキサン - 酢酸エチル（約９：１）を溶離液として用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して粗中間体を得た（約２２．６ｇ）。４ - (ジメチルアミノ)ピリジン（約２３０ｍｇ）を、４ - ホモピペリジノ - ２ - フルオロベンズアルデヒド（約２２．６ｇ又は１０２ｍｍｏｌ）とマロノニトリル（約１０．１ｇ又は１５３ｍｍｏｌ）のメタノール（約３２３ｍＬ）溶液に加えた。反応混合物を室温で保持し、そして生成物をろ過によって集め、エタノールからの再結晶により精製した。収量（約１８．１ｇ、３８％）。

【００８７】

（ｄ）マトリックスポリマー

製造例１ - AIBNラジカル開始重合による共重合体の調製（ＴＰＤアクリレート／発色団型 １０：１）

電荷輸送モノマー N - [(メタ)アクロイルオキシプロピルフェニル] - N', N' - トリフェニル - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン（ＴＰＤアクリレート）（約４３．３４ｇ）と、上述したとおり調製した非線形光学前駆体モノマー ５ - [N - エチル - N - 4 - ホルミルフェニル]アミノ - ペンチルアクリレート（約４．３５ｇ）を三口フラスコに入れた。トルエン（約４００ｍＬ）を加えて、アルゴンガスで約１時

間パージした後、アゾイソブチルニトリル（約 118 mg）をこの溶液に加えた。アルゴンガスによるパージを続けながら、次に溶液を約 65℃ に加熱した。

【0088】

約 18 時間の重合の後、ポリマー溶液をトルエンで希釈した。溶液から沈澱させたポリマーをメタノールに添加し、次いで得られたポリマー沈殿物を集め、ジエチルエーテル及びメタノールで洗浄した。白色のポリマー粉末を集めて乾燥した。ポリマーの収率は約 66% であった。

【0089】

重量平均分子量及び数平均分子量を、ポリスチレン標品を用いてゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した。その結果 M_n = 約 10600、 M_w = 約 17100 であり、約 1.61 の多分散度が得られた。

10

【0090】

非線形光学能を有するポリマーを形成するため、沈澱させた前駆体ポリマー（約 5.0 g）をクロロホルム（約 24 mL）で溶解した。この溶液に、ジシアノマロネート（約 1.0 g）及びジメチルアミノピリジン（約 40 mg）を加え、そして反応を一晩約 40℃ で進行させた。上記と同様、不純物のろ過によりポリマーを溶液から回収し、次いでメタノールでの沈澱、洗浄、及び乾燥を行った。

【0091】

(e) ポリマー層で修飾した ITO ガラスの製造

約 2 g のポリマー（APC、PMMA、ゾル-ゲル、又はポリイミド）粉末を約 20 mL のジクロロメタンに溶解した。溶液を周囲条件下で一晩攪拌してほぼすべての溶解を確実にした。次いで溶液を約 0.2 μ m の PTFE フィルターでろ過し、そして ITO ガラス基板にスピンコーティングした。次いでフィルムを約 80℃ で約 60 秒間プリベークし、その後、約 80℃ で一晩真空焼成した。得られたポリマー層の厚みの範囲は、最初のスピンコーティング速度及びポリマー濃度並びにコーティング法に応じて、0.5 ~ 50 μ m であった。

20

【0092】

実施例 1 - フォトリフラクティブ装置の調製

二つの ITO 被覆ガラス電極、二つのポリマー層、及びフォトリフラクティブ層を備えるフォトリフラクティブ組成物の試験サンプルを調製した。フォトリフラクティブ組成物の成分はほぼ以下のとおりであった：

30

- | | |
|---------------------------|----------|
| (i) マトリックスポリマー（製造例 1 に記載） | 50.0 重量% |
| (ii) 7 F D C S T の調製した発色団 | 30.0 重量% |
| (iii) エチルカルバゾール可塑剤 | 20.0 重量% |

【0093】

フォトリフラクティブ組成物を調製するため、上記成分をトルエンで溶解し、そして一晩室温で攪拌した。ロータリーエバポレーター及び真空ポンプにより溶媒を除去した後、残渣をかき取り、集めた。

【0094】

この粉末残渣の混合物（フォトリフラクティブ層の形成に使用）をスライドガラス上に置いて約 125℃ で熔融し、約 200 ~ 300 μ m 厚のフィルム又はプリケーキを形成した。第 1 の電極層と第 2 の電極層は、フォトリフラクティブ材料の両側の近傍に配置され、第 1 のポリマー層は第 1 の電極層とフォトリフラクティブ材料との間に配置され、第 2 のポリマー層は第 2 の電極層とフォトリフラクティブ材料との間に配置されている。実施例 1 において使用した各ポリマー層は APC（非晶質ポリカーボネート）ポリマーであり、APC はジクロロメタンで溶解して約 5% の溶液にした。このポリマー溶液を ITO 被覆ガラスプレート（例えば電極層）の上面にスピンコーティング装置を用いてコーティングし、オーブンで乾燥（80℃、10 分間）して、約 2 μ m 厚の APC 層を各電極層上に設けた。APC ポリマーは、各層において酸化インジウムスズを覆った。

40

【0095】

50

次いで、プリケークのフォトリフラクティブ層を、少量、スライドガラスから取り、約 $104\text{ }\mu\text{m}$ のスペーサーで隔てた二枚の APC 被覆酸化インジウムスズ (ITO) ガラスプレートの間に挟み、個々のサンプルを形成した。こうして、フォトリフラクティブ材料はその両側に二つのポリマー (APC) 層を有するとともに、それらポリマー層の両側に二つの電極層が設けられた。ポリカーボネート層のそれぞれは約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有し、従って、フォトリフラクティブ装置におけるポリマーの総厚みは約 $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。フォトリフラクティブ組成物層の厚みは約 $104\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0096】

測定法

回折効率は、二つの s 偏光書き込みビームと一つの p 偏光プローブビームを用いる約 532 nm の四波混合試験により、印加電場の関数として測定した。二つの書き込みビームの二等分線とサンプル法線との角度は約 60° であり、そして書き込みビーム間の角度を調整して材料中に約 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ の格子間隔をもたらし (約 20°)。それらの書き込みビームは、約 $0.45\text{ mW}/\text{cm}^2$ のほぼ等しい光強度を有し、反射損失の補正後、ポリマーに対して約 1.5 mW の総光強度をもたらし。ビームは約 $500\text{ }\mu\text{m}$ のスポットサイズにコリメートした。プローブの光強度は約 $100\text{ }\mu\text{W}$ であった。

【0097】

回折効率ピークのバイアスの測定は以下のように行った：フォトリフラクティブサンプルに印加した電界 ($\text{V}/\mu\text{m}$) は約 $0\text{ V}/\mu\text{m}$ から約 $100\text{ V}/\mu\text{m}$ までの全域にわたり所定の時間 (典型的に約 30 秒) で変化させた。そしてこの時間の間、二つの書き込みビームとプローブビームをサンプルに照射した。次いで回折されたビームを記録した。以下の理論に従った、

【数 1】

$$\eta \sim \sin^2 \left(k \frac{E_o E_o^G}{\sqrt{1 + (E_o^G/E_q)^2}} \right)$$

式中、 E_o^G は格子波数ベクトルの方向における E_o の成分であり、 E_q はトラップ制限飽和空間電荷電界である。回折効率は、ある印加バイアスにおいて最大ピーク値を示すようになる。従ってピーク回折効率のバイアスは、装置の性能を判定するのに非常に有用なパラメーターである。

【0098】

所定の条件下における材料の比誘電率は、材料が静電線束を集束させる程度を示す尺度である。それは、ある電位が付与されるとき真空の誘電率に対する蓄積電気エネルギー量の比である。それは「relative permittivity (比誘電率)」とも呼ばれる。

【0099】

誘電率は、 ϵ_r あるいは時に K として表される。それは以下のように定義される：

【数 2】

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0}$$

式中、 ϵ_s は材料の静的誘電率であり、 ϵ_0 は真空の誘電率である。真空の誘電率は、電界強度 E と電束密度 D との関係を示すマクスウェルの式から誘導される。真空 (自由空間

10

20

30

40

50

）において誘電率は ϵ_0 によって与えられ、従って誘電率は 1 である。

【0100】

比誘電率 ϵ_r は、静電界に対して以下のように測定することができる：まず、電極間に真空を用いてテストキャパシタの静電容量 C_0 を測定する。次いで、同じキャパシタ及び電極間距離を用い、電極間に誘電体を入れた静電容量 C_x を測定する。比誘電率は以下のように算出することができる：

【数3】

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_0}$$

10

【0101】

時間とともに変化する電磁場に対して、材料の誘電率は、周波数依存となり、一般に「permittivity」と呼ばれる。

【0102】

回折格子持続性

回折格子持続性は、最初に、シグナルが定常状態に達するまでフォトリフラクティブ装置にフォトリフラクティブ回折格子を書き込むことによって測定した。その後、二つの書き込みビームを遮断し、次の三つの方法の一つにおいて残存する回折格子をモニターした：(a) バイアス電圧の印加をオンとし、絶えず読み取りビームをオンとする；(b) バイアス電圧の印加をオンとし、周期的に読み取りビームを開放する；又は(c) バイアス電圧の印加をオフにして周期的に読み取りビームを開放し、読み取りビームを開放すると同時にバイアス電圧の印加をオンとする。ホログラフィーデータ記憶（例えば更新可能な3Dホログラフィーディスプレイ）を含むいくつかの用途は、より良好な性能のため長い回折格子持続性を必要とする。ここに記載する一つ以上のポリマー層を含むフォトリフラクティブ装置は、長い回折格子持続性と向上した性能とをもたらす。

20

【0103】

実施例2

ポリマー層をPMMA（ポリメタクリル酸メチル）から形成した以外は実施例1と同様にしてフォトリフラクティブ装置を得た。回折格子持続性は(a) バイアスの印加をオンとし、絶えず読み取りビームをオンとする方法により測定している。

30

【0104】

実施例3

ポリマー層をポリイミドから形成した以外は実施例1と同様にしてフォトリフラクティブ装置を得た。回折格子持続性は(a) バイアスの印加をオンとし、絶えず読み取りビームをオンとする方法により測定している。

【0105】

実施例4

各ポリマー層の厚みを約 $10\ \mu\text{m}$ とし、従ってポリマー層の総厚みを約 $20\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例1と同様にしてフォトリフラクティブ装置を得た。回折格子持続性は(a) バイアスの印加をオンとし、絶えず読み取りビームをオンとする方法により測定している。

40

【0106】

実施例5

各ポリマー層の厚みを約 $20\ \mu\text{m}$ とし、従ってポリマー層の総厚みを約 $40\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例1と同様にしてフォトリフラクティブ装置を得た。回折格子持続性は(a) バイアスの印加をオンとし、絶えず読み取りビームをオンとする方法により測定している。

【0107】

50

実施例 6

実施例 5 と同様にしてフォトリフラクティブ装置を得た。回折格子持続性は (b) バイアスの印加をオンとし、周期的に読み取りビームを開放する方法により測定している。

【 0 1 0 8 】

実施例 7

実施例 5 と同様にしてフォトリフラクティブ装置を得た。回折格子持続性は (c) バイアスの印加をオフとし、周期的に読み取りビームを開放すると同時にバイアスの印加をオンとする方法によって測定している。

【 0 1 0 9 】

比較例 1

いずれのポリマー層もなしで、従って裸の I T O ガラスを含む二つの電極にフォトリフラクティブ組成物が隣接するよう組立を行った以外は実施例 1 と同様にしてフォトリフラクティブ装置を得た。

【 0 1 1 0 】

各装置の性能を以下のとおり表 1 にまとめて示す。

【表 1】

ーポリマー層の関数としてのフォトリフラクティブ装置の性能

実施例	マトリックスポリマー	F D C S T	E C Z	I T O とフォトリフラクティブ組成物との間のポリマー層	ポリマー層におけるポリマーの比誘電率	ピーク回折効率のバイアス ($V/\mu m$)
1	5 0	3 0	2 0	2 μm A P C	3 . 2	4 0
2	5 0	3 0	2 0	2 μm P M M A	3 . 3	4 5
3	5 0	3 0	2 0	2 μm ポリイミド	3 . 4	4 7
4	5 0	3 0	2 0	1 0 μm A P C	3 . 2	4 0
5	5 0	3 0	2 0	2 0 μm A P C	3 . 2	5 0
比較例 1	5 0	3 0	2 0	n / a	n / a	8 0

【 0 1 1 1 】

比較例のデータ (先行技術において説明) から明らかなとおり、532 nm のレーザー光に対してピーク回折効率のバイアスは、ポリマー層を組み込んでいない装置の約 80 V / μm から、ポリマー層を使用することにより約 40 V / μm ~ 50 V / μm に低減することができる。さらに、検討したポリマーの中で、A P C を含むポリマー層がピーク回折効率のバイアスを最も大きく減少させることも分かる。

【表 2】

：フォトリフラクティブ装置の回折格子持続性

実施例	各ポリマー層の厚み	ポリマー層の総厚み	回折格子持続の測定法	回折格子持続性（回折格子の低下が初期値の $1/e$ になる時間）
1	2 μm APC	4 μm	(a) バイアスの印加オン、絶えず読み取りビームオン	10 秒
2	2 μm PMMA	4 μm	(a) バイアスの印加オン、絶えず読み取りビームオン	11 秒
3	2 μm ポリイミド	4 μm	(a) バイアスの印加オン、絶えず読み取りビームオン	9 秒
4	10 μm APC	20 μm	(a) バイアスの印加オン、絶えず読み取りビームオン	300 秒
5	20 μm APC	40 μm	(a) バイアスの印加オン、絶えず読み取りビームオン	40 分
6	20 μm APC	40 μm	(b) バイアスの印加オン、周期的に読み取りビーム開放	85 分
7	20 μm APC	40 μm	(c) バイアスの印加オフ、周期的に読み取りビーム開放と同時にバイアスの印加オン	60 時間保存後 90 % 回折格子残存
比較例 1	n / a	n / a	(a) バイアスの印加オン、絶えず読み取りビームオン	250 ms
比較例 1	n / a	n / a	(c) バイアスの印加オフ、周期的に読み取りビーム開放と同時にバイアスの印加オン	< 1 s

10

【0112】

20

表 2 に示すとおり、フォトリフラクティブ装置に一つ以上のポリマー層を使用することによって回折格子持続性は大幅に向上している。実施例 7 では、60 時間の保存後、回折格子の 90 % が残存した。一方、ポリマー層を組み込んでいないフォトリフラクティブ装置では、回折格子持続性は 1 秒に満たない。

【0113】

以上の記載により本発明の新規な基本的特徴を示し、説明し、指摘してきたが、当然のことながら、例示した装置の細部の形態において、さらには、その使用において、種々の省略、置換、及び変更が、本開示の技術的範囲を逸脱することなく当業者に可能である。従って、本開示の技術的範囲は、上記記載に限定されるものではなく、添付の請求の範囲に基づいて規定すべきである。ここで参照したすべての特許、特許公報、及びその他の文献は、その引用により、その内容がそっくり本明細書に記載されたものとする。

30

【図 1 B】

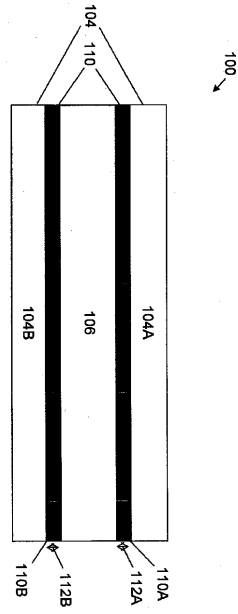


FIG. 1B

【図 2 B】

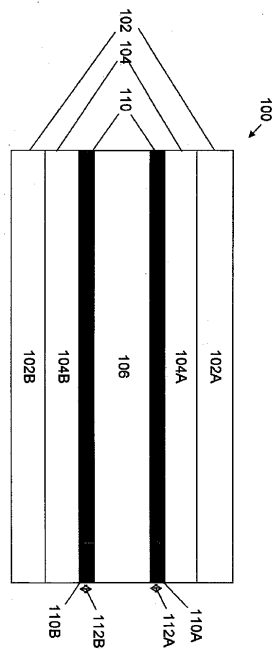


FIG. 2B

【図 1 A】

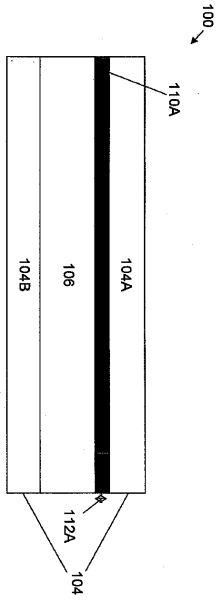


FIG. 1A

【図 2 A】

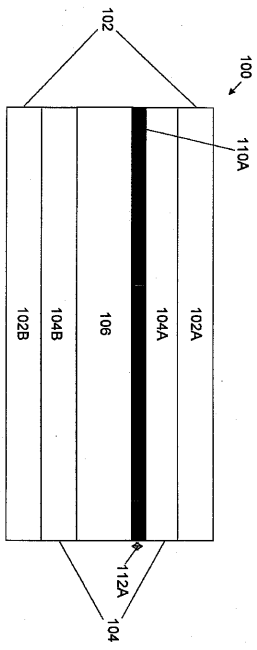


FIG. 2A

フロントページの続き

- (72)発明者 山本 道治
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92009、カールズバッド、7820 カル ロマス
- (72)発明者 ワン、ペン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92128、サン ディエゴ、アパートメント 527、1
5805 アベニダ ベヌースト
- (72)発明者 ペイガムバリアン、ナッサー
アメリカ合衆国 アリゾナ州 85750、トゥーソン、5507 エヌ.パセオ ベントソ
- (72)発明者 リン、ウェイピン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92009、カールズバッド、7824 カル ロマス

審査官 林 祥恵

- (56)参考文献 特開平11-038457(JP,A)
H. Ono, et al., "Orientational holographic grating observed in liquid crystals sandwiched with photoconductive polymer films", Applied Physics Letters, 1997年 9月 1日, Vol.71. No.9, p.1162-1164
J. Mun, et al., "Transport and trapping of photocharges in liquid crystals placed between photoconductive polymer layers", Applied Physics Letters, 2001年 9月24日, Vol.79, No.13, 1933-1935
M. Kaczmarek, et al., "The role of surface charge field in two-beam coupling in liquid crystal cells with photoconducting polymer layers", Journal of Applied Physics, 2004年 9月 1日, Vol.96, No.5, p.2616-2623
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/00 - 1/125
G02F 1/355
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)